

平成30年度 応用物理学会
多元系化合物・太陽電池研究会
年末講演会論文集

2019年1月15日

平成30年度 応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会

2018年11月30日（金）～ 12月1日（土）

開催場所：東京理科大学 神楽坂キャンパス

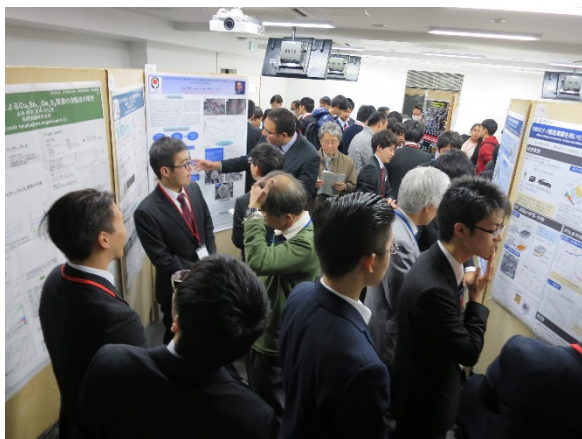
プログラム

11月30日（金）

- 13:30 - 研究会委員長挨拶：和田隆博（龍谷大学）
- 13:40 - 招待講演 内富直隆（長岡技術科学大学）
O01-「多元系強磁性半導体薄膜の現状と展開」
- 14:20 - 招待講演 工藤昭彦（東京理科大学）
O02-「金属酸化物および硫化物光触媒を用いた
水分分解および二酸化炭素還元 ー人工光合成を目指してー」
- 15:00 - 休憩
- 15:20 - 一般講演 O03-O05
- 16:30 - ポスターセッション P01-P25
- 18:00 - 意見交換会

12月1日（土）

- 9:30 - 招待講演 植田譲（東京理科大学）
O06-「太陽光発電の主力電源化に向けたシステム技術開発と系統連系」
- 10:10 - 一般講演 O07-O11
- 11:45 - 閉会の辞



2018年度 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会 プログラム

口頭発表:11/30(金)

番号		発表時間	所属	氏名	発表タイトル
O-1	招待	13:40 - 14:20	長岡技術科学大学	内富直隆	多元系強磁性半導体薄膜の現状と展開
O-2	招待	14:20 - 15:00	東京理科大学	工藤昭彦	金属酸化物および硫化物光触媒を用いた水分解および二酸化炭素還元 ー人工光合成を目指してー
O-3		15:20 - 15:40	木更津工業高等専門学校	岡本 保	過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発
O-4		15:40 - 16:00	千葉工業大学	安井 祐人	放射線検出器用TlBr結晶における低エネルギー領域の発光
O-5		16:00 - 16:20	千葉大学	石川真人	第一原理計算 を用いたTlInS ₂ のドーピングによる電子状態解析

口頭発表:12/1(土)

O-6	招待	9:30 - 10:10	東京理科大学	植田 譲	太陽光発電の主力電源化に向けたシステム技術開発と系統連系
O-7		10:10 - 10:30	防衛大学校	中山 勇輝	硝酸鉄(Ⅲ)を添加した硫酸によるCZTS薄膜の表面処理
O-8		10:30 - 10:50	東京理科大学	Tzu-Ying Lin	Cesium-induced Surface Modification on Cu(In,Ga)Se ₂ Thin Film using Cesium Fluoride Post Deposition Treatment without Selenium-vapor Supply
O-9		10:50 - 11:05	筑波大学	陳敬東	Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ 太陽電池のセシウム処理に対する再結合解析
O-10		11:05 - 11:25	千葉大学	赤井 慧	ハロゲン化鉛ペロブスカイトにおけるドーパントの特性:第一原理計算による検討
O-11		11:25 - 11:45	東京理科大学	生野孝	光駆動型カーボンナノチューブ浮揚体の創製

ポスター発表:11/30(金)

番号		発表時間	所属	氏名	発表タイトル
P-1		16:30 - 17:45	千葉工業大学	島田新大	PLD法CuInS ₂ 薄膜のSアニール温度による異相の変化
P-2		16:30 - 17:45	岡山理科大学	西村拓哉	CuInSe ₂ の合成と物性評価
P-3		16:30 - 17:45	千葉工業大学	後藤 優太	PLD法によるCZTS薄膜とターゲットとの組成比の関係
P-4		16:30 - 17:45	長岡工業高等専門学校	坪井 大	太陽電池への応用に向けたCu ₂ ZnSnS ₄ /バルク結晶の物性評価
P-5		16:30 - 17:45	長岡技術科学大学	阿部矩方	溶液塗布法によるCu-Sn-Si-S薄膜の作製
P-6		16:30 - 17:45	長岡技術科学大学	Le Huu Nghia	微粒子塗布法によるCu-Sn-Si-S薄膜の作製
P-7		16:30 - 17:45	長岡技術科学大学	山本恭平	ゾルゲル硫化法によるCu ₂ Sn _{1-x} GexS ₃ 薄膜の作製法の検討
P-8		16:30 - 17:45	長岡技術科学大学	木幡真緒	ミストCVD法によるCu ₂ SnS ₃ 薄膜の作製の試み
P-9		16:30 - 17:45	東京理科大学	Mohamed Samir	Low Temperature Hydrothermal Preparation and Characterization of Cu ₂ SnS ₃ Powder
P-10		16:30 - 17:45	東京理科大学	船津 岳伸	熱処理雰囲気SnS薄膜に与える影響
P-11		16:30 - 17:45	山梨大学	井上 和俊	Brドーピング型SnS単結晶育成と物性評価
P-12		16:30 - 17:45	山梨大学	Rizky	近接昇華法により作製したSnS薄膜に対するBr添加の影響
P-13		16:30 - 17:45	山梨大学	佐藤 孝一	近接昇華法を用いたSnS薄膜の作製と評価
P-14		16:30 - 17:45	東京理科大学	藤本康平	TMDCナノ構造薄膜を用いた色素増感型太陽電池の高電圧化
P-15		16:30 - 17:45	東京理科大学	大久保匠	フレキシブル基板へのTiO ₂ 多孔質膜の転写技術
P-16		16:30 - 17:45	東京理科大学	岡田浩明	インテリジェントウィンドウに向けた酸化物半導体を用いた透明電子デバイスの作製
P-17		16:30 - 17:45	東京理科大学	加藤匠秀	NiO系可視光透過型太陽電池の曲げ及び電子線照射による耐性
P-18		16:30 - 17:45	長岡技術科学大学	手塚尚人	溶液塗布法によるCuBr _{1-x} I _x /ZnOナノロッド透明微細構造pn接合の作製
P-19		16:30 - 17:45	長岡技術科学大学	今村俊貴	CuBr _{1-x} I _x 薄膜発光スペクトルの組成比依存
P-20		16:30 - 17:45	大阪府立大学	北野稜汰	3元タリウム化合物における光誘起変形のミリ秒過渡応答特性評価
P-21		16:30 - 17:45	大阪府立大学	板倉涼介	層状3元タリウム化合物における光誘起変形の異方性
P-22		16:30 - 17:45	大阪府立大学	井上直紀	半導体ナノ粒子多層膜における粒子間相互作用の誘電率スペクトルへの影響
P-23		16:30 - 17:45	長岡技術科学大学	薦 将哉	KSr _{1-x} BaxPO ₄ に添加したEuの化学的および光学的な還元特性
P-24		16:30 - 17:45	筑波大学	Imane Abdellaoui	Structural and Electrical Properties of Zr doped ms-BiVO ₄
P-25		16:30 - 17:45	長岡技術科学大学	打木久雄	2核Eu錯体結晶のEu ³⁺ における結晶場の温度依存性

論文集目次

過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	1
<i>Development of dosimeter for severe radiation environment near reactor pressure vessel</i>	
岡本保 ¹ , 後藤康仁 ² , 秋吉優史 ³ , 今泉充 ⁴ , 小林知洋 ⁵ , 奥野泰希 ⁶	
1.木更津高専, 2.京都大, 3.大阪府立大, 4.JAXA, 5.理研, 6.JAEA	
放射線検出器用TlBr 結晶における低エネルギー領域の発光	3
<i>Emission properties of low energy in TlBr crystals for radiation detectors</i>	
安井 祐人 ¹ , 小野寺 敏幸 ² , 庄司 忠良 ² , 望月 勝美 ² , 沈 用球 ³ , マメドフ ナジム ⁴ , 脇田 和樹 ¹	
1.千葉工業大学, 2.東北工業大学, 3.大阪府立大学, 4.Azerbaijan National Academy of Sciences.	
第一原理計算を用いたTIInS₂ のドーピングによる電子状態解析	7
<i>First-principles study of doping properties in 2D nano system TIInS₂</i>	
石川真人 ¹ , 中山隆史 ¹ , 脇田和樹 ² , 沈用球 ³ , ナジム.マメドフ ⁴	
1.千葉大学, 2.千葉工業大学, 3.大阪府立大学, 4.アゼルバイジャン科学アカデミー	
硝酸鉄(Ⅲ)を添加した硫酸によるCZTS 薄膜の表面処理	11
<i>Surface Treatment of CZTS Thin Films by Sulfuric acid with iron nitrate(Ⅲ) nonahydrate</i>	
中山 勇輝 ¹ , 宮崎 尚 ¹ , 青野 祐美 ¹ , 岸村 浩明 ¹ , 遠藤 祐貴 ¹ , 神保 和夫 ² , 片桐 裕則 ²	
1.防衛大学校, 2.長岡工業高等専門学校	
ハロゲン化鉛ペロブスカイトにおけるドーパントの特性：第一原理計算による検討	15
<i>First-principles Study of Doping Properties of Lead Halide Perovskites</i>	
赤井慧, 中山 隆史	
千葉大学	
PLD 法CuInS₂ 薄膜のS アニール温度による異相の変化	19
<i>Changes in different phase of PLD method CuInS₂ thin film by S annealing temperature</i>	
島田 新大 ¹ , 沈 用球 ² , 脇田 和樹 ¹	
1.千葉工業大学, 2.大阪府立大学	
CuInSe₂ 結晶の合成と評価	23
<i>Preparation and investigation of CuInSe₂</i>	
西村 拓哉, 服部 拓人, 米田 稔, 久保 徹郎	
岡山理科大学	
PLD 法によるCZTS 薄膜とターゲットとの組成比の関係	27
<i>Relationship composition ratio with target of CZTS films deposited by PLD method</i>	
後藤 優太 ¹ , 小谷昌大 ¹ , 沈用球 ² , 脇田和樹 ¹	
1.千葉工業大学, 2.大阪府立大学	

太陽電池への応用に向けたCu₂ZnSnS₄ バルク結晶の物性評価	31
---	----

Characterization of Cu₂ZnSnS₄ bulk crystals for the photovoltaic application

坪井 大¹, 大石 耕一郎¹, 涌井 孝太郎¹, 石月 尚宏¹, 竹内 麻希子¹, 青柳 成俊¹, 尾崎 俊二²,
島宗 洋介¹, 片桐裕則¹

1.国立高専機構・長岡高専, 2.群馬大学

溶液塗布法によるCu-Sn-Si-S 薄膜の作製	35
---------------------------------------	----

Preparation of Cu-Sn-Si-S thin film by solution coating method

阿部 矩方, 乙川 大樹, 田中 久仁彦

長岡技術科学大学

微粒子塗布法によるCu-Sn-Si-S 薄膜の作製	39
--	----

Preparation of Cu-Sn-Si-S thin film by particle applying method

レ フー ギア, 阿部 矩方, 田中 久仁彦*

長岡技術科学大学

ゾルゲル硫化法によるCu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ 薄膜の作製法の検討	43
--	----

Study on fabrication method of Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ thin film by sol-gel sulfurization method

山本恭平, 田中 久仁彦

長岡技術科学大学

ミストCVD 法によるCu₂SnS₃ 薄膜作製の試み	47
---	----

Fabrication of Cu₂SnS₃ thin film by mist CVD method

木幡 真緒, 吉久 史貴, 田中 久仁彦

長岡技術科学大学

SnS 雰囲気熱処理がSnS 薄膜に与える影響	51
--------------------------------------	----

Influence of annealing in SnS atmosphere on SnS thin films

船津 岳伸, 高江洲 貴斗, 門 慎太郎, 任介 太一, 杉山 睦

東京理科大学

インテリジェントウィンドウに向けた酸化物半導体を用いた透明電子デバイスの作製 ...	54
---	----

Fabrication of transparent electronic device using oxide semiconductor for intelligent windows

岡田 浩明, 江尻 拓斗, 田沼 涼, 杉山 睦

東京理科大学

NiO 系可視光透過型太陽電池の曲げ耐性	58
-----------------------------------	----

Resistance of bending to NiO-based visible-light transparent solar cell

加藤 匠秀, 竹内 航平, Ishwor Khatri, 杉山 睦

東京理科大学

溶液塗布法によるCuBr_{1-x}I_x/ZnO ナノロッド透明微細構造pn 接合の作製	61
<i>Preparation of transparent fine structure pn junction of CuBr_{1-x}I_x / ZnO nanorod by solution coating method</i>	
手塚 尚人, 森 涼太, 今村 俊貴, 田中 久仁彦	
長岡技術科学大学	
CuBr_{1-x}I_x 薄膜発光スペクトルの組成比依存	65
<i>Composition ratio dependence of CuBr_{1-x}I_x thin films photoluminescence spectra</i>	
今村 俊貴, 手塚 尚人, 森 涼太, 田中 久仁彦	
長岡技術科学大学	
3 元タリウム化合物における光誘起変形のミリ秒過渡応答特性評価	69
<i>Millisecond transient response of photo-induced deformation in ternary thallium compounds</i>	
北野稜汰 ¹ , 沈 用球 ¹ , 脇田和樹 ² , Nazim Mamedov ³	
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	
層状3元タリウム化合物における光誘起変形の異方性	73
<i>Anisotropy of photo-induced deformation in layered ternary thallium compounds</i>	
板倉涼介 ¹ , 沈 用球 ¹ , 脇田和樹 ² , Nazim Mamedov ³	
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	
半導体ナノ粒子多層膜における粒子間相互作用の誘電率スペクトルへの影響	77
<i>Effect of interparticle-interaction on dielectric function spectra of multilayered semiconductor nanocrystals</i>	
井上 直紀 ¹ , 金 大貴 ² , 脇田 和樹 ³ , 沈 用球 ¹	
1.大阪府立大学, 2.大阪市立大学, 3.千葉工業大学	
KSr_{1-x}Ba_xPO₄ に添加したEu の化学的および光学的な還元特性	81
<i>Chemical and optical reduction characteristics of Eu doped KSr_{1-x}Ba_xPO₄</i>	
蔦 将哉 ¹ , 吉荒 就斗 ¹ , 加藤 有行 ¹ , 中村 奨 ²	
1.長岡技術科学大学, 2.長岡工業高等専門学校	
2核Eu錯体結晶のEu³⁺における結晶場の温度依存性	85
<i>Temperature dependence of crystal field parameters in dinuclear Eu complex [Eu(fod)₃]₂(μ-bpm) crystal</i>	
打木久雄, Kwedi Nsah Louis-Marly	
長岡技術科学大学	

過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発

Development of dosimeter for severe radiation environment near reactor pressure vessel

岡本 保¹, 後藤 康仁², 秋吉 優史³, 今泉 充⁴, 小林 知洋⁵, 奥野 泰希⁶

1. 木更津高専, 2. 京都大, 3. 大阪府立大, 4. JAXA, 5. 理研, 6. JAEA

T. Okamoto¹, Y. Gotoh², Y. Akiyoshi³, M. Imaizumi⁴, T. Kobayashi⁵, Y. Okuno⁶

1. NIT, Kisarazu Coll., 2. Kyoto Univ., 3. Osaka Pref. Univ., 4. JAXA, 5. RIKEN, 6. JAEA

Abstract We proposed a compact and radiation-tolerant dosimeter without power supply using the solar cells such as CdTe, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), and InGaP solar cells. In the CdTe solar cells, linear increase in current due to ⁶⁰Co gamma-ray absorption was confirmed. The change rate of current density increased with increase in the reverse bias voltage, probably due to the increase in the depletion layer width.

1. はじめに

東京電力福島第一原子力発電所 (1F) の炉内および建屋内は事故の影響で非常に高い放射線環境となっており、1F 現場作業状況のニーズを踏まえた高線量率放射線測定技術の開発が求められている。本研究では、太陽電池素子による線量測定技術を基盤とした放射線計測システムを提案し、実用化に向けた開発を行っている。

Table 1 に本研究で提案する太陽電池型検出器と従来の放射線検出器との特性の比較を示す。1F 現場作業での放射線計測システムには、高線量率下での線量評価、非電源化・超小型軽量化、および高い放射線耐性が求められる。炉心付近、特に格納容器内などを想定すると数 Gy/h~1 kGy/h の高線量率の測定が必要となる。また、10 cm φ程度の小さな穴から検出器を投入することが求められるため、測定器の小型化も重要となる。この点でも太陽電池型検出器は優れている。従来の検出器で小型で高線量率の測定が可能であるのは電離箱のみであるが、炉心付近では水素の残留が想定されるため火気厳禁であり、電源レスであることが必須となる。太陽電池型検出器では素子の内部電界により発生する電流を測定するため電源は不要である。この点は他の検出方法にはない特長である。

Table 1. Characteristics of various dosimeters

	太陽電池 型検出器	電離箱	GM 管	半導体検 出器	シンチレ ーション
中性子耐性	○	—	—	—	—
照射損傷耐性	○	○	○	△	△
高線量率 γ 線	◎	◎	×	×	×
低線量率 γ 線	△	×	○	◎	◎
電源レス	◎	×	×	×	×
遠隔操作	◎	○	×	×	×
小型化	◎	◎	△	△	△
α 線感受性	○	×	×	×	△
エネルギー分解	×	×	×	◎	◎

本研究では、高い放射線耐性（数 MGy）を有する太陽電池の放射線挙動特性を取得する。候補としては現在、放射線検出用材料として用いられ耐放射線性撮像素子材料として開発を進めている CdTe を用いた CdTe 太陽電池、および宇宙用太陽電池として開発されている Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 太陽電池、InGaP 太陽電池などを検討している。また高い放射線耐性のみならず、中性子放射化を踏まえた探索が必要であり、様々な太陽電池の特性を取得することが今後求められる。

2. 結果および考察

一例として、CdTe 太陽電池の例を紹介する¹⁾。Fig. 1 に I - V 特性の ⁶⁰Co ガンマ線線量率依存性を示す¹⁾。ガンマ線吸収により生成したキャリアによる電流が観測されている。Fig. 2 に発生電流密度の ⁶⁰Co ガンマ線線量率依存性を示す¹⁾。ゼロバイアス時を見ると、吸収線量に応じて電流が線形に変化している。この結果は、電流を測定することで、⁶⁰Co ガンマ線の線量率が測定可能であることを示している。また、逆バイアス印加時の ⁶⁰Co ガンマ線線量率の増加に対する電流密度の増加率はゼロバイアス時に比べて大きくなっている。これは、逆バイアスにより空乏層幅が広がるためであると考えられる。これより、ドーパント濃度により空乏層幅を制御できれば、電源レスで感度を変えられることが示唆される。

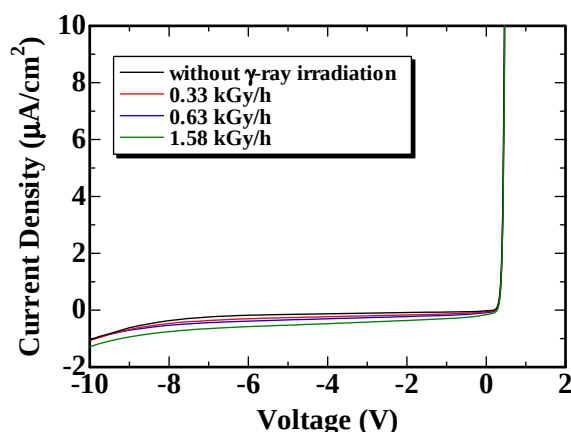


Fig. 1 I - V characteristics in the CdTe solar cell under ⁶⁰Co γ -ray irradiation

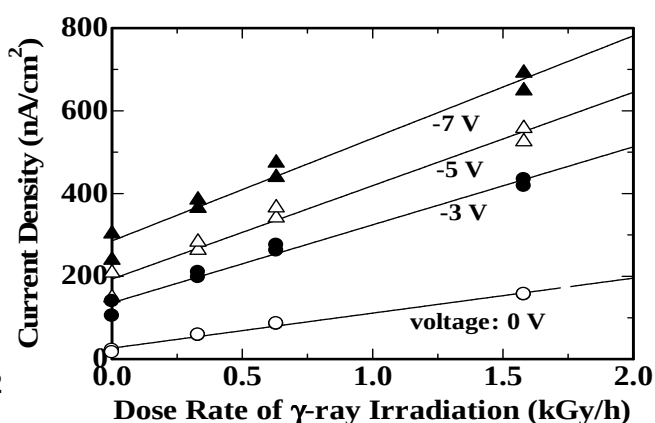


Fig. 2 Current density as a function of the dose rate of ⁶⁰Co γ -ray irradiation in the CdTe solar cell.

謝辞

本研究の一部は文部科学省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業 共通基盤型原子力研究プログラム」により行った。

参考文献

- 1) 岡本保, 猪狩朋也, 福井貴大, 後藤康仁, 佐藤信浩, 秋吉優史, 高木郁二, 2018 年 第 65 回春季応物, 20a-F210-4

放射線検出器用 TlBr 結晶における低エネルギー領域の発光

Emission properties of low energy in TlBr crystals for radiation detectors

安井 祐人¹, 小野寺 敏幸², 庄司 忠良², 望月 勝美², 沈 用球³,
マメドフ ナジム⁴, 脇田 和樹¹

1. 千葉工業大学大学院 工学研究科 電気電子情報専攻

2. 東北工業大学 工学部 電気電子工学科

3. 大阪府立大学 工学研究科 電子・数物系専攻 電子物理工学分野

4. Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences.

Abstract We reported the photoluminescence (PL) properties of thallium bromide- (TlBr) crystals exhibiting high performance as γ -ray detectors. The excitation intensity dependence of PL emission intensity and the location dependence of PL spectra were investigated. It was found that the TlBr crystals with higher mobility-lifetime products has higher emission intensity of PL spectrum on the high energy side. The PL of TlBr crystals are attributed to free exciton of indirect band gap and defect levels. Difference in emission intensity is obtained depending on the location of the TlBr crystals as a whole.

1. はじめに

臭化タリウム(TlBr)は X 線や γ 線の放射線に対する優れた検出効率があるため、それらの有望な検出材料と期待されており[1, 2]、 γ 線スペクトルメーター等への応用に向けて継続して研究されてきた[3-6]。TlBr の物理的特性として Tl と Br の原子番号がそれぞれ 81 と 35 と大きく、 7.56 g/cm^3 の高密度を有し、バンドギャップも 2.68 eV と広いため TlBr 検出器は室温で動作させることができる[7, 8]。また、TlBr の電子と正孔の $\mu\tau$ (移動度・寿命) 積は、それぞれ $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ および $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ とテルル化カドミウム等の他の化合物半導体材料と同等の優れた特性を有している[9]。しかしながら、TlBr 結晶の物理的性質はまだ十分に理解されていないため、本研究では TlBr 結晶におけるフォトルミネセンス(PL)特性と $\mu\tau$ 積の関係について検討するとともに、PL 発光強度の励起強度依存性や PL スペクトルの場所依存性について議論する。

2. 実験方法

TMZ 法によって成長した TlBr 結晶 (Sample 1, 2, 3) を 。Sample 1, 2 は Sample 3 と比較し帯域精製法により高純度化した原料である。Table I は Sample 1, 2, 3 の $\mu\tau$ 積の値を示す。Sample 1, 2 の電子と正孔の $\mu\tau$ 積の値は、それぞれ $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ および $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ であるが、Sample 3 の $\mu\tau$ 積は Sample 1, 2 の値に比べて約一桁低いことを示している。高純度化した原料を用いた TlBr 結晶は、 γ 線検出特性が優れており電子、正孔とも $\mu\tau$ 積が大きいことがわかる。

PL 測定では試料の表面酸化物を取り除き、平坦にするために $0.1 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用いて TlBr 結晶を研磨した。PL 測定の励起光源には Ti:Sapphire レーザー(Spectra Physics, Mai Tai VF-TIS)と第二高調発生器(Spectra Physics, GWU23F)を用いて 400 nm の非偏光ビームを励起光とした。共焦点顕微シシステム(Tokyo Instruments, extended Nanofinder 30)と検出器に CCD (Tokyo Instruments, DV420A-OE)を用いて、 4.5 K から 220 K の測定温度によって PL スペクトルを測定した。

Table I Values of $\mu\tau$ (the mobility-lifetime) products of sample 1, 2, and 3 in TlBr crystals.

	$\mu\tau$ 積 (cm^2/V)	
	電子	正孔
sample 1	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$
sample 2	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-4}$
sample 3	$10^{-4} \sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$

3. 結果および考察

Figure 1 は励起強度密度が 0.80 MW/cm²、4.5 K の測定温度での TlBr 結晶 Sample 1, 2, 3 の PL スペクトルを示す。Table II は観測したスペクトルにおける各ピークのピークエネルギーを示す。Sample 2, 3 における高エネルギー領域の PL スペクトルにおいて 2.73 eV にピークをもつ発光 (A ピーク) が見られた。この A ピークの発光は TlBr においてまだ報告されていない。Sample 1 の高エネルギー領域における PL スペクトルでは A ピークの発光は観測されなかったが、2.64 eV, 2.55 eV, 2.44 eV にピークをもつ B, C, D ピークがそれぞれ観測された。また、Sample 2, 3 における高エネルギー領域 (2.55-2.80 eV) の非対称 PL スペクトルを A および B ピークに波形分離した。一方、2.2 eV 以下の低エネルギー領域において 1.77 eV にピークをもつブロードな E ピークを Sample 1, 2, 3 において観測した。

高エネルギー領域における PL 発光強度は Sample 1, 2 では大きく、一方、低エネルギー領域における発光強度は Sample 3 において大きいことがわかる。これらの結果から、より優れたγ線検出特性を示す結晶では高エネルギー領域の発光強度が大きく、低エネルギー領域の発光が小さいことがわかる。

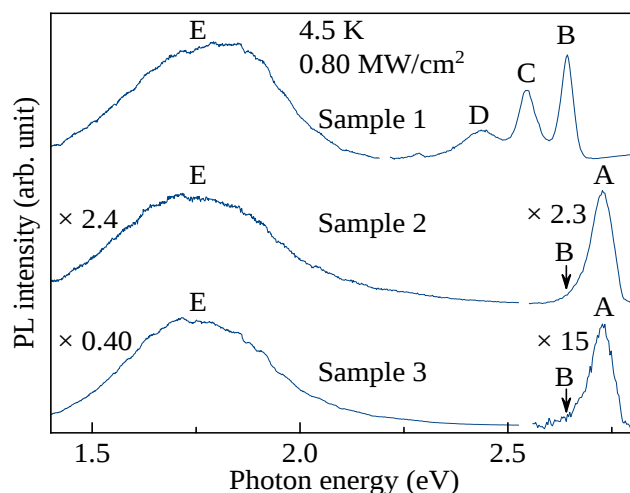


Fig. 1 PL spectra of samples 1, 2, and 3 in TlBr crystals.

Table II Peak energy of PL spectra of samples 1, 2, and 3 at temperature of 4.5 K for an excitation intensity density of 0.80 MW/cm² on TlBr crystals.

	A-peak	B-peak	C-peak	D-peak	E-peak
Peak energy (eV)		2.64	2.55	2.44	1.77

次に Sample 1, 2, 3 に対する PL 発光強度の励起強度依存性を調べた。Sample 2 における PL 発光強度と励起強度依存性の関係を Figure 2 で示す。A, B, E ピークの発光強度 I は励起強度密度 L とすると、 L^k に比例しており、それぞれ k 値は 1.7, 1.7, および 0.81 であることがわかる。Table III では Sample 1, 2, 3 における各ピークの k の値を示す。

スペクトルの発光ピークについて以下のように同定した。まず B ピークについては、ピークエネルギーが 2.63 eV 付近での発光起源は間接ギャップによるものと報告されている[10]。さらに、自由励起子の発光強度は励起強度の 1.0 乗から 2.0 乗に比例すると報告されている[11]。これらの報告から、B

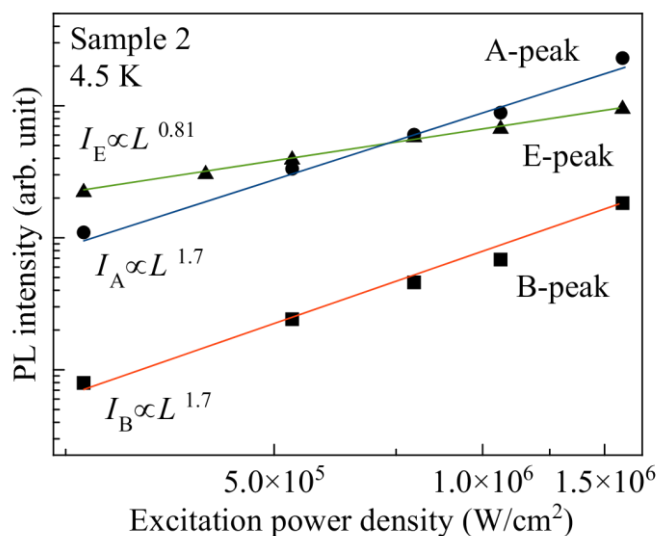


Fig. 2 PL intensity of A-, B-, and E-peaks plotted as a function of excitation power density on sample 2.

ピークの発光起源は間接ギャップの自由励起子によるものと同定した。Sample 2, 3 で観測されたピークエネルギーが 2.73 eV に位置する A ピークは、TlBr 結晶に関してまだ報告されていない発光である。Sample 2 の A および B ピークにおいて発光強度は共に励起強度の 1.7 乗 ($k = 1.7$) に比例し、Sample 3 でも A および B ピークにおいて $k = 2.0$ と値が一致している。このことから、A および B ピークは同じメカニズムによる発光と判断し、A ピークの発光起源も間接ギャップの自由励起子による発光と推論した。

Table III The value of k for $I \propto L^k$ on samples 1, 2, and 3.

	A-peak	B-peak	C-peak	D-peak	E-peak
sample 1		1.4	0.93	0.95	0.21
k sample 2	1.7	1.7			0.81
sample 3	2.0	2.0			0.70

次に、C, D, E ピークの発光起源について議論する。欠陥準位による発光強度は励起強度の 1.0 乗未満に比例すると報告されている[11]。ゆえに、C, D, E ピークは欠陥準位による発光だと判断した。Figure 3 は励起強度密度の増加に伴い、Sample 1 の D ピークが高エネルギー領域にシフトすることを示している。したがって、D ピークの発光は donor-acceptor 対発光であると同定した[12]。一方、E ピークはコロイド状タリウムに起因している発光との報告もある[13]。

我々は TlBr 結晶における PL 発光強度の場所依存性についても評価した。Figure

4 に Sample 2, 3 における結晶の PL 測定点①から⑨を示す。Figures 5 は、それぞれ Sample 2, 3 の高エネルギー領域 (2.7- 2.8 eV) における各測定点①から⑨の発光強度のマッピング測定

(100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) 結果である。Sample 2 における発光強度のカウント数の範囲は 200 から 1200 である。また、Sample 3 における発光強度のカウント数は 0 から 300 である。Figures 5 から Sample 2 および 3 とも結晶全体で発光強度に大きなバラつきがあることがわかった。また、Sample 2 は Sample 3 に比べて結晶全体で PL の発光強度が大きく、このことから、放射線検出特性が高い結晶ほど高エネルギー領域の PL 発光強度が結晶全体で比べても大きいことがわかる。また、場所依存性の結果から測定ポイントによって低エネルギー領域においては PL スペクトルが大きく異なることがわかったが、詳細な測定および解析を現在行っている。

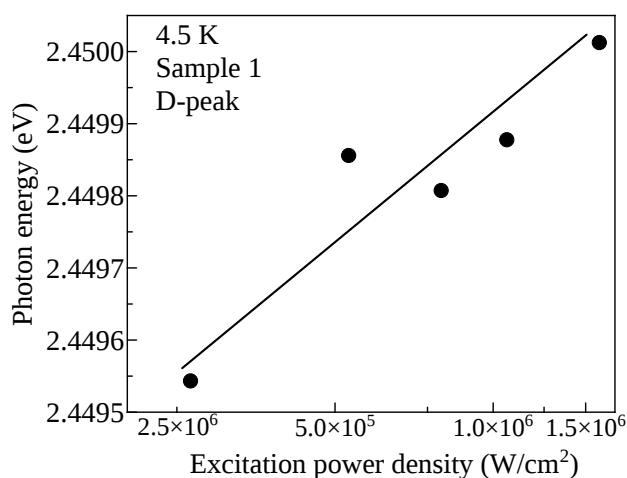


Fig. 3 Excitation power density v.s. peak energy of D-peak.

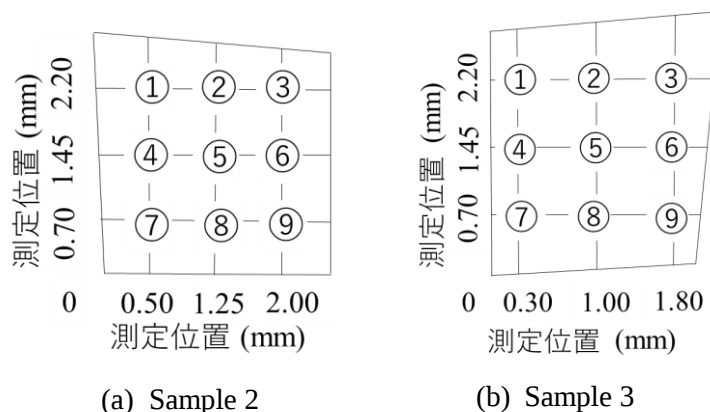


Fig. 4 Measurement points of samples 2 (a) and 3 (b).

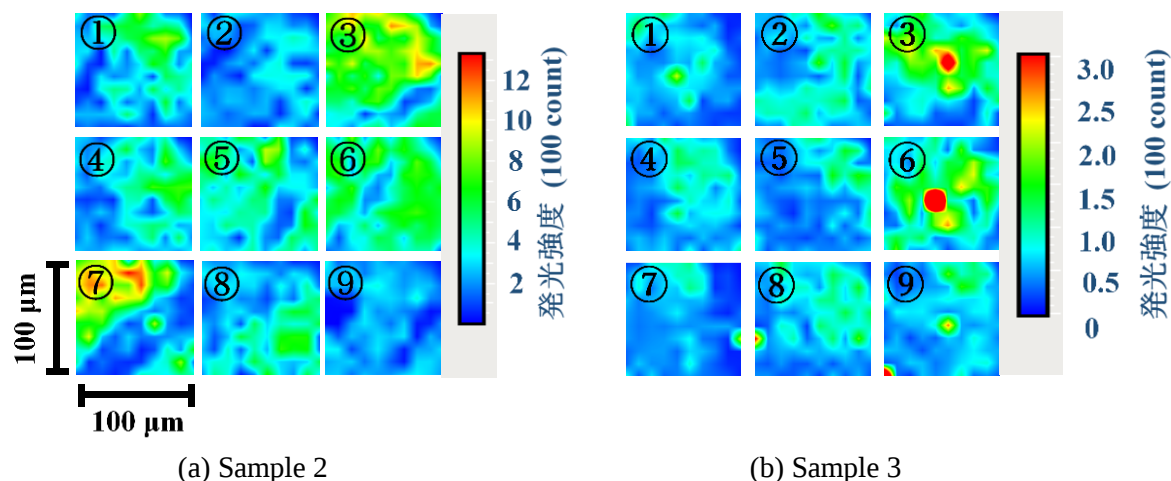


Fig. 5 Location dependence of high energy region in whole crystal of samples 2 (a) and 3 (b).

4. まとめ

TlBr 結晶の $\mu\tau$ 積と PL 特性の関連性を検討した。電子と正孔の $\mu\tau$ 積が大きい TlBr 結晶の PL スペクトルは、高エネルギー領域の発光強度が大きく、低エネルギー領域では小さいことがわかった。また、TlBr 結晶においてまだ報告がされていない、4.5 K において 2.73 eV にピークをもつ A ピークを観測した。さらに、PL 発光強度の励起強度依存性を評価した結果、4.5 K において 2.73 eV にピークをもつ A ピークと 2.64 eV にピークをもつ B ピークの発光は間接ギャップの自由励起子によるものと同定した。また、2.55, 2.44, 1.77 eV にピークをもつ C, D, E ピークの発光は、欠陥準位によると判断し、特に、D ピークは、donor-acceptor 対発光に起因すると同定した。また、E ピークの発光起源をコロイド状タリウムによるものと同定した。また、TlBr 結晶において PL 発光強度の場所依存性を評価した結果、測定する場所によって高エネルギー領域の PL スペクトルの発光強度に大きなバラつきがあることがわかった。さらに、 $\mu\tau$ 積が大きい TlBr 結晶は、高エネルギー領域において結晶全体に亘り発光強度が大きいことが判明した。

5. 参考文献

- [1] K. Hitomi, T. Onodera, T. Shoji, Nucl. Instr. and Meth. A 458 (2001) 365.
- [2] V. Kozlov et al., Nucl. Instr. and Meth. A 531 (2004) 165.
- [3] R. Hofstadter, Nucleonics, Apr. 1949.
- [4] K.S. Shah, J.C. Lund, F. Olschner, L. Moy and M.R. Squillante, IEEE Trans. Nucl. Sci., vol 36, No.1, Feb. 1989, pp.199-2002.
- [5] V. Gostilo, A. Owens, M. Brammentz, I. Lisjutin, H. Sipila and S. Zatoloka, IEEE Trans. Nucl. Sci., vol 49, No.5, Oct. 2002, pp.2513-2516.
- [6] T. Onodera, K. Hitomi, T. Shoji, Y. Hiratate and H. Kitaguchi, IEEE Trans. Nucl. Sci., vol 52, No.5, Oct. 2005, pp.1999-2002. (Pubitemid 41810365)
- [7] H. M.T. Smith : Dr. Thesis, Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley.
- [8] K. Hitomi, T. Onodera, T. Shoji, Nucl. Instr. Meth. A, vol. 579, no. 1, pp. 153-156, Aug. 2007.
- [9] T. Onodera, K. Hitomi, C. Onodera, T. Shoji, K. Mochizuki, IEEE trans. Nucl. Sci., v.
- [10] R. Shimizu, T. Koda, J. Phys. Soc. Jpn, 36 (1974) 161.
- [11] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner, Phys. Rev., B 45 (1992) 8989.
- [12] J. I. Pankove : Optical processes in semiconductors (Dover Publication, Inc.) New York, 1971, p.143.
- [13] M. Sorohovs: Dr Thesis, Faculty of physics and mathematics, University of Latvia.

第一原理計算を用いた TlInS_2 のドーピングによる電子状態解析

First-principles study of doping properties in 2D nano system TlInS_2

石川真人¹, 中山隆史¹, 脇田和樹², 沈用球³, ナジム・マメドフ⁴

1 千葉大学理学部 2 千葉工業大学工学部, 3 大阪府立大学工学部,

4 アゼルバイジャン科学アカデミー

M.Ishikawa¹, T.Nakayama¹, K. Wakita², Y.G.Shim³ and N. Mamedov⁴

1.Chiba University, 2.Chiba Institute of Technology,

3.Osaka Prefecture University, 4.Azerbaijan National Academy of Sciences

abstract Tl-based compound semiconductor shows low-dimensional crystal structure due to the arrangement of Tl atoms. In TlInS_2 , Tl atoms show two-dimensional layered structure, Fe doping into TlInS_2 induces broad photo-absorption peaks below the band gap. However, It is unknown how the result of the optical properties originating from the Fe-doping model due to the band structure and density of state. We research clarifies how doping changes electronic structure and optical properties using First-principles calculation. In results, Fe-doping produces $d+s$ -orbital bands within the band gap of TlInS_2 . Originating from these bands, new optical transitions appear below the band gap, in agreement with experiment. These transitions might increase the dielectric constant.

1. 背景・目的

タリウム系化合物半導体は低次元の結晶構造を構成する。特徴として $10^6 \mu\text{V/K}$ の巨大ゼーベック係数 (ZT) を示し高効率の熱電材料として期待されている。結晶構造の特徴としては1次元系の結晶が低温ではTl原子の配置が非周期に配置するインコンシュメント相 (以下 IC 相) を示す[1-2]。我々は第1原理計算を用いて TlInS_2 のバンド構造と状態密度、光学特性の解析を行い、伝導帯の下端における状態密度と光吸収過程が実験結果と同じ傾向を示すことを確認した[7]。

TlInS_2 は、Tl原子が2次元の層状構造を示し、構造解析実験の結果から低温ではIC相が存在することが報告されている。また測定温度を変えて吸収スペクトルのピーク値の変化することから、IC相からN相への構造相転移による光学特性の変化が確認されている[3-5]。この層状構造の TlInS_2 に遷移金属であるFeをドーピングすると吸収スペクトルが上昇することから熱電材料と高誘電体材料の特性を併せ持つハイブリッド材料としての可能性が期待されている。[6]。

しかしドーピングのメカニズムを解明する理論的なアプローチはなされておらず、ドーピング材料がどのようにバンド構造や光学特性に変化を与えているかは不明である。そこで我々は第一原理計算を用いてドーピングによる電子構造と光学特性のメカニズムについて解析を行った。

2. 計算方法

2.1 TlInS_2 の計算モデル

計算を行った TlInS_2 の層状構造のユニットセルは32原子で構成される ($\text{Tl}=8, \text{In}=8, \text{S}=16$)。層状構造の構成は、C軸からずれたC'軸に積層される層構造にTl原子がC軸の垂直方向に直線的に配置する。周囲のIn原子周りのS原子が4面体を構成する。ユニットセルは上層、下層の2層から構成されており、それぞれTl原子の直線配置はC軸 (C'軸) に対して垂直方向を示す[8]。

2.2 計算方法

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。計算では各々の原子間力から緩和を行い、エネルギー的に安定な原子配置を求めた。

IC相の計算方法としては、構造解析の実験結果から Tl 原子は非周期的に配置している構造を示す。しかし、数値計算上で周期性を示す原子配置を原子位置の原子間力の緩和で再現するのは現状の計算方法では難しい。そこで計算の初期モデルで Tl 原子を C 軸の垂直方向に $2a$ 周期に配置した状態で計算を行い (a は Tl 原子間隔)、原子位置緩和後のエネルギー的に安定な原子配置における結晶状態を IC 相とした[7]。

ドーピング形式は構成原子である Tl, In, S を Fe に変更する置換型と結晶内に Fe 原子が注入される挿入型で行った。遷移金属である Fe は $3d^6+4s^2$ 軌道であり d 軌道の効果を含み、価電子数を 8 として計算を行った。

ドーピングを行う計算モデルでは電子構造安定性の比較として、Fe 原子を In, Tl, S サイトに置換する置換型 (Fig.1(a)) と結晶内の空き空間に原子が入り込む挿入型 (Fig.1(b)) にて計算を行い、電子状態の比較を行った。電子構造の解析ではバンド構造と電荷密度を求め、光学特性の解析として光学吸収スペクトルの計算を行った。

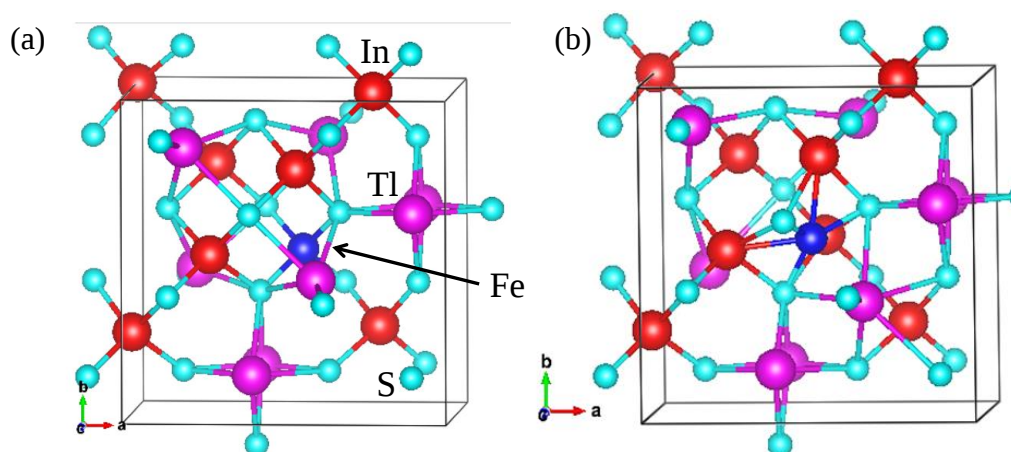


Fig.1 Calculation model of Fe-doped TlInS₂. The unit cell made of 32 atoms (Tl=8, In=8, S=16). (a) Substitution model (In-site, Fe atoms is blue.) (b) Insertion model (Fe atom is arranged in center of unit cell.)

3. 結果および考察

3.1 Fe-ドーピングによる TlInS₂

Fe ドーピングによる TlInS₂ の構造安定化について比較を行った。置換型では、In、Tl、S のそれぞれのサイトに Fe を置換して電子状態を計算したが、いずれも電子状態は半導体を示さず不安定な状態である。これに対し、挿入型では電子状態は半導体を示す。この結果からドーピングの形式は挿入型が安定であることが分かった。

挿入型でのバンド構造とバルク状態 (IC 相、 $2a$ 周期) との比較を Fig.2(a),(b)

0 とした。Fig.2(b)の Fe ドーピングでは、Fig.2(a)のバルク状態のバンドギャップ内にエネルギー準位を形成している。これはバンドギャップ内にて Fe 原子の結晶場効果によって分離が起きることによると考えられる。Fig.2(a)の縦軸のエネルギー値 0 付近の赤色で示した軌道は Fe 原子の d 軌道の占有と非占有状態の分離を示し、エネルギー差: ΔE が確認できる。

次に Fig 3 で Γ 点での電荷密度について Fe 原子の占有、非占有状態の比較を行った。

占有状態の最上端の Fig3.(a)では Fe 原子周囲の d 軌道と近接の XY 方向に S 原子への軌道が確認できる。これは Fe の d+s 軌道と、最近接の S の p 軌道で Hybrid 状態を示している。さらに Fig3.(b)の非占有状態では Fe 原子と S 原子間の軌道が見られないことから非結合に近い状態であると考えられる。また d 軌道は Fe 原子内に局在することが確認できる。

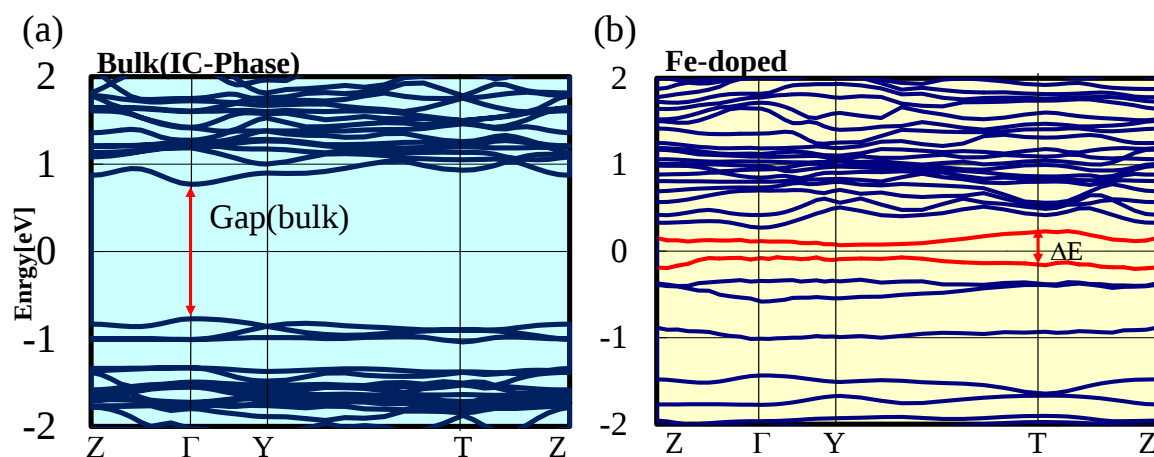


Fig.2 Band structure of Fe-doped TlInS₂ in IC-phase. (a)Bulk, (b) Fe-doped

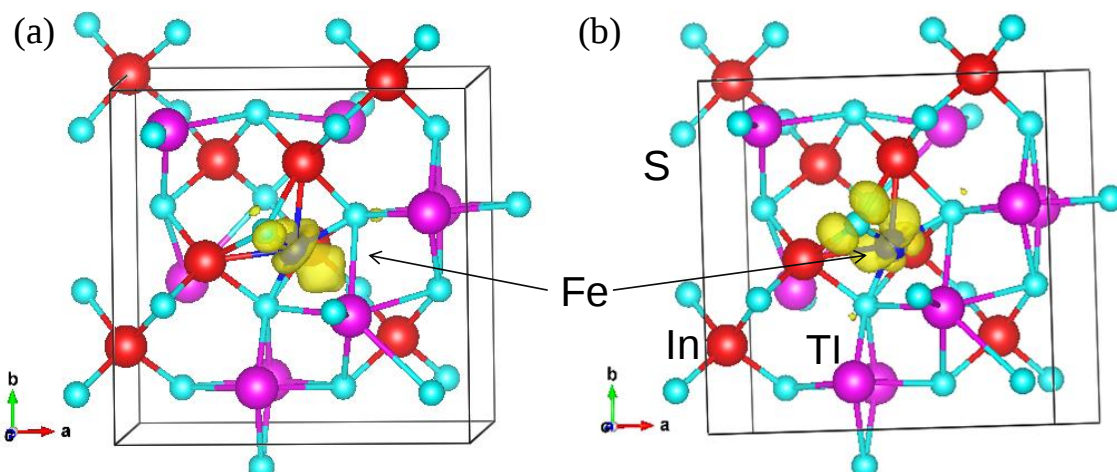


Fig.3 Charge density of Fe-doped TlInS₂ at the Γ point in IC-Phase.
(a) Highest electron-occupied d-orbital (b) Lowest unoccupied d-orbital

3.2 光学特性の結果

Fe ドープによる光学吸収スペクトルの結果を Fig4(b)に示す。バンド構造を反映してバルク結果 Fig4(a)に比べて吸収の立ち上がり早い、これはドープした Fe 原子の結晶場効果による分裂間の遷移のためである。次に吸収のピーク Z 方向に比べて XY 方向が高い。これは占有状態での Fe 原子と S 原子間の軌道は XY 方向に存在することに起因すると考えられる。また、バルクの吸収端である 2eV 付近では吸収はブロードであり、実験結果と同じ傾向を示すことが分かった[6]。

吸収スペクトルのプロセスを Fig.4(c)で説明する。矢印の(1)はバルクの価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移を示す。(2)では価電子帯から Fe 原子の d 軌道の非占有状態への遷移を示し、(3)では d 軌道の占有状態から価電子帯への遷移を示す。(4)は Fe 原

子の吸収スペクトルは(4)の吸収ピークから始まり、(2)(3)のブロードな吸収を経て(1)のバルクの吸収になると考えられる。

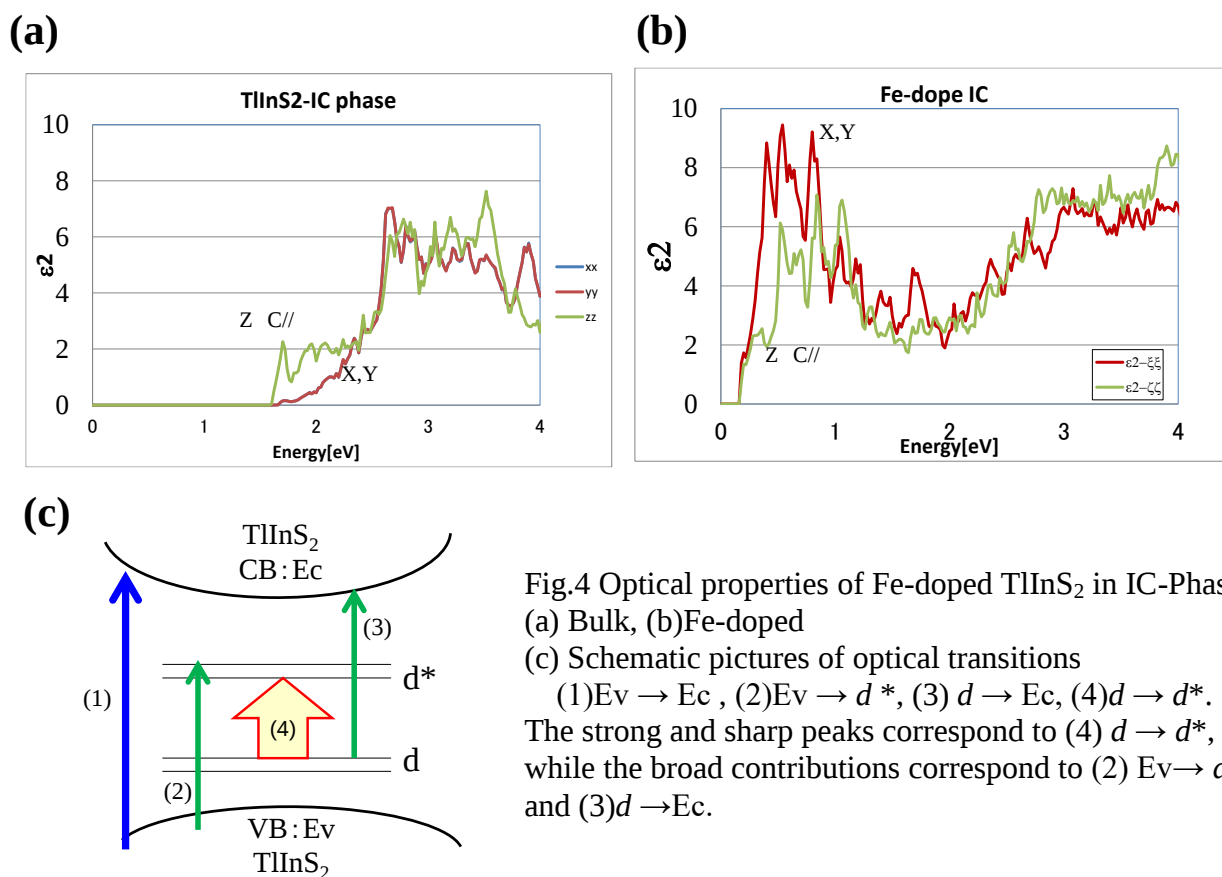


Fig.4 Optical properties of Fe-doped TlInS₂ in IC-Phase.

(a) Bulk, (b) Fe-doped

(c) Schematic pictures of optical transitions

(1) $Ev \rightarrow Ec$, (2) $Ev \rightarrow d^*$, (3) $d \rightarrow Ec$, (4) $d \rightarrow d^*$.

The strong and sharp peaks correspond to (4) $d \rightarrow d^*$, while the broad contributions correspond to (2) $Ev \rightarrow d^*$ and (3) $d \rightarrow Ec$.

5. 結論

Tl系化合物半導体のTlInS₂に遷移金属のFeをドープした電子構造と光学吸収過程について第一原理計算を用いて解析を行った。その結果、TlInS₂のバンドギャップ内にFe原子のd軌道が現れ、結晶場効果によってエネルギー分裂が起きる。占有状態での電子はd軌道とS原子のp軌道のHybrid状態を形成する。さらに光学吸収スペクトルでは、バンド構造を反映して、吸収端ではd軌道の分裂間の遷移による吸収ピークと、バルクからのブロードな遷移、バルクの遷移の順で起こる。これらの結果は、実験と同じ傾向を示し誘電率の増加を示すことが分かった。

参考文献

- 1) N. Mamedov et al, Thin Solid Films **499**, 275 (2006).
- 2) K. Mimura et al, e- J. Surf. Sci. Nanotech. **9**, 273 (2011).
- 3) Y. G. Shim et al, Applied Surface Science **421**, B, 788 (2017),
- 4) Y. G. Shim et al, Phys. Status Solidi **B 252**, 6, 1254 (2015)
- 5) N. Mamedov et al, Phys. Status Solidi **B 252**, 1248 (2015).
- 6) O. Alekperov, A. Nadjafov, Jpn. J. Appl. Phys. 2011, 50, 05FC07
- 7) M. Ishikawa et al, Journal of Applied Physics **123**, 161575 (2018)
- 8) A. M. Panich et al, PHYSICAL REVIEW B **69**, 245319 (2004)

硝酸鉄(III)を添加した硫酸による CZTS 薄膜の表面処理

Surface Treatment of CZTS Thin Films by Sulfuric acid with iron nitrate(III) nonahydrate

中山 勇輝¹, 宮崎 尚¹, 青野 祐美¹, 岸村 浩明¹

遠藤 祐貴², 神保 和夫², 片桐 裕則²

1. 防衛大学校 電気情報学群 機能材料工学科

2. 長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科

Yuuki Nakayama¹, Hisashi Miyazaki¹, Masami Aono¹, Hiroaki Kishimura¹

Yuuki Endou², Kazuo Jinbo² and Hironori Katagiri²

1. Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy

2. Department of Electrical and Electronic Systems Engineering,
National Institute of Technology, Nagaoka College

Abstract The CZTS thin film was immersed in sulfuric acid with iron nitrate (III) nonahydrate. Samples were evaluated by Raman scattering spectroscopy, SEM and EDX. The normalized film thickness decreased with increasing in concentration of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Therefore, sulfuric acid with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ is one of the etchants for CZTS materials.

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は、禁制帯幅が約 1.4 eV で、光吸収係数が 10^4 cm^{-1} 台と高く、構成元素である銅(Cu)、亜鉛(Zn)、錫(Sn)、硫黄(S)は地殻中に豊富に含まれており、無害かつ無毒であるため次世代薄膜太陽電池用光吸収層として期待され、研究が行われている。¹⁾しかし、現在得られている CZTS 系薄膜太陽電池の最高変換効率は 12% を超える程度であり、理論変換効率と比べ低い。²⁾変換効率が低いひとつの要因として、CZTS 薄膜表面の異相や欠陥の存在が考えられる。薄膜表面に異相や欠陥が存在する場合、それらが再結合中心となるため、異相の除去や欠陥の低減が非常に重要である。これまで高効率化のために我々の研究室では、異相の除去や欠陥の低減を目的として、CZTS 薄膜を様々な溶液に浸漬させ、表面がどのように変化するかを観察、評価してきた。これまでに、臭素水や過酸化水素水、アンモニア水などに浸漬させ、表面形態や表面組成の変化について報告してきた³⁾。

溶液に浸漬させることで起こることのひとつとして、エッチング現象がある。溶液を用いたエッチング、すなわちウエットエッチングを一言で言うと、強制的な腐食現象である。ウエットエッチングはドライエッチングと比べ量産性が高く、低コストである。特に、薄膜太陽電池の場合、大面積を一気に処理しなくてはならないため、非常に有効であると考えている。そこで、本研究では硫酸を表面処理溶液として選んだ。硫酸は、CZTS 構成元素それぞれの単純金属酸化物を溶解するので、表面の異相が酸化物であるなら、エッチングされるのではないかと考えた。

2. 実験方法

CZTS 薄膜は、CZTS 単一ターゲットから Mo/SLG 基板にスパッタリング法を用いてプリカーサを製膜したのち、 H_2S を用いた硫化処理を施して作製した。その後、濃度 47.5% の硫酸に室温で 30 秒浸漬処理を施した。試料は、Raman 散乱分光法、SEM および EDX にて評価した。

3. 結果および考察

(1) 硫酸による浸漬処理

図 1 に、超純水で浸漬処理した試料と硫酸で浸漬処理した試料の Raman スペクト

ルを示す。どちらも 340 cm^{-1} 付近に CZTS のメインピークが確認できる。また、硫酸で浸漬処理した試料には超純水で浸漬処理した試料には確認できない CZTS のサブピークが確認できた。また、ピーク分離を行い、メインピークの半値幅を求めた。その結果、どちらの半値幅も約 20 cm^{-1} とほとんど変化が無いことがわかった。これらの結果から、結晶性に変化が無いことが考えられる。

図 2(a)に、超純水で浸漬処理した試料の表面 SEM 写真を、図 2(b)に硫酸で浸漬処理した試料の表面 SEM 写真を示す。超純水で浸漬処理した試料には、表面に白い粒があることが確認できた。また、結晶粒界が比較的是っきりと確認できた。一方、図 2(b)は、図 2(a)と比較して表面にある白い粒が減少していることがわかった。さらに、結晶粒界が不鮮明になったこと。これらの結果から、硫酸で CZTS 薄膜を浸漬処理すると表面形態に影響があることがわかる。

断面 SEM 写真から測定した膜厚の変化について示す。処理前の膜厚を 1 と規格化したとき、硫酸で表面処理した試料の膜厚は 0.97 であった。この結果から、膜厚にほとんど変化が無かったことがわかる。CZTS 薄膜を硫酸で浸漬処理すると、表面形態は変化するが膜厚はほとんど変化が無いため、30 秒の浸漬時間ではエッチングがほとんど進まないことが考えられる。

表 2 に、EDX の組成分析の結果から算出した各元素比率について示す。超純水で処理をした試料と、硫酸で処理をした試料の各比率に大きな変化が無いことがわかる。

この結果から、特定の元素から先に反応し溶け出していないと考えられる。

以上の結果から、硫酸で CZTS 薄膜を浸漬処理すると、速度は遅いものの等方的にエッチングされていることがわかった。

今回はさらにエッチングレートを上げることを考え、試薬を添加することを考えた。

(2) 硝酸鉄(III)濃度依存性

エッチングレートを上げるには、次の方法が考えられる。①材料を酸化させる速度を上げる、②温度を上げる、③触媒を使う、④攪拌する。本研究で①に着目し、常温で強酸化剤となる硝酸鉄(III)を添加し実験を行った。条件として、硝酸鉄(III)の濃度を 0.025 mol/L 、 0.050 mol/L 、 0.150 mol/L と変化させ、硫酸に添加した。

図 4 に、硝酸鉄(III)濃度を变化させた溶液に浸漬させた試料の Raman スペクトルを示す。硝酸鉄(III)の濃度が 0.025 mol/L までは大きな変化が無かった。硝酸鉄(III)の濃度が 0.050 mol/L になると 465 cm^{-1} にピークが現れた。このピークは酸化モリブデン (MoO_2) であると考えられる⁴⁾。硝酸鉄(III)濃度が 0.150 mol/L の溶液に浸漬させた試料の Raman スペクトルには CZTS を示すピークが消滅していた。このことから、CZTS が他の材料に変化したか、もしくは CZTS 自身がエッチングされたことが考えられる。

図 5 に、硝酸鉄(III)濃度を变化させた溶液に浸漬させた試料から得られた Raman スペクトルのメインピークの半値幅の変化について示す。硝酸鉄(III)濃度が増加するに

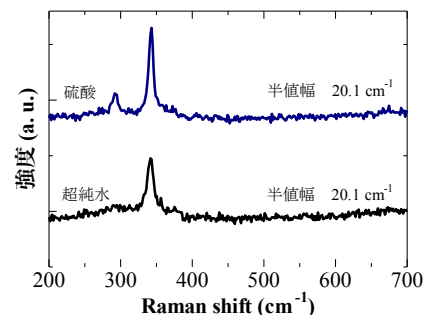


図 1 超純水と硫酸で浸漬処理した試料の Raman スペクトル

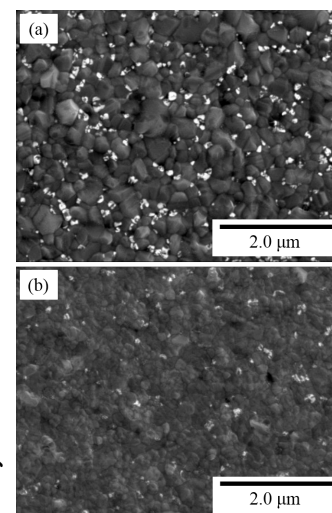


図 2 浸漬処理した試料の表面 SEM 写真 (a)超純水 (b)硫酸

表 1 EDX の組成分析の結果から算出した各元素の比率

処理溶液	Cu/S	Cu/Zn+Sn	Zn/Sn	S/metal
超純水	0.37	0.72	1.19	1.12
硫酸	0.39	0.74	1.20	1.10

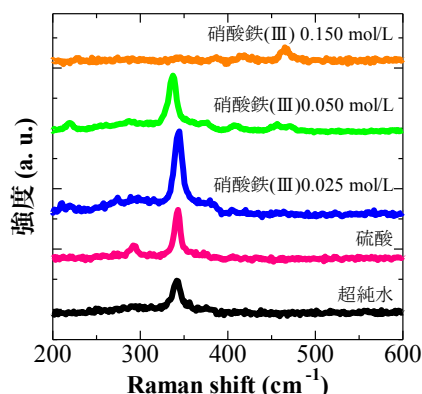


図 4 硝酸鉄(Ⅲ)濃度を変化させたときの Raman スペクトル

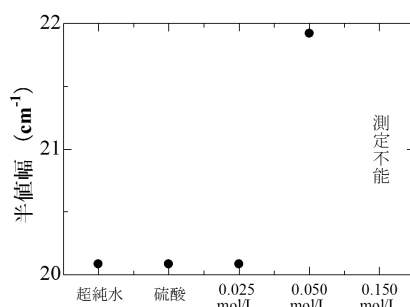


図 5 硝酸鉄(Ⅲ)濃度を変化させたときのメインピークの半値幅の変化

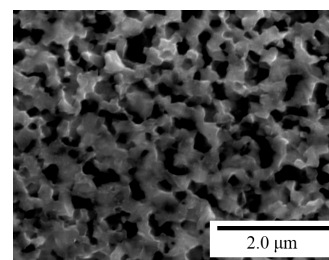


図 6 硝酸鉄(Ⅲ)0.050 mol/L 添加した硫酸で浸漬処理した試料の表面 SEM 写真

つれて、半値幅が増加していることがわかる。この結果から、硝酸鉄(Ⅲ)濃度が増加すると結晶性が悪化することがわかった。

図 6 に、硝酸鉄(Ⅲ)を 0.050 mol/L 添加した硫酸に浸漬させた試料の表面 SEM 写真を示す。図 2 や図 3 と比較して、表面に大きな凹凸が確認できる。断面 SEM の結果から、CZTS 薄膜が等方的ではないがエッチングされたことがわかった。

図 7 に、処理前の試料の膜厚を 1 と規格化したときの膜厚の変化について示す。硝酸鉄(Ⅲ)を 0.050 mol/L とした硫酸に浸漬させた試料の膜厚は Mo から穴の底面ではなく、Mo から最表面までを膜厚とした。硝酸鉄(Ⅲ)の濃度が増加するにつれ膜厚が減少していることがわかる。この結果から、硝酸鉄(Ⅲ)を加えることでエッチング速度が向上したことがわかる。硫酸に添加した硝酸鉄(Ⅲ)は強酸化剤として作用することが考えられる。

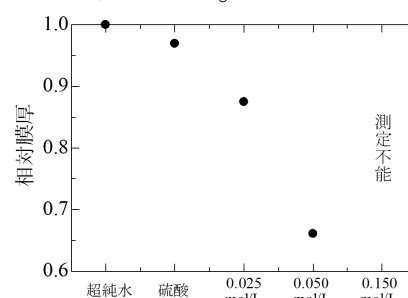


図 7 硝酸鉄(Ⅲ)濃度を変化させたときのメインピークの半値幅の変化

図 8 に EDX の組成分析の結果から算出した Mo/CZTS 組成比を示す。硫酸に添加した硝酸鉄(Ⅲ)濃度が増加するにつれ Mo/CZTS 組成比が増加した。これは、EDX 分析の際に CZTS 膜厚が減少し、相対的に Mo 信号強度が増加したと考えられる。

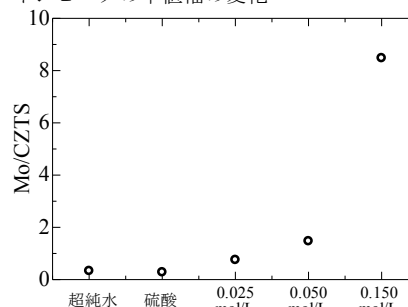


図 8 EDX の組成分析の結果から算出した Mo/CZTS 比

図 9 に、EDX の組成分析の結果から算出した各比率について示す。Zn/Sn 比が大きく減少していることがわかるが、他の比率は大きな変化が無い。この結果から、硝酸鉄(Ⅲ)を添加した硫酸に試料を浸漬すると、まず亜鉛が反応し、溶け出していると考えられる。

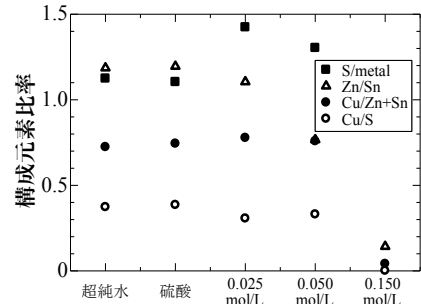


図 9 EDX の組成分析の結果から算出した各比率

(3) 添加物の陰イオンの影響

これまでの結果が鉄イオンによる影響であるかを確認するために、添加物である鉄イオンの濃度を固定 (0.050 mol/L) し、陰イオンを変化させて実験を行った。添加した試薬は硝酸鉄(Ⅲ)、硫酸鉄(Ⅲ)、塩化鉄(Ⅲ)である。

図 10 (a) に、塩化鉄(Ⅲ)を添加した硫酸に浸漬した試料の、図 10 (b) に硫酸鉄(Ⅲ)を添加した硫酸に浸漬した試料の表面 SEM 写真を示す。図 10 では、超純水

で処理をしたものとほとんど変わらなかった。図 10 (a) では、薄膜表面に存在する白い粒が減少し、結晶粒が丸みを帯びたことがわかる。ボイドも増加していることがわかる。ただし、硝酸鉄(III)を添加したものと比べて、大きな変化がなかった。陰イオンの種類によっては表面形態にほとんど変化がなかったことから、陰イオンの種類によって硫酸のエッチングを阻害していることが考えられる。

図 12 に EDX の組成分析の結果から算出した Zn/Sn 比を示す。塩化鉄(III)を添加した硫酸で処理をしたものはほとんど変化がなかった。硫酸鉄(III)、硝酸鉄(III)を添加した硫酸に浸漬させた試料の EDX の組成分析の結果から、Zn/Sn 比が減少していることがわかる。このことから、添加した試薬の陰イオンの種類が CZTS のエッチングに大きな影響を与えることが考えられ、特に、塩化物イオンは硫酸のエッチングを阻害していることが考えられる。また、硝酸鉄(III)を添加した硫酸で処理したものは、3 個の添加物のなかでもっとも Zn/Sn 比が大きく変化していることがわかる。このことから、陰イオンのイオン化傾向が関係する可能性が見出された。

これらの結果から、添加した試薬の陰イオンのイオン化傾向によってエッチングレートに変化があると考えられる。また、鉄イオンを添加することで表面形態より先に表面組成が変化することが考えられる。

4. まとめ

これら結果から、硫酸鉄(III)や硝酸鉄(III)を添加することで CZTS のエッチングが進むことがわかった。ただし、塩化鉄(III)を添加した硫酸に浸漬した試薬は CZTS に大きな影響がなかったことがわかった。そのため、CZTS のエッチングには 3 価の鉄イオンの影響だけでなく、添加した試薬の陰イオンの種類が大きく影響するということがわかった。

参考文献

- 1) 小長井誠、山口真史、近藤道雄 編著：「太陽電池の基礎と応用」183,184 頁 培風館 (2010)
- 2) Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu, David B. Mitzi **Device Characteristics of CZTS_{Se} Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency** Advanced Energy Materials **4** (7) 1301465 (2013)
- 3) H. Miyazaki, M. Aono, H. Kishimura, K. Jimbo, H. Katagiri **Effect of surface treatment by hydrogen peroxide solution on Cu₂ZnSnS₄ thin films** physical status solidi **14** (6) 175 (2017)
- 4) M.A.Camacho-Lopez, L.Escobar-Alarcon, M.Picquart, R.Arroyo and G.Cordoba, E.Haro-Poniatowski **Micro-raman study of the *m*-MoO₃ to *α*-MoO₃ transformation induced by cw-laser irradiation** Optical Materials **33** (3) 480 (2011)

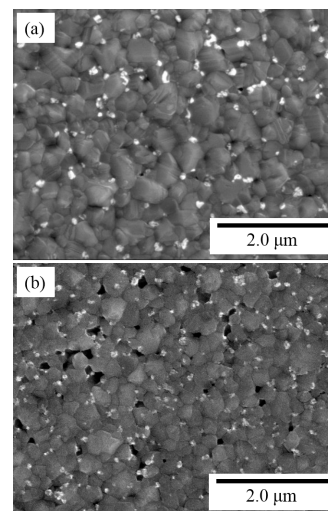


図 10 添加物を変化させた硫酸で浸漬処理した試料の表面 SEM 写真
(a) 塩化鉄 (b) 硫酸鉄

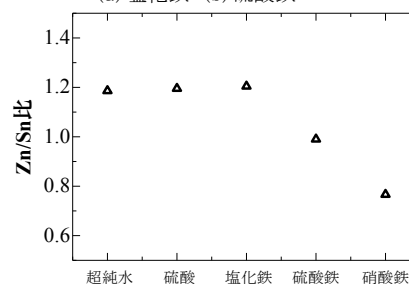


図 12 鉄イオンを変化させたときの EDX の組成分析の結果から算出した Zn/Sn 比

ハロゲン化鉛ペロブスカイトにおけるドーパントの特性： 第一原理計算による検討

First-principles Study of Doping Properties of Lead Halide Perovskites

赤井 慧¹, 中山 隆史²

1. 千葉大学 融合理工学府 物理学コース

Satoshi Akai¹, Takashi Nakayama¹

1. Department of Physics, Graduate School of Science and Engineering,
Chiba University

Abstract Solar cells made of lead halide perovskites like $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ have attracted much attention because of their high efficiency around 23%. In this work, we study the stability and electronic properties of various substitutional dopants, using the first-principles calculations. We found that the Te and Po dopings are effective to realize the p-type system, while the Bi_2Se codoping is useful to produce the n-type syetem.

1. 研究背景・目的

ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は、有機物である CH_3NH_3 と無機物である (Pb+ハロゲン) で構成される有機無機ハイブリット物質である。バンドギャップは約 1.6eV の直接遷移型で、価電子帯はハロゲンの p 軌道と Pb の s 軌道、伝導帯は Pb の p 軌道からなるため、強い光吸収を起こすことが知られている。この特性に加えてその簡便な作製方法から、低コスト・高効率の太陽電池材料として注目され[1]、2018年現在のペロブスカイト型太陽電池の最大変換効率は 23.3% に達している[2]。さらなる発電効率向上には単純な p,n 型の実現が必要で、特にキャリア密度が高く欠陥の少ない試料の作成が望まれる。しかし、n 型作成のための不純物置換を狙い Bi をドーピングすると欠陥が発生し発光効率が落ちてしまうことが報告されている[3]。そこで本研究では、第一原理計算を用いて $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に様々な III~V 族原子を置換ドーピングした系の安定性とその電子状態を調べ、ドーピングに適した不純物を検討した。

2. 計算方法

ドーピング特性を調べるために、Fig.1(a)に示す $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の $3\times 3\times 3$ unit cell を用いた。置換ドーピングを仮定して、この中の 1 つの Pb 原子を III~V 族原子に置換、あるいは 1 つの I 原子を VI 族原子に置換し、形成エネルギーを用いてその安定性を、バンド構造を用いてドナーあるいはアクセプタになりうるかを議論する。さらに Fig.1(b)に示すような、隣り合う 3 原子を同時に置換した codoping も検討する。

計算には密度汎関数理論に基づいた第 1 原理計算(VASP code)を使用した。置換の形成エネルギー E_{form} は、例えば真空中のドーパント α を $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中の Pb と交換させるエネルギーとして以下の式で求め、その解析には、歪エネルギー(置換ドーピングによりバルクに生じる歪のエネルギー)を用いる。ここで $E_{\alpha}^{\text{defect}}/E_{\text{bulk}}$ は置換ドーピングした／しない系の全エネルギー、 μ^{vac} は真空中の原子のエネルギー (化学ポテンシャル) である。また、codoping の安定性を調べるために、分離エネルギー(codopant を遠く離すために必要なエネルギー)を用いる。

$$E_{\text{form}} = E_{\alpha}^{\text{defect}} - E_{\text{bulk}} - \mu_{\alpha}^{\text{vac}} + \mu_{\text{Pb}}^{\text{vac}}$$

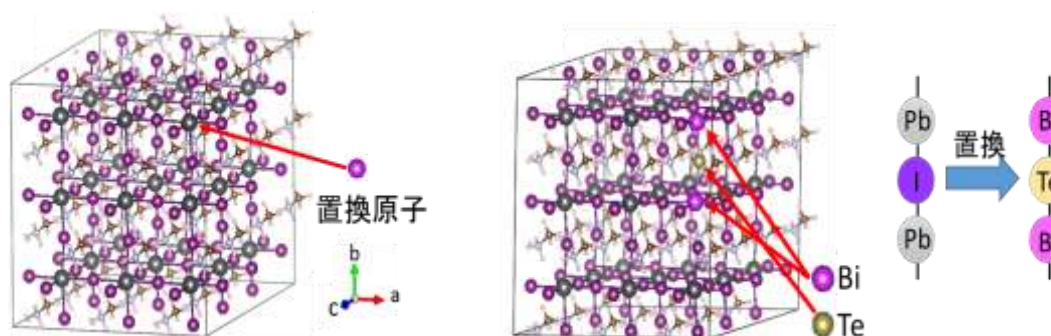


Fig.1 本研究で用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の unit cell。(a)単純置換の場合、(b)codoping の場合。(b) では、右図のように隣接した3原子を置換した。

3. 結果

3-1. Pb 原子サイトへの置換

Fig.2(a)に、様々な原子を Pb 原子サイトに置換した場合の形成エネルギーと歪エネルギーを示す。形成エネルギーは、III 族原子の置換では約 2eV、V 族原子では約 1.5eV で、どちらも大きいため単純な置換は起こりにくいことが分かる。また、いずれも歪エネルギーが小さいこと、IV 族原子の場合は形成エネルギー損が無いことから、ドーパントの電荷不整が形成エネルギー増大の原因と考えられる。

3-2. I 原子サイトへの置換

Fig.2(b)に、いくつかの原子を I 原子サイトに置換した場合の形成エネルギー及び歪エネルギーを示す。S、Se では歪エネルギーは大きいが形成エネルギーは小さい。これは、結晶格子を歪ませるほど周囲と強い結合をしているためだと考えられる。Fig.3 にこれらドーパントが入った場合のバンド構造を示す。Te, Po 置換の場合は、価電子帯上端に電子を部分占有したバンドが現れるため、これら dopant はアクセプタになることが期待される。

3-3. codoping の場合

上記結果から、ドナーの作成が難しいことが分かった。そこでここでは codoping に可能性を検討する。Fig.4 に様々な codoping の場合の形成エネルギーを示す。いずれの場合の形成エネルギーも、Pb サイトへの単純ドーピングの場合(>1.5eV)より小さい。

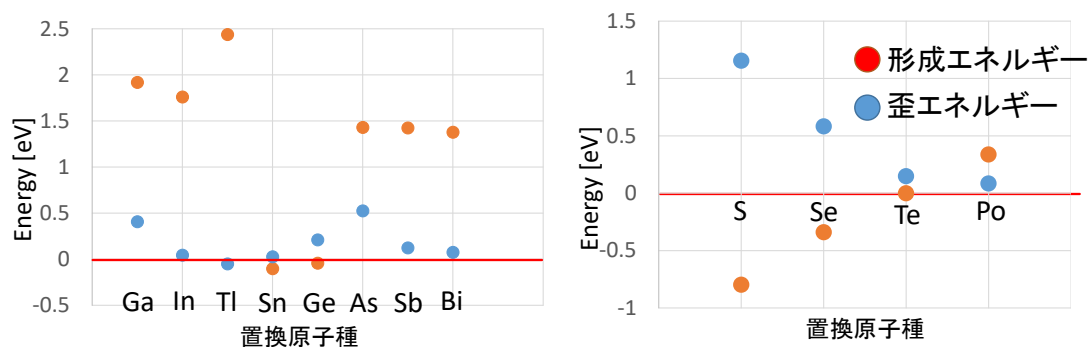


Fig.2 様々な原子を置換ドーピングした場合の形成エネルギーと歪エネルギー。(a)Pb サイトへの置換、(b)I サイトへの置換の場合。

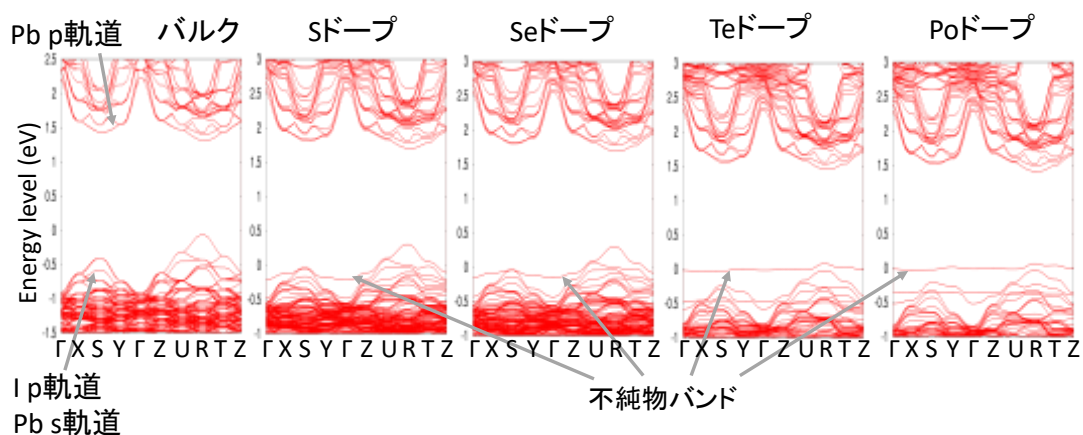


Fig.3 様々な原子をIサイトへ置換した系のバンド構造。

特に Bi_2Se 、 Sb_2Se は小さい。そこで、 Bi_2Se の場合のバンド構造を Fig.5(a)に示す。参考に Bi を単独でドーピングした場合（これは安定ではない）のバンド構造も示す。そのバンド構造を示す。Fig.5(a)から、価電子帯内の上部には Se に起因した平坦な不純物バンドが現れているのが分かる。一方、伝導帯の下端には、Bi 原子を単独でドーピングしたときと同様な位置に、Bi 原子に起因し電子が部分占有な浅い不純物バンドが現れる。この結果から、 Bi_2Se -codoping はドナーを作る有望な方法であることが期待される。

最後に codoping 形成後の系の安定性を考える。Fig.6 のように、codopant が2つ

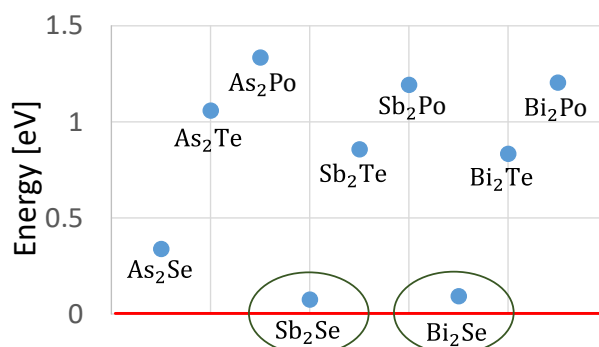
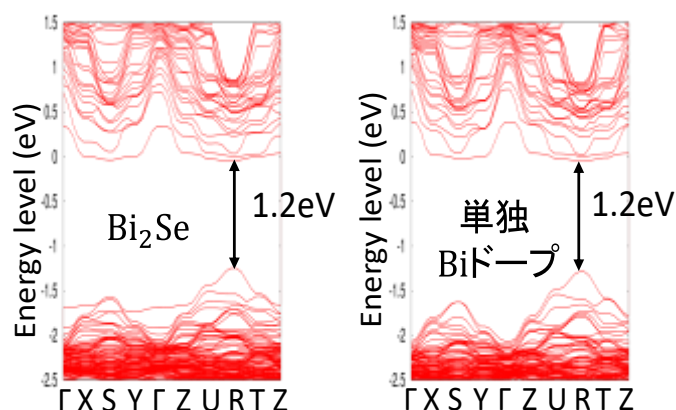


Fig.4 様々な codoping の形成エネルギー。

Fig.5 (a) Bi_2Se を codoping した場合のバンド構造。(b)Bi を単独でドーピングした場合のバンド構造。

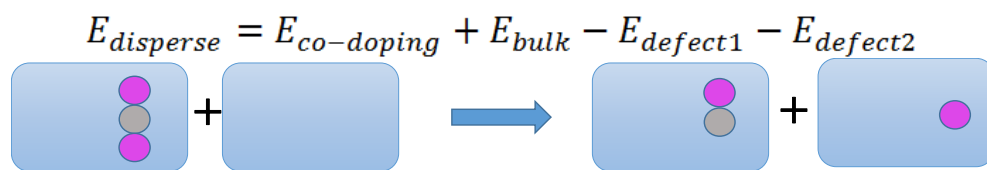


Fig.6 codopant の分離エネルギーの模式図。

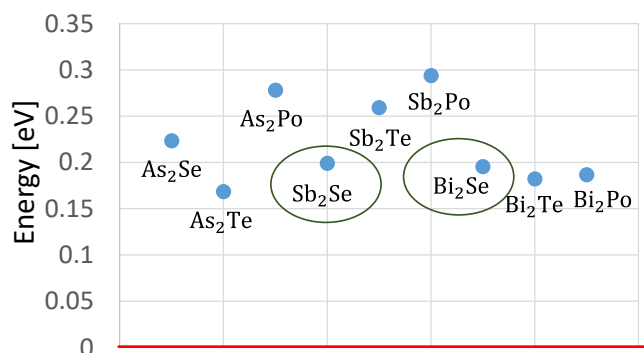


Fig.7 様々な codopant の分離エネルギー。

に分かれることを考える。分かれるために必要な分離エネルギーを Fig.7 に示す。分離エネルギーはいずれの codopant に対しても約 0.2eV であり、常温の熱平衡時にはある程度安定であること、ドーパントを同時供給した場合 codoping を形成しやすいことがわかる。本研究では、codopant が置換することを仮定しているため、他の形態を取る可能性などを検討する必要があるが、n 型を作成するためには 1 つの有望な方法ではないかと考えている。

4. まとめ

本研究では、第一原理計算を用いて、ハロゲン化鉛ペロブスカイトへの置換ドーピングの特性を調べた。その結果、Pb 原子サイトへ V 族原子を置換するとドナーになることが示唆されるが、電子数不整により置換自身の形成エネルギーが大きいため実現は難しい。一方、I 原子サイトへ VI 族原子へ置換すると安定なアクセプタを作成可能なことが分かった。特に Te, Po のドーピングが有望と考えられる。

次に、ドナーの可能性を調べるために、codoping を考えた。その結果、置換原子どうしの結合力が大きいことを反映して、codoping は単純な原子の置換よりも形成しやすいことが分かった。特にバンド構造の観点から、Bi₂Se, Sb₂Se が有望な codopant である。ドーピングにより置換以外の他の欠陥形態が形成されないかどうかを検討することは今後の課題である。

参考文献

- [1] M. A. Green et al., Prog. Photovolt., **26**, 427 (2018).
- [2] National Renewable Energy Laboratory, Best research-cell efficiencies (2018).
- [3] Y. Yamada et al., J. Phys. Chem. Lett. **8**, 5798 (2017)

PLD 法 CuInS_2 薄膜の S アニール温度による異相の変化

Changes in different phase of PLD method CuInS_2 thin film by S annealing temperature

千葉工大¹, 大阪大院工², 島田 新大¹, 沈 用球², 脇田 和樹¹

Chiba Inst. of Tech¹, Osaka Pref. Univ.², Hajime Shimada¹,
Yong-Gu Shim², Kazuki Wakita¹

Abstract Sulfur anneal treatment of CuInS_2 films deposited by PLD method was carried out. For S anneal treatment, the composition ratio of S was performed to be more 50% and the crystal grain size became larger. In addition, it was confirmed that different phases such as Cu_2S which were observed on as-deposited films, disappeared by anneal treatment with temperatures more than 550 °C.

1. はじめに

三元半導体 CuInS_2 は 1.5 eV のバンドギャップと大きな吸収係数をもつため太陽電池材料として期待されている。我々は PLD (Pulse Laser deposition) 法により CuInS_2 薄膜の作製を行っている。今回ガラス基板上に成膜した CuInS_2 薄膜を S アニールすることにより、S 組成比の制御とともに結晶粒径や異相の変化について調べたので報告する。

2. 実験方法

本研究で使用した CuInS_2 多結晶は Cu, In, S 粉末を Cu:In:S=1:1:2 のモル比率で混合した粉末試料を加圧成形し、石英管に真空封入を行った後、電気炉を用い 900 °C で 96 時間の焼結を行い作製した。作製した多結晶は組成比調整のため S と In_2S_3 粉末を新たに加えて粉碎混合、加圧成形し、石英管に真空封入した後、400°Cにて 1 時間の焼結を行って CuInS_2 ターゲットを作製した。薄膜作製に用いたパルスレーザー堆積 (PLD) 装置を Fig. 1 に示す。ターゲットである CuInS_2 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, 繰り返し周波数 10 Hz) を使用した。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、パルスエネルギー 0.8 J/cm², 基板温度 500 °C, 堆積時間は 5 時間に設定して、作製した CuInS_2 ターゲットと SLG 基板を用い薄膜を製作した。その後 CuInS_2 薄膜と S の粉末を石英管に真空封入して 450 から 650 °C の温度にて 1 時間アニール処理を行った。

薄膜の組成分析評価のために EPMA (Electron Probe Micro Analyzer), 薄膜の表面及び断面評価のため電子顕微鏡 (SEM), 結晶構造の評価のために X 線回折 (XRD) 測定, さらに薄膜の異相状態やその分布を調べるため共焦点顕微システムを用いてラマン散乱分光測定を行った。

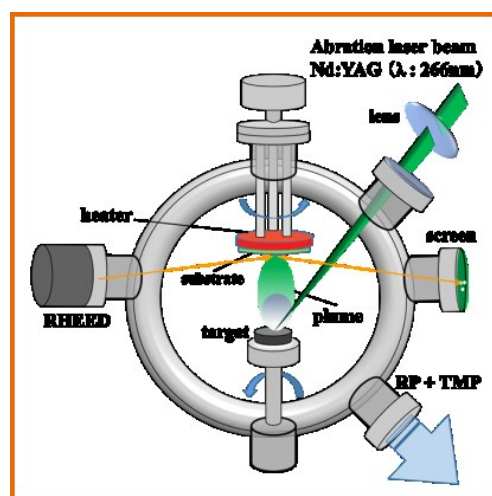


Fig. 1 Schematic diagram of PLD apparatus.

3. 結果および考察

3.1 EPMA による組成分析及び薄膜表面と断面の SEM 像

Table I にそれぞれのアニール温度に対する薄膜の組成比を示す。S アニール処理を行うことによって、アニール前 41%であった S の組成比率はいずれのアニール温度においても 50%を越えた。Figure 2 にアニール前とアニールした薄膜の S/metal 比の変化を示す。S アニールすることにより増加した S の組成比率はアニール温度の上昇とともに減少し、最も高温の 650 °C アニールにおいて、組成比が化学量論比に近い数値となった。また、今回の研究では Cu/In 比にはアニール温度による関連性はみられなかった。Figure 3 に薄膜の表面と断面の SEM 像を示す。S アニールによる薄膜の表面は緻密になり、アニール温度の高いものは大きなグレインの結晶粒をもつ結晶となった。これは S アニールによって S が十分に充填されたことが要因と思われる。

Table I Annealing temperature and composition ratio on CuInS₂ films.

	as depo.	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
Cu [at.%]	24.6	19.39	13.93	18.18	16.13	22.53
In [at.%]	34.1	23.75	27.34	25.27	28.71	24.47
S [at.%]	41.3	56.85	58.76	56.6	55.16	52.95
S/Metal	0.70	1.32	1.42	1.30	1.23	1.13

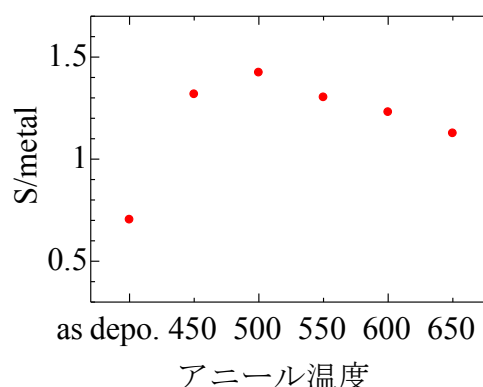


Fig. 2 Change in S / metal ratio on the films by S anneal treatment.

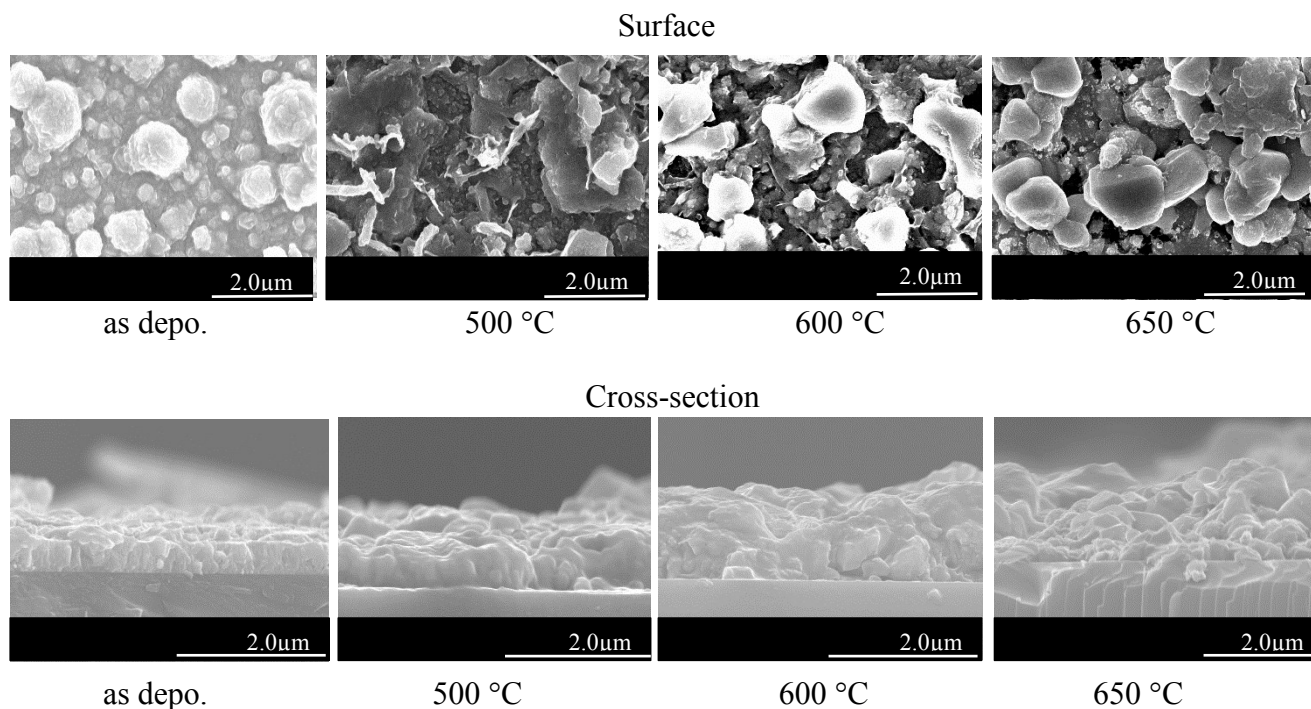


Fig. 3 Surface and cross-section images of SEM on CuInS₂ films.

3.2 結晶構造

Figure 4 に S アニール処理前後の XRD の結果を示す。すべての薄膜において得られた XRD パターンはカルコパイライト構造をもつ CuInS_2 のものと一致した。アニール処理前 $2\theta = 36^\circ, 39^\circ$ 付近で観測された異相(Cu_2S , CuS)の回折ピークが S アニールによって検出されなくなった。アニールにより $2\theta = 45^\circ, 47^\circ$ 付近に異相ピークが生じる薄膜もあったが、 600°C アニール薄膜からは異相がほとんど検出されなかった。Figure 5 にはラマン散乱分光測定の結果を示す。 $450, 500^\circ\text{C}$ にてアニールした薄膜では Cu_2S のピーク(472 cm^{-1})^[1]より高波数側の 488 cm^{-1} 付近に異相と思われるピークが検出された。この異相は 550°C を超える温度のアニールでは検出されなくなった。また、高いアニール温度では支配的な振動モードが E(L) から A_1 モードに変わった。

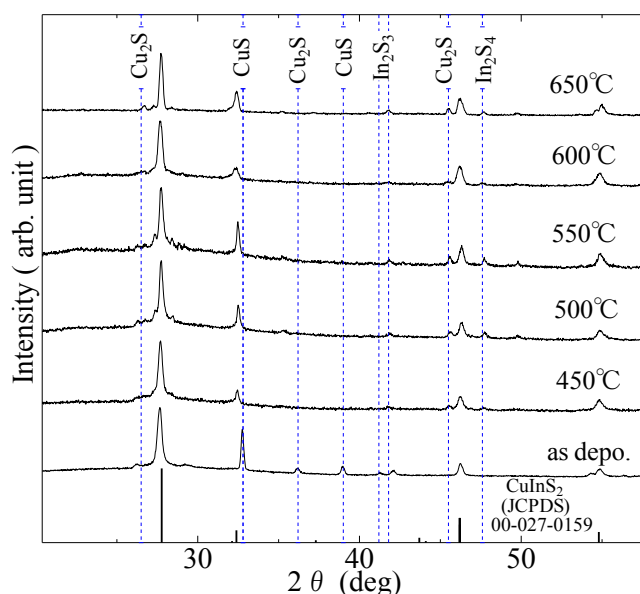


Fig. 4 XRD pattern on CuInS_2 films.

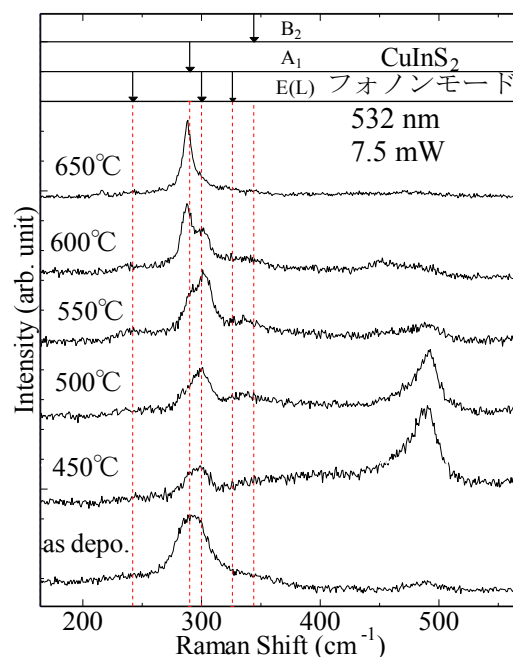


Fig. 5 Raman scattering spectra and phonon modes in CuInS_2 .^[2]

3.3 ラマンマッピングによる異相状態の確認

Figure 6 に S アニール処理前 CuInS_2 薄膜における異相(Cu_2S)の表面分布を示す。ラマンマッピングおよびラマンスペクトルからアニール前の異相である Cu_2S が $50\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下の領域(15 point $\times$ 15 point より)において薄膜表面に分布していることがわかる。

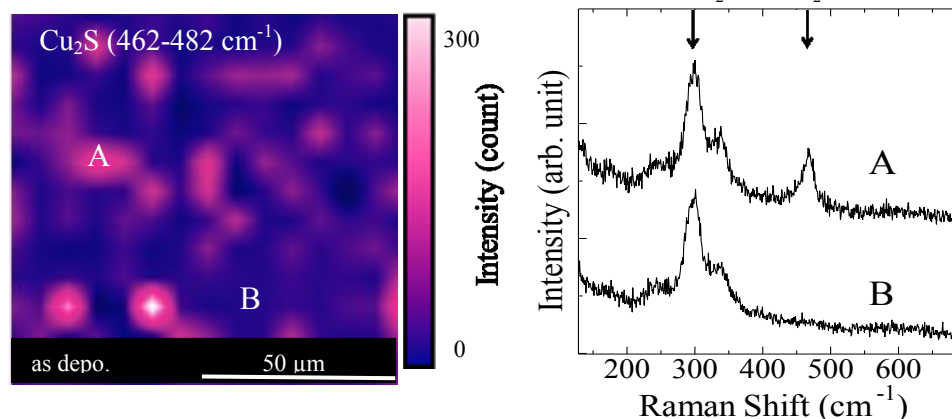


Fig. 6 Raman mapping ($462\text{--}482\text{ cm}^{-1}$) and spectra on as-depo. film.

Figure 7に低温及び高温でのSアニール薄膜表面のラマンマッピングを示す。450 °Cのアニールにより Cu_2S とは異なる 488 cm^{-1} 付近にピークのみられる異相が薄膜表面全体に形成されていることがわかる。また、 CuInS_2 のピークの強さが場所によってばらつきがあることもわかる。しかし、アニール温度が $650\text{ }^\circ\text{C}$ の薄膜では 488 cm^{-1} のピーク及び Cu_2S のピークはみられなくなった。

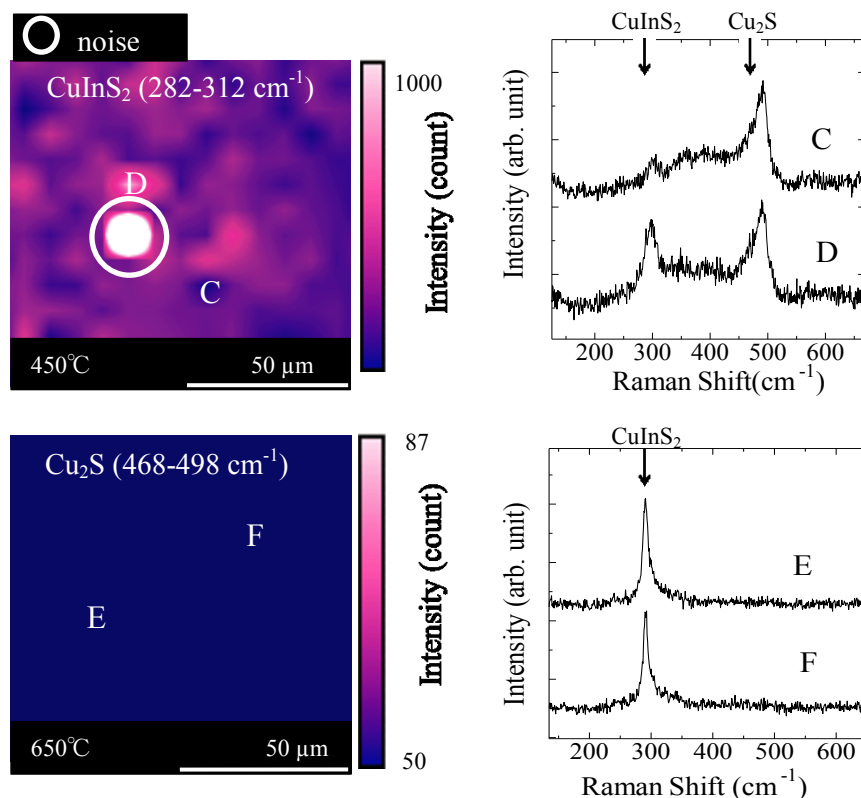


Fig. 7 Raman mapping and spectra on the films with annealing temperatures of 450 and $650\text{ }^\circ\text{C}$.

4. 結論

S アニールにより CuInS_2 薄膜の S 組成比率は 50%を越えた。これにともない S アニールによる CuInS_2 薄膜の結晶粒径は大きくなり、異相も改善されることを確認した。特に高温でアニールした薄膜にこれらの改善が顕著にみられた。また、ラマン散乱測定からアニール前薄膜表面に Cu_2S が $50\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下の領域で分布していることを確認した。S アニールすることで Cu_2S とは異なるピーク位置に異相を生じるようになり、その異相ピークは $650\text{ }^\circ\text{C}$ のアニールで検出されなくなることがわかった。これらの結果から $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上での S アニールが高品質薄膜に効果的であるとわかった。

謝辞

本研究の一部は文科省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(平成 25～29 年度 No. S1311004) の支援を受けて実施された。

参考文献

- [1] Yung-Tang Nien and In-Gann Chen. Journal of Alloys and Compounds 471 (2009) 553-556.
- [2] W. H. Koschel and M.Bettini phys. Stat. sol. (b) 72, (1975) 729-737.

CuInSe₂ 結晶の合成と評価 Preparation and investigation of CuInSe₂

西村 拓哉, 服部 拓人, 米田 稔, 久保 徹郎

岡山理科大学 理学部 応用物理学科

Takuya Nishimura, Takuto Hattori, Minoru Yoneta, Tetsuro Kubo
Department of Applied Physics, Okayama University of Science

Abstract CuInSe₂ crystals have been prepared at 1050°C using compound substances as sources. We investigated the possibility of making crystals of using X-ray diffraction and evaluated the samples by surface morphology. The crystals show the X-ray diffraction pattern of CuInSe₂ with chalcopyrite structure.

1. はじめに

I-III-VI₂族系化合物半導体は直接遷移型のバンド構造を有し、更にバンドギャップの制御が可能である。また、光吸収係数が大きいことから薄膜太陽電池材料として注目されている。その中で、Cu(In,Ga)Se₂ 化合物半導体は、高い変換効率を有する太陽電池材料として研究開発が行われて、実用化に至っている。一方、I-III-VI₂族系化合物半導体をベースとする化合物半導体電池の更なる高効率化を目指すには、キャリア再結合過程の理解のみならず、化合物半導体自体の組成制御や様々な結晶欠陥に関する知見を深めることが必要である。

一般に半導体の基礎物性の解明に取り組むには、化学量論比を満たすと共に格子欠陥の少ない単結晶が求められる。これまでに、I-III-VI₂族系化合物半導体において、In 溶媒を用いた溶液成長にて高品質なバルク単結晶を成長できることが報告された[1-4]。今後、こうした高品質なバルク単結晶を用いた物性研究が広く実施される事で、シリコン半導体の欠陥制御技術が複雑なデバイス構造を実現させたと同様に、I-III-VI₂族系化合物半導体においても欠陥制御のみならずマテリアルデザインが可能となることが期待される。

本研究ではI-III-VI₂族系化合物半導体の基礎物性研究に寄与するために高品質な多結晶および単結晶成長を目指して、CuInSe₂の合成と評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

CuInSe₂の合成には、Cu₂Se 化合物粉末 (99.9%) と In₂Se₃ 化合物粉末 (99.999%) を用いた。両方の粉末材料を同モル数だけ乳鉢にて混合した。そして、片端を閉じた透明石英管の内面にカーボンコートを施し、粉末材料を入れた後、透明石英管内を 5×10^{-5} Torr 以下に真空引してから他端を封じて試料アンプルを作製した。また、合成実験には自動温度調節計を備えた電気炉を用いた。自動温度調節計を使って 1~2°C/min で昇温速度を制御し、約 1050°C まで昇温した後、概ね 40 時間の加熱することで合成を行った。

本研究で合成した化合物を評価するために、金属顕微鏡を使って表面モフォロジー観察を行い、粉末 X 線回折装置 (X-ray diffraction : XRD) にて結晶性の評価を行った。また、電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) を使って、合成された化合物の組成分布や組成比について調べた。

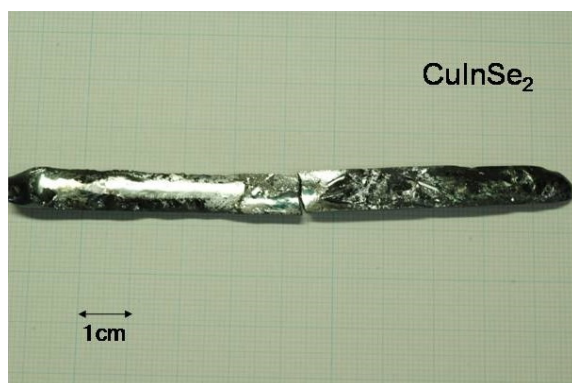


Fig. 1 合成された CuInSe 化合物
インゴット

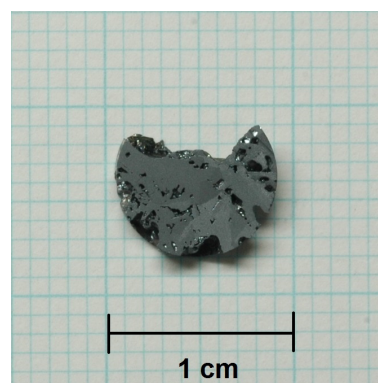


Fig. 2 CuInSe 化合物の断面像

3. 実験結果と考察

図 1 に合成された直後の CuInSe 化合物インゴットのイメージを示す。 Cu_2Se と In_2Se_3 の合成反応式より、2つの化合物をそれぞれ1モルだけ反応させることによって、2モルの CuInSe_2 化合物を生成することができる。そこで、試料アンプルに原料化合物を同モルだけチャージして熱処理を行った。熱処理後の試料アンプル内には、原料としてチャージした化合物粉末を全く観察することができなかった。これは、少なくとも Cu_2Se と In_2Se_3 から CuInSe 化合物の合成反応が試料アンプル内で完全に起こったことを示している。また、2つの化合物原料は、本来、何れも黒色系の粉末であったが、合成された CuInSe 化合物インゴットの表面は金属光沢を有していた。ただし、表面光沢は一様では無く、観察する角度によって異なった光沢を有している。即ち、 CuInSe 化合物インゴットは、高い平坦性を有する様々な大きさの部位が集まって構成されていることが伺える。

図 2 は CuInSe 化合物インゴットから切り出した試料の断面像である。切り出された試料表面を平坦にするために、アルミナ研磨剤(#1000～#3000)を使って表面を研磨した。図 2 より、試料面に凹やクレバスを観察することができる。これは、 CuInSe 化合物を合成後、高温からの急速な降温過程にて、インゴット内部に空洞が取り残されたことを示している。また、凹やクレバスが存在しない領域にはモザイク状のモフォロジーが見られ、インゴットが多結晶であることを示している。

合成した CuInSe インゴットの結晶学的特性を調べるために XRD 測定を行った。図 3 に XRD スペクトルを示す。インゴットを 6 分割後、インゴットの片端を(a)として、(a)から(f)まで順に粉末化し、XRD スペクトルを測定した。図 3(a)の XRD スペクトルより、合成された化合物は、主に

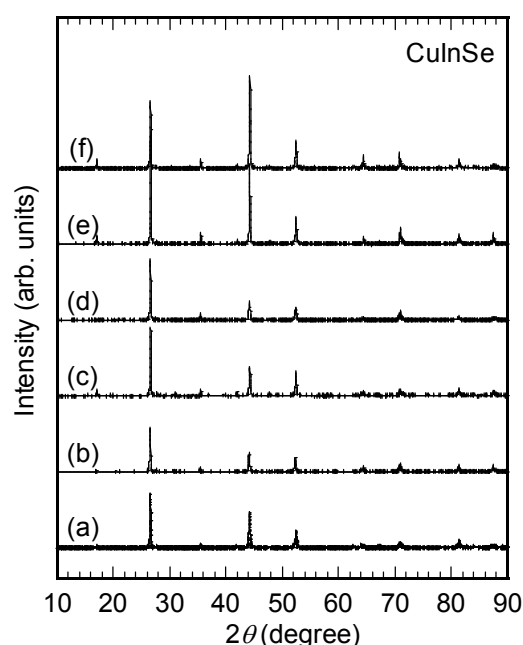


Fig. 3 合成された CuInSe 化合物
の XRD スペクトル

26.50° , 44.18° , 52.33° , 64.37° , 70.78° , 81.26° , 87.41° に鋭い回折ピークを有している。また、(a)～(f)のXRDスペクトルが何れも同じ回折ピークを持つことから、インゴットの全域で、一様な結晶性を有していることが分った。

図4に合成したCuInSeのXRDスペクトルとこれまでに報告されているCuInSe₂ および合成に用いたCu₂SeとIn₂Se₃結晶他のXRDスペクトル(JCPDSカード)を示す。CuInSe₂結晶のXRDスペクトル中の 26.63° , 44.29° , 52.45° , 64.40° , 70.65° , 81.25° の回折ピークは、合成したCuInSe化合物から観察されたものと概ね一致している。一方、本研究で合成原料として用いたCu₂SeやIn₂Se₃の結晶相からのXRDスペクトルとは異なっている。また、CuInSe化合物には(Cu₂InSe)_{0.14}(In₂Se₃)_{0.86}他の結晶相も知られているが、合成した化合物中にそうした結晶相は含まれていないことから、CuInSe₂化合物多結晶のみを合成することができた。

図5にCuInSe化合物の走査型電子顕微鏡イメージを示す。走査型電子顕微鏡イメージから複数の結晶粒界と窪みを観察することができた。また、窪みの内側は、平均粒子径4 μm (#3000)で研磨された試料表面と比較して滑らかであることが分かった。一方、試料表面の反射電子組成像は、場所に寄らず殆ど濃淡が見られなかった(図5(b))。一般に、反射電子組成像は原子組成分布を反映していることから、合成された化合物の組成が均一であることに他ならない。そこで、試料表面がCuInSe化合物の原子組のみで形成されていると仮定し、その原子組成をエネルギー分散型X線分析(EDS)してCu:In:Seの比を調べたところ、In原子の割合が1割程度少なく示された。これは、EDSの分析精度に由来すると考えられる。

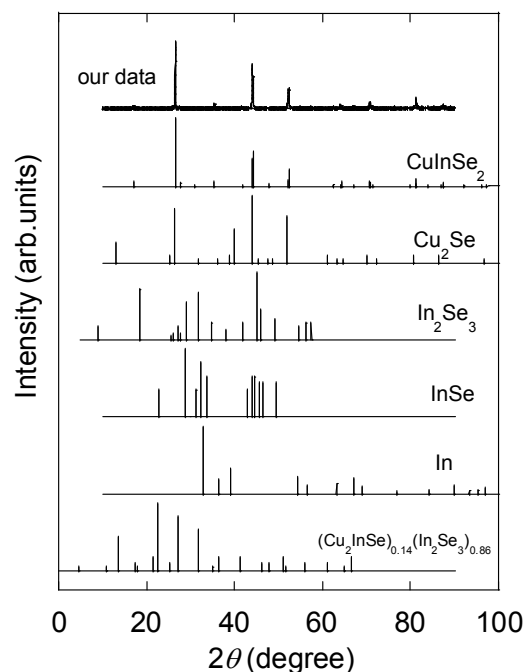


Fig. 4 CuInSeのXRDスペクトル

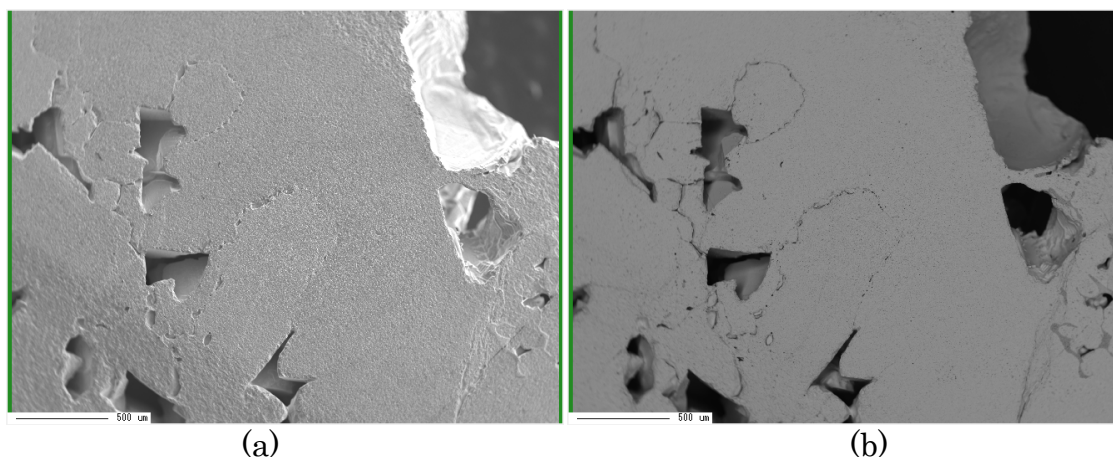


Fig.5 CuInSe化合物の走査型電子顕微鏡観察
(a): 走査電子顕微鏡像、(b): 反射電子組成像

4. 結論

Cu₂Se 化合物と In₂Se₃ 化合物を出発原料として、石英管製の試料アンプルに同モルだけ封入し、約 1050 度で熱処理することによって、CuInSe 化合物の合成を行った。合成された CuInSe 化合物は金属光沢を有し、CuInSe₂ 相以外の結晶相は観察されなかった。本研究より、Cu₂Se と In₂Se₃ から CuInSe₂ を合成するとき、化学量論に従って CuInSe₂ 多結晶を生成できることが分った。

参考文献

- 1) 三宅秀人, 杉山耕一, 日本結晶成長学会誌, Vol.19 (1992) p217.
- 2) H. Miyake and K. Sugiyama, *J. Cryst. Growth* **125** (1992) 548-552.
- 3) H. Miyake, T. Hayashi and K. Sugiyama, *J. Cryst. Growth* **134** (1993) 174-180.
- 4) H. Miyake, T. Murata and K. Sugiyama, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, Proc. 11th ICTMC, Salford, (1997)79-82.

PLD 法による CZTS 薄膜とターゲットとの組成比の関係

Relationship composition ratio with target of CZTS films deposited by PLD method

後藤 優太¹, 小谷 昌大¹, 沈 用球², 脇田 和樹¹

1. 千葉工業大学大学院 工学研究科 電気電子情報工学専攻

2. 大阪府立大学 工学研究科 電子・数物系専攻 電子物理工学分野

Yuta Goto¹, Masahiro Kotani¹, Yong-Gu Shim², Kazuki Wakita¹

1. Chiba Institute of Technology, 2. Osaka Prefecture University

Abstract Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) polycrystalline target having a uniform composition were prepared by solid phase reaction method with CZTS polycrystal, ZnS, SnS, and S powders. CZTS films were deposited on a soda-lime glass substrate using the target having Cu-poor, Zn-rich, and S-rich composition ratio by pulse laser deposition (PLD). We confirmed that composition control of CZTS polycrystalline target is effective for improving composition of CZTS thin films.

1. はじめに

四元系半導体 Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)は構成元素に希少元素および有毒元素を用いないことから、環境調和型の半導体といえる。またバンドギャップは約 1.5 eV であり、太陽電池吸収層の最適値に近いことから太陽電池材料として高いポテンシャルを有する。一方、これまでの研究において太陽電池材料として CZTS における最適組成比率が報告されている¹⁾。最近、我々は PLD (Pulse laser deposition)法を用いて作製した高い組成比均一性を有する CZTS 薄膜を報告したが²⁾、優れた変換効率を有する組成比率まで十分制御できなかった。今回は、ターゲットの組成比を調整するために、CZTS 多結晶と ZnS, SnS 粉末とともに新たに S 粉末を添加して、多結晶ターゲットを作製した。このターゲットを用いて、薄膜を作製した結果、Cu/(Zn + Sn) = 1.0, Zn/Sn = 1.4 となり、以前報告した薄膜と比較して改善したので報告する。

2. 実験

ターゲット原料の CZTS 多結晶として、Cu, Zn, Sn, S 粉末を Cu:Zn:Sn:S = 2:1:1:4 の化学量論比で粉碎混合した粉末試料を加圧成形し、石英管に真空封入を行った後、電気炉を用い 950 °C, 96 時間の焼結を行って作製した。前回作製した CZTS 多結晶を A, 今回作製した CZTS 多結晶を B とする。次に、組成比調整の際に前回は CZTS 多結晶 A と ZnS, SnS 粉末を用いて Cu/(Zn + Sn) = 0.66, Zn/Sn = 1.18, S/Metal = 1.02 の混合比率にて多結晶ターゲット A' を作製した。一方、今回は CZTS 多結晶 B と ZnS, SnS 粉末だけでなく新たに S 粉末を添加して Cu/(Zn + Sn) = 0.55, Zn/Sn = 1.19, S/Metal = 2.35 の混合比率にて多結晶ターゲット B' を作製した。なお組成比調整した粉末試料を加圧成形し、石英管に真空封入した後、電気炉を用い 400 °C で 1 時間の焼結を行って CZTS 多結晶ターゲット A', B' とした。CZTS 薄膜では、CZTS 多結晶ターゲットおよび SLG 基板を真空チャンバー内部に 3.5 cm の距離で対向するよう設置し、真空チャンバーを 4.0×10⁻⁴ Pa 以下まで排気した後、基板温度を 500 °C に設定した。パルスレーザーは Nd:YAG レーザ (波長 : 266 nm, パルス幅 : 10 ns)を用い、0.5 J/cm² のパルスエネルギーのビームを CZTS 多結晶ターゲットに照射し、SLG 基板上へ CZTS 薄膜を成膜した。前回作製した CZTS 薄膜を A'', 今回作製した CZTS 薄膜を B'' とす

る。作製した多結晶ターゲットおよび CZTS 薄膜は X 線回折測定, ラマン分光測定, FE-SEM による表面観察, EPMA による組成分析を実施し, 評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 組成比調整後多結晶の EPMA による組成分析

Table I に化学量論比にて作製した CZTS 多結晶 A, B, 組成比調整後 CZTS 多結晶ターゲット A', B', CZTS 薄膜 A'', B'' の EPMA の組成分析結果を示す。前回作製した CZTS 多結晶ターゲット A' は $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.79$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.04$, $\text{S}/\text{Metal} = 0.95$ の組成比率となっていたが, 今回作製した CZTS 多結晶ターゲット B' では, CZTS 多結晶 B と ZnS 粉末, SnS 粉末に加え, 新たに S 粉末を追加混合した結果, $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.57$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.1$, $\text{S}/\text{Metal} = 1.38$ となり, Cu-poor, Zn-rich, S-rich である多結晶ターゲットの作製に成功した。

Table I Atomic percentage and ratios for metallic elements of the bulk CZTS poly-crystals and thin-films using EPMA measurements.

Sample	Cu [at.%]	Zn [at.%]	Sn [at.%]	S [at.%]	————	—	——
CZTS A	26.1	13.2	10.0	50.6	1.12	1.32	1.03
CZTS Target A'	22.6	14.6	14.1	48.8	0.79	1.04	0.95
CZTS Film A''	31.6	14.1	13.6	40.7	1.14	1.04	0.69
Sample	Cu [at.%]	Zn [at.%]	Sn [at.%]	S [at.%]	————	—	——
CZTS B	27.1	13.5	10.5	49.8	1.13	1.29	0.98
CZTS Target B'	16.2	15.5	12.8	55.5	0.57	1.1	1.38
CZTS Film B''	26.4	15.6	10.8	47.2	1.00	1.44	0.89

3.2 CZTS 薄膜

3.2.1 XRD 測定による異相物質の解析

CZTS 薄膜 A'', B'' の XRD パターンに加えてケステライト CZTS ピーク (ICDD Data:00-026-0575) を Fig.1 に示す。XRD の結果から, CZTS 薄膜 A'' では SnS に起因する回折パターンや Unknown のピークが確認されたが, CZTS 薄膜 B'' においては目立った異相などは確認されず, CZTS の回折パターンを確認した。この結果から, 新たに S 粉末を添加して作製した多結晶ターゲットを用いて作製した CZTS 薄膜 B'' の方が異相物質の改善がみられることから, 多結晶ターゲットにおいて組成比率を制御することにより, 薄膜における異相物質の改善できることがわかった。

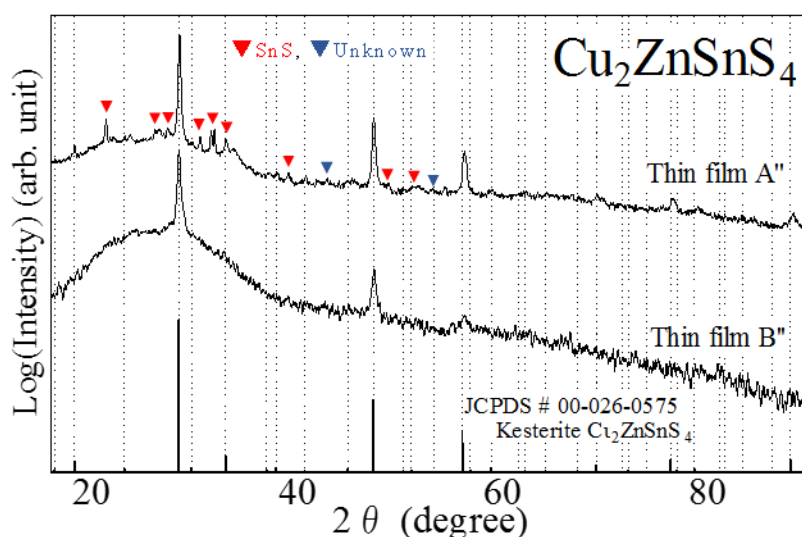
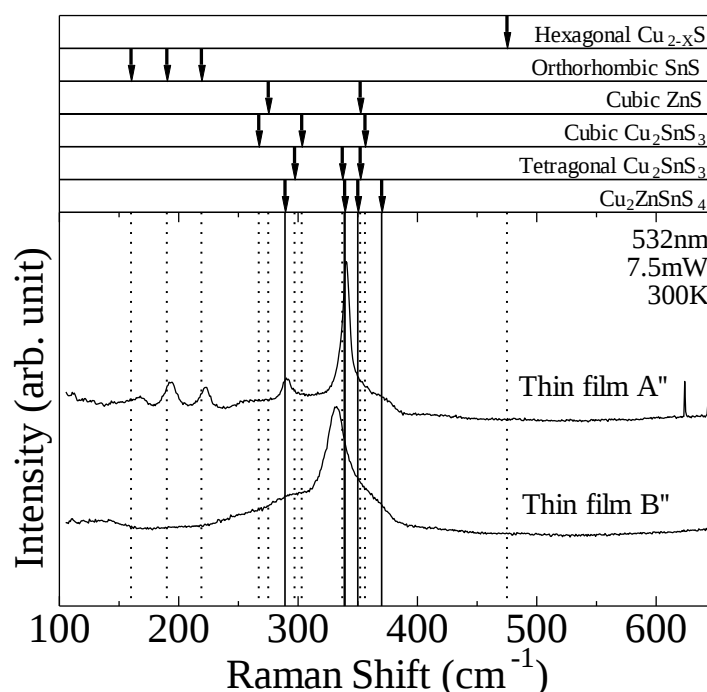


Fig.1 XRD patterns of CZTS thin-films.

3.2.2 ラマン分光法測定による異相物質の解析

Figure 2 に CZTS 薄膜 A'', B'' のラマン分光法測定の結果を示す。ラマンスペクトルの結果から, CZTS 薄膜 A'' では SnS(189 cm^{-1})のピークを観測したが, 今回作製した CZTS 薄膜 B'' では SnS などの目立った異相は検出されず, CZTS(339 cm^{-1})の回折パターンを確認した^{3,4)}。XRD 測定による結果と同様に, ラマン散乱の結果においても新たに S 粉末を添加して作製した多結晶ターゲット B' を用いて作製した CZTS 薄膜 B'' の方が異相物質の改善がみられることがわかった。

Fig.2 Raman spectrum of CZTS thin-films⁵⁾.

3.2.3 EPMA による組成分析および表面マッピング

Table I から今回作製した薄膜 B'' における組成比率は $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 1.00$, $\text{Zn}/\text{Sn} =$

1.44, $S/(Cu + Zn + Sn) = 0.69$ となったことから, 前回作製した薄膜 A' と比較して, Zn, S の含有量の増加, Cu の含有量の減少が確認され, 薄膜の組成比に改善がみられた。また, CZTS 薄膜 B' の EPMA 分析による Cu, Zn, Sn, S 原子のマッピング結果から組成比の均一性が確認された (Fig. 3)。

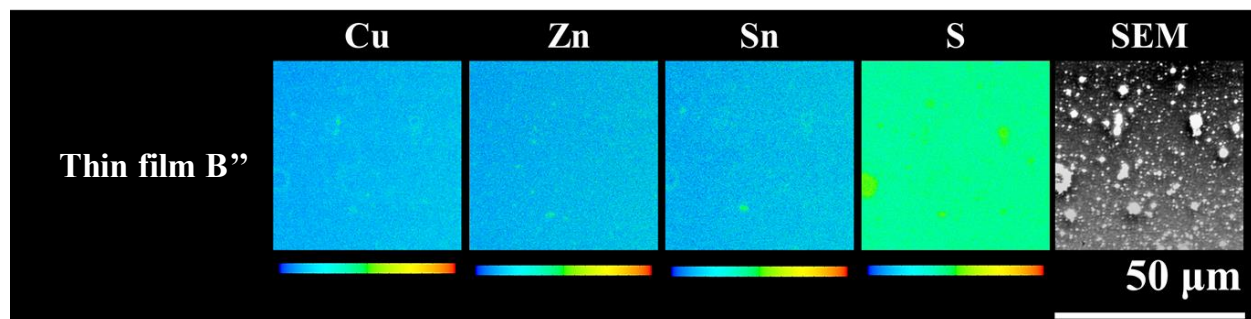


Fig.3 Element mappings of EPMA on CZTS thin-film.

3.2.4 FE-SEM 像観察

Figure 4 に CZTS 薄膜 B' の表面および断面 FE-SEM 像を示す。今回堆積した CZTS 薄膜の厚さは約 0.2-0.3 μm であると確認した。

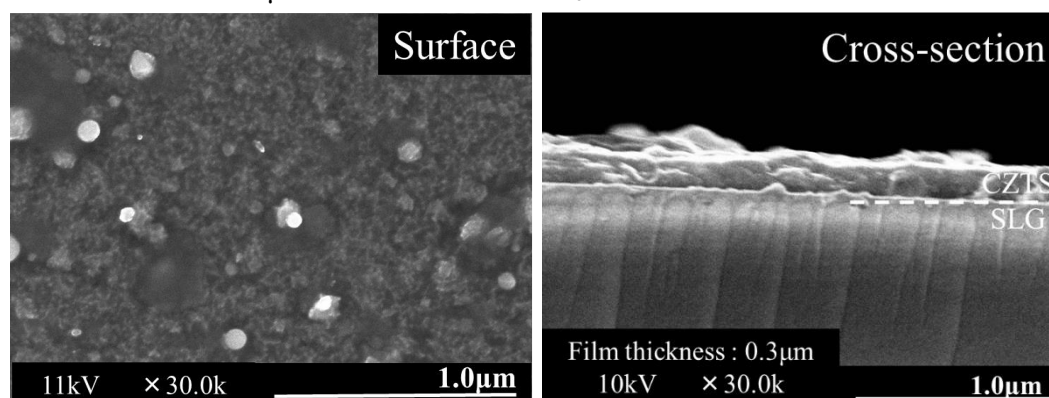


Fig.4 Surface and cross-section of CZTS thin-films.

4. 結論

CZTS 多結晶と ZnS, SnS 粉末だけでなく, S 粉末を添加して多結晶ターゲットを作製した結果, $Cu/(Zn + Sn) = 0.57$, $Zn/Sn = 1.1$, $S/Metal = 1.38$ となり Cu-poor, Zn-rich, S-rich の組成比率を有する多結晶の作製に成功した。またこのターゲットを用いて堆積した CZTS 薄膜においては Zn, S の含有量が増加し Cu の含有量は減少し, 薄膜の組成比の改善がみられた。また CZTS 薄膜の X 線回折およびラマン散乱測定により SnS などの目立った異相は検出されなかった。

謝辞 本研究の一部は文科省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成 25 年～29 年度 No. S1311004）の支援を受けて実施された。

参考文献

- 1) H. Katagiri, *et al.*, Appl. Phys. Express **1**, 041201 (2008).
- 2) M. Kotani, *et al.*, Phys. Status solidi C, **14**, 1600212 (2017).
- 3) S. Das, R. M. Krishna, S. Ma, K. C. Mandal, Journal of Crystal Growth **381**, 148-152 (2013).
- 4) P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, A. F. Da Cunha, J. Alloys Compds. **509**, 7600-7606 (2011).
- 5) B. Shin, *et al.*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **21** 72 (2013).

太陽電池への応用に向けた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ バルク結晶の物性評価

Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk crystals for the photovoltaic application

坪井 大¹, 大石 耕一郎¹, 涌井 孝太郎¹, 石月尚宏¹, 竹内 麻希子¹,
青柳 成俊¹, 尾崎 俊二², 島宗 洋介¹, 片桐 裕則¹

1. 国立高専機構・長岡高専, 2. 群馬大学

Masaru Tsuboi¹, Koichiro Oishi¹, Kotaro Wakui¹, Naohiro Ishizuki¹, Akiko Takeuchi¹,
Naritoshi Aoyagi¹, Shunji Ozaki², Yosuke Shimamune¹, Hironori Katagiri¹,

1. National Institute of Technology, Nagaoka College

2. Gunma University

Abstract $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk crystals were synthesized by spark plasma sintering (SPS) method. The quantitative ratio of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ phase was estimated at more than 98 vol.% by Rietveld method. The broad emission band peaked at about 1.25 eV observed in Photoluminescence spectra. This emission was disappeared after the sulfur annealing. At the same time, resistivity decreased and the carrier density increased. After the following annealing in vacuum, those values were returned again. The Hall mobility was quite low.

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ は太陽電池の光吸収層として最適な約 1.5eV の禁制帯幅を持つ^[1]とされ、主に薄膜太陽電池材料として研究されている。一方、バルク結晶については、化学気相 (Chemical Vapor Transport : CVT) 法^[2]、THM^[3] (Traveling Heater Method)、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) 法^[4]で作製した報告があるものの、多いとは言い難い。また、安価で地殻中に豊富に存在する元素で構成されるため、我々は、バルク結晶を用いた太陽電池にも有意性があると考えている。

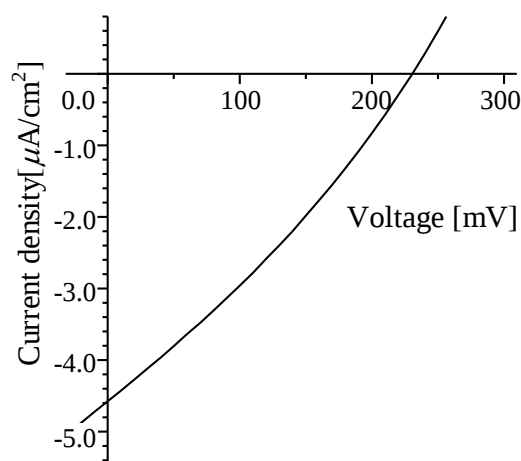


Fig.1 J-V curve of a Al/ITO/CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /Au solar cell

Fig.1 は、我々が試作した Al/ITO/CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /Au 構造の光照射下 (AM 1.5G) の電流-電圧特性である。電流密度が非常に小さい。CdS との接合や各界面の状態等にも問題があると考えられるが、厚さ 500~700 μm の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ バルク結晶の物性が大きく関与していることが推察される。そこで本稿では、EDS 組成分析、粉末 X 線回折及び Rietveld 法による結晶学的評価、フォトルミネッセンス (PL) による光学的評価、抵抗率測定及びホール効果測定による電氣的評価を、同一試料に対して適用した結果を報告する。また、類似化合物である CuGaS_2 では硫黄雰囲気中熱処理により抵抗率が低減することが報告^[5,6]されていることから、硫黄雰囲気中熱処理も試みた。

2. 実験方法

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ バルク結晶は、SPS 法で作製した。SPS 法は、出発材料粉末を黒鉛型に充填し、真空中で加圧と通電加熱を行う結晶作製法である。一般に高速プロセスとされており、多結晶が得られる。出発材料には、熔融法で作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 粉末を使

用した。モル比 2 : 1 : 1 で秤量した Cu (5N), Zn (5N), Sn (5N) から作製した Cu-Zn-Sn 合金と化学量論比量の S (6N) を熔融して得た結晶を粉碎し、粒径 $45\mu\text{m}$ 以下に整えた。背圧約 10Pa 以下で 700°C , 60MPa, 保持時間 10min. で焼結した。得られたバルク結晶を厚さ約 0.5mm のウェハ状に切り出し、粒度 $0.3\mu\text{m}$ まで研磨した。

硫黄雰囲気中熱処理は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ウェハと最大蒸気圧を得るのに十分な量の硫黄を石英アンプル内に真空封入し、 550°C , 10 時間で行った。効果を確認するために、評価後の試料に同じ条件で真空中熱処理を施し、比較した。

組成分析は EDS で行い、5 点の測定結果を平均した。

粉末 XRD 測定には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した (リガク Miniflex)。FT (モード) で測定範囲 $10^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$, scanning step 0.01° として測定した。得られた粉末 XRD パターンに対して、結晶相の定量分析を行った。結晶構造モデルに使用した、ordered^[7, 8]または disordered kesterite^[9, 10]モデルを Fig.2 に示す。この他に異相として考えられる、六方晶の CuS ^[11]、立方晶の ZnS ^[12]、直方晶の SnS ^[13]を使用した。

PL は、ランプ (467nm) を励起光源として測定した。

抵抗率は、四探針法で測定した。また、Van der Pauw 法によるホール効果測定から、抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を測定した。

3. 結果及び考察

EDS 組成分析の結果を Fig.3 に示す。組成は一様であったが、やや S-poor であった。

粉末 XRD パターンを Fig.4 に示す。112 回折ピークに代表される 3 強線に加え、正方晶の kesterite 特有の 101 や 103 回折ピークも確認された。unknown のピークが見られるが、強度はとても弱い。

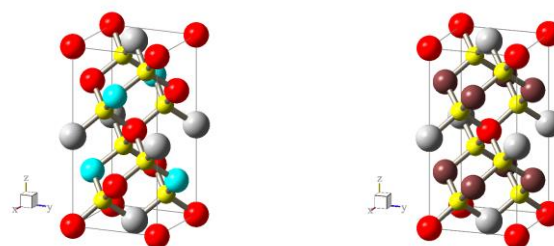


Fig.2 Crystal structure model of kesterite.:
(left) ordered kesterite ($I\bar{4}$)^[7, 8];
(right) disordered kesterite ($I\bar{4}2m$)^[9, 10].

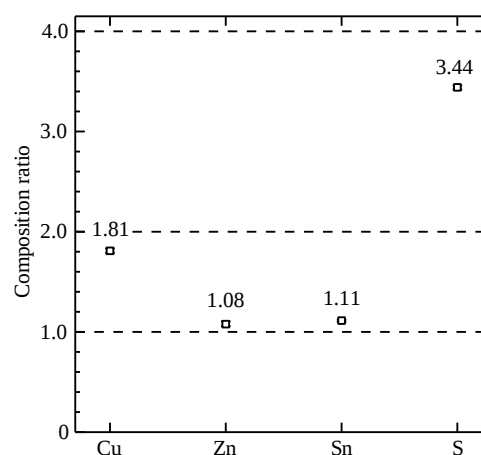


Fig.3 Composition ratio of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk crystal.

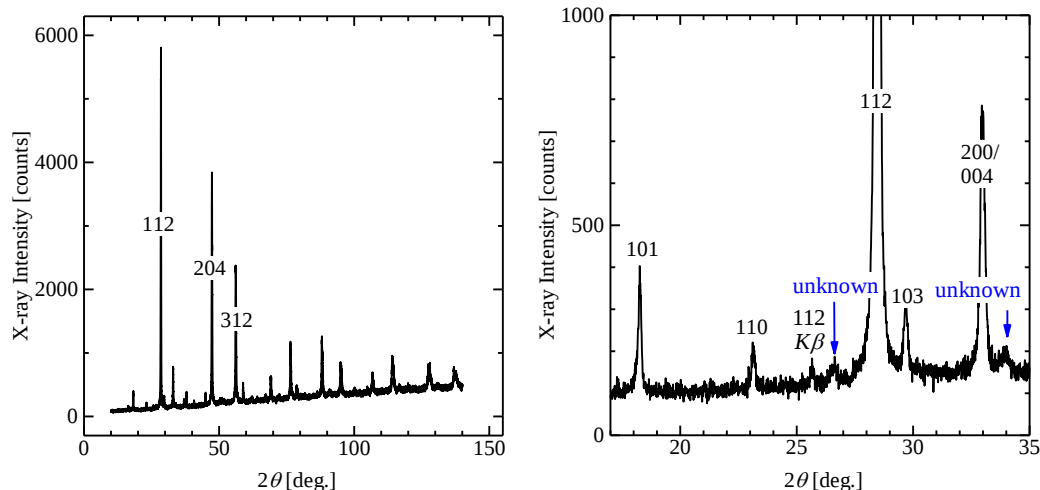


Fig.4 Powder XRD pattern of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystal :
(left) $10^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$; (right) $17^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$.

Table.1 Results of Rietveld refinement using (a) the ordered or (b) the disordered kesterite model with three secondary phase models.

	R_p	R_{wp}	R_{exp}	S	CZTS	ZnS	SnS	CuS
(a) ordered ($I\bar{4}$)	6.63	8.91	5.45	1.634	100	0.00	0.00	0.00
(b) disordered ($I\bar{4}2m$)	6.59	8.83	5.45	1.620	99.23	0.00	0.00	0.00

結晶相の定量分析の結果を Table.1 に示す。

(a) は ordered ($I\bar{4}$), (b) は disordered ($I\bar{4}2m$) と異相の 4 モデルを用いた解析結果である。いずれも、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の比率は 98vol.% 以上を示している。

PL スペクトルを Fig.5 に示す。1.25eV 付近にピークを持つブロードな発光が確認された。 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜では、格子間原子の Zn_i によるアクセプタと Zn サイトの Cu_{Zn} によるドナー間の DA ペア発光が 1.27eV 付近で報告されている^[14]。一方、我々の試料では、1.25eV 付近の発光は硫黄雰囲気中熱処理後消失した。さらに真空中熱処理によってほぼ同じ位置にピークを持つ発光が出現した。

抵抗率, キャリア密度及びホール移動度を Fig.6 と Fig.7 に示す。抵抗率は硫黄雰囲気中熱処理によって 1 桁ほど減少し、その後の真空中熱処理によって 1

四探針法とホール効果測定での測定結果の差異はほとんど見られない。熱処理前は 10^{19} 台であったキャリア密度は、硫黄雰囲気中熱処理によって 10^{20} 台に増加し、真空中熱処理後 10^{19} 台に減少した。ホール移動度は、処理前で 10^{-1} 台と極めて低い。また、熱処理による大きな変化も見られなかった。

PL と抵抗率及びホール効果測定の結果は、明らかに S 空孔の関与を示唆している。 CuInS_2 では、S 空孔はドナーを形成するとされる^[15]。類推すれば、硫黄熱雰囲気中処理によって S 空孔が消失してドナーのイオン化で消失する正孔が減り、その結果キャリア密度が増加して抵抗率が低減したと考えることができる。第一原理計算では、S 空孔は価電子帯の頂点から 0.7eV、すなわち禁制帯のほぼ中央に準位を持つとする文献^[16]があるが、今回の実験結果を説明することはできない。

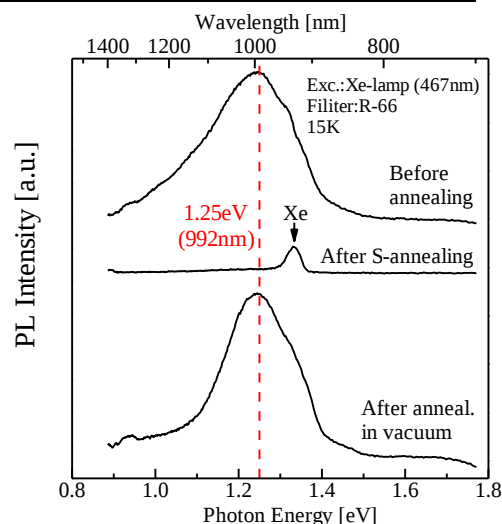


Fig.5 PL spectra of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk crystal.

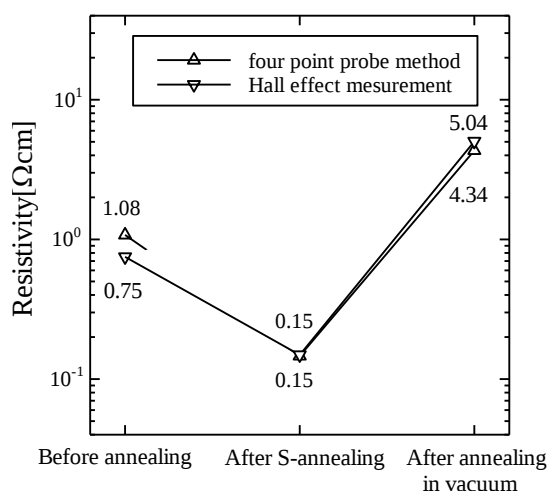


Fig.6 Resistivities of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk crystal.

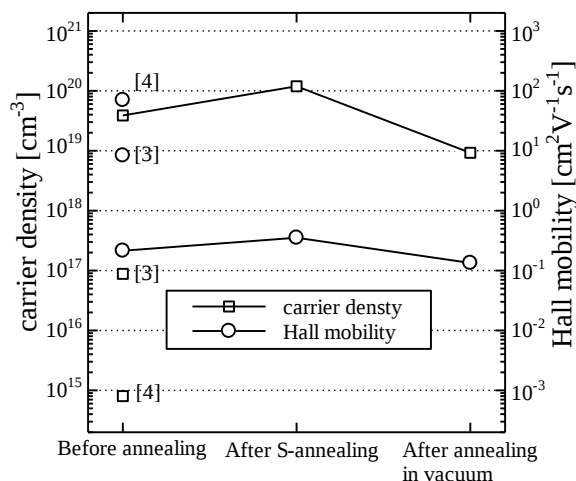


Fig.7 Effect of annealings on the carrier density and the Hall mobility of a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk crystal.

我々が作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 結晶のホール移動度は極めて低い。組成を Cu-poor, Zn-rich とすることでホール移動度が高くなったという報告^[4]があることから、今後は組成比を検討したいと考えている。

4. まとめ

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ バルク結晶を、SPS 法で作製した。

粉末 XRD パターンにより、正方晶に結晶化していることを確認した。また、kesterite の結晶構造モデルと CuS, ZnS, SnS の 4 モデルを使用したリートベルト法による結晶相の定量分析によって、試料中の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 結晶相が 98vol.%以上であることを示した。

PL スペクトルには、1.25 eV 付近にピークを持つブロードな発光が確認された。この発光は硫黄雰囲気中熱処理によって消失し、さらに真空中熱処理後に再度出現した。

一方、抵抗率は硫黄雰囲気中熱処理によって減少し、真空中熱処理によって増加した。ホール移動度は極めて低かった。

謝辞

本研究の一部はユニオンツール育英奨学金と内田エネルギー科学振興財団の研究助成によって行われた。SEM-EDS と粉末 X 線回折の測定は、長岡高専地域共同テクノセンターで行った。

参考文献

- 1) David B. Mitzi, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Kejia Wang, Supratik Guha, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1421.
- 2) Dumitru Dumcenco, Ying-sheng Huang, Optical Materials 35 (2013) 419.
- 3) Akira Nagaoka, Michael A. Scarpulla, Kenji Yoshino, Journal of Crystal Growth, 453 (2016) 119.
- 4) Hirofumi Hazama, Shin Tajima, Yumi Masuoka, Ryoji Asahi, Journal of Alloys and Compounds, 657 (2016) 179.
- 5) B. Tell, H. M. Kasper, Journal of Applied Physics, 44 (1973) 11.
- 6) Phil Won Yu, D. L. Dowing, Y. S. Park, Journal of Applied Physics,
- 7) PDF 01-082-9163 (ICDD)
- 8) PDF 01-084-8521 (ICDD)
- 9) PDF 01-075-4122 (ICDD)
- 10) PDF 01-083-4818 (ICDD)
- 11) PDF 00-006-0464 (ICDD)
- 12) PDF 00-005-0566 (ICDD)
- 13) PDF 00-039-0354 (ICDD)
- 14) J. Krustok, T. Raadik, M. Grossberg, M.Kauk-Kuusik, V.Trifiletti, S. Binetti, Materials Science in Semiconductor Processing 80 (2018) 52.
- 15) A. Amara, W. Rezaiki, A. Ferdi, A. Hendaoui, A.Drici, M.Guerioune, J.C. Bernede, Morsli, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 1916.
- 16) Shiyou, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, Aron Walsh, Su-Huai Wei, PHYSICAL REVIEW B 81 (2010) 245204.

溶液塗布法による Cu-Sn-Si-S 薄膜の作製 Preparation of Cu-Sn-Si-S thin film by solution coating method

阿部 矩方, 乙川 大樹, 田中 久仁彦[†]

長岡技術科学大学

Norikata Abe, Daiki Otagawa, Kunihiro Tanaka[†]

Nagaoka University of Technology

E-mail [†]tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

Abstract Cu-Sn-Si (CTSi) precursors were prepared by a solution coating method, which is a low cost and a non-vacuum process, and then the Cu-Sn-Si-S (CTSiS) thin films were fabricated through a sulfurization process. The prepared CTSiS thin films were evaluated by XRD, EPMA, SEM, Raman spectroscopy.

1. はじめに

Cu₂SnS₃ (CTS)は希少元素を含まず光吸収係数が 10^4 cm^{-1} 以上であるなど、薄膜太陽電池光吸収層として適した特性を持っている。しかし、バンドギャップエネルギーは 0.92 - 1.02 eV^[1]であり、光吸収層に適したバンドギャップよりも小さい。CTS の Sn の一部を Si に置き換えた Cu₂Sn_{1-x}Si_xS₃ (CTSiS)薄膜であれば $0.92 - 2.56 \text{ eV}$ となり^[2]、 $x = 0.66$ であるとき単接合太陽電池として最適なバンドギャップエネルギー 1.5 eV となることがわかっている^[2]。CTSiS 薄膜は現在、スパッタ法および蒸着法で作製報告例がある^[3]。しかしスパッタ法および蒸着法は真空プロセスのため高価になりやすく、大面積の薄膜太陽電池の大量生産には向いていない。そこで本研究では非真空プロセスである溶液塗布法により、CTSiS 薄膜を安価に簡易プロセスで作製することを目的に実験を行った。

2. 実験方法

Cu、Sn、Si を含んだ溶液を用いて、基板上にスピコート法により塗布し、乾燥させることを繰り返して CTSi プリカーサを作製した。作製したプリカーサを、硫化水素を含む雰囲気中で加熱処理することで CTSiS 薄膜を作製した。使用した基板は Mo/石英基板である。また、溶質として Cu 源は塩化銅(II)(99.9% 高純度化学)、Sn 源は塩化スズ(IV) (99.9% 高純度化学)、Si 源としてポリカルボシラン(日本カーボン)を使用した。使用した溶媒は純水、トルエン、トリトン X である。仕込み組成は Cu : Sn : Si = 1 : 1/3 : 2/3 である。作製した溶液をスピコート法により基板に塗布し、180℃で大気中乾燥させる。この工程を繰り返し、膜厚を増やした CTSi プリカーサを作製した。作製したプリカーサを 250℃で、N₂ 雰囲気中でアニールし、その後 H₂S を含んだ雰囲気中で、500℃で 10 - 20 min、780 - 810℃で 2 - 5 min 加熱処理することで CTSiS サンプルを作製した。作製したサンプルの結晶構造を XRD とラマン分光法を用いて評価した。また、組成分析を EPMA、結晶粒評価および元素マッピングを SEM および EDX を用いて評価した。

3. 結果および考察

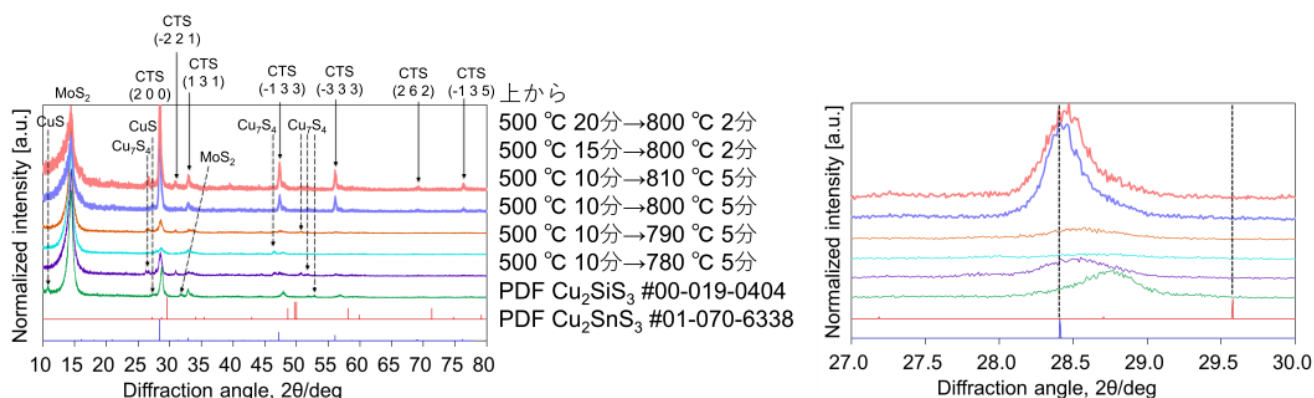


Fig. 1. XRD の観測結果 (右: CTS メインピークの拡大図)

Figure 1 に作製したサンプルの XRD を示す。すべてのサンプルにおいて CTS のピークが現れている。CTS のメインピークを拡大してみると、500°Cにおける保持時間が 10 min より長いときは CTS のメインピークはシフトしていない。これは CTS が先に完全に形成されてしまうと Sn が Si によって置換されないことを示している。そのため、500°Cにおける保持時間は 10 min 以内に収めることが CTSiS 形成において重要であると考えている。500°Cにおける保持時間を 10 min にして 780 - 810°Cで加熱処理したサンプルはいずれも CTS のピークがシフトし、CTSiS を一部形成していた。この結果から CTSiS の形成には 800°C付近の高温による加熱処理が必要であることが分かった。しかしながら、異相が多く存在するため、この異相を除去するための加熱条件の再検討が必要である。また、780°Cで作製したサンプルが最もピークがシフトしており、参考文献^[2]から $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{S}_3$ である可能性があるため、このサンプルの物性調査を行った。Figure 2 に 780°Cで作製したサンプルのラマンスペクトルを示す。

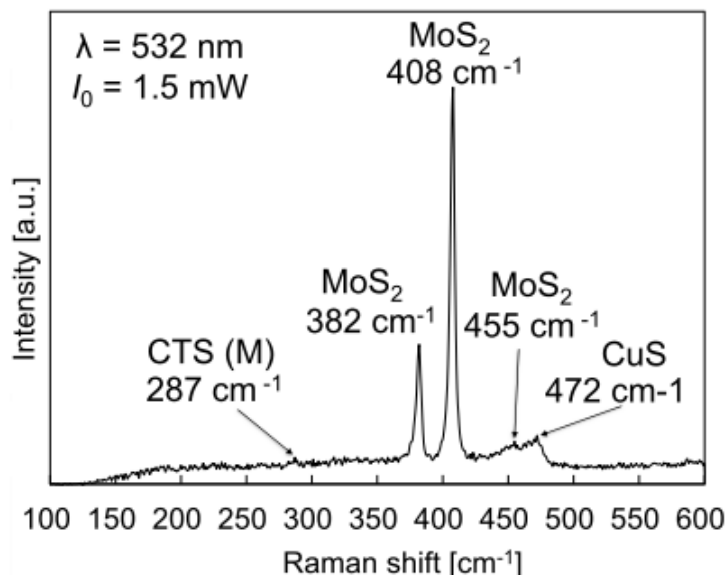


Fig. 2. 780°Cで作製したサンプルのラマン分光法による観測結果

XRD で観測された Monoclinic CTS、 MoS_2 、 CuS のピークを確認した。しかしながら、CTS のメインピークである 353 cm^{-1} は観測されなかった。

Sn が Si に置換された場合は CTS のメインピークは高波数側にシフトする。しかし、

MoS₂のピークが強く出ているため、埋もれた可能性がある。Table 1 に 780°Cで作製したサンプルの EPMA による定性分析の結果を、Table 2 に定量分析の結果とそこから算出した組成比を示す。

Table 1. 定性分析の結果

	WT(%)	Mol(%)
S	31.1	27.2
Si	26.6	26.6
O	17.2	30.2
Cu	15.9	7.0
Sn	6.0	1.4
C	3.2	7.6

Table 2. 定量分析の結果と組成比

Cu(%)	Sn(%)	Si(%)	S(%)	Cu/(Sn+Si)	Si/(Sn+Si)	S/metal
12.2	4.0	27.4	56.5	0.4	0.9	1.3

溶液作製時の仕込み組成は Cu : Sn : Si = 1.00 : 0.33 : 0.67 であるのに対し、加熱処理後は Cu : Sn : Si = 1.00 : 0.33 : 2.25 であった。この結果から、Cu と Sn が大幅にサンプル中から抜けていることがわかる。Sn の抜けは加熱処理時における Sn 硫化物の形成とそれに伴う蒸発により説明できるが、Cu 含有量に関してはなぜ減少したのかまだわかっていない。今後は Si 含有量を抑えるための仕込み組成の最適化を行っていく必要がある。また、観測された Cu₂Sn_{0.6}Si_{0.4}S₃ と Si の組成比は大きくずれている。これは Si が Sn と置換されず、Si 単体として残留している、もしくは O や C と結合し、アモルファス状な SiO₂ や SiC を形成している可能性があるためであると考えている。もし、SiO₂ になっていたら Si - O 結合のエネルギーは大きいため、分離が難しく、Sn に置換されなくなる可能性がある。

Figure 3 にサンプルの SEM による表面状態の観測結果を示す。

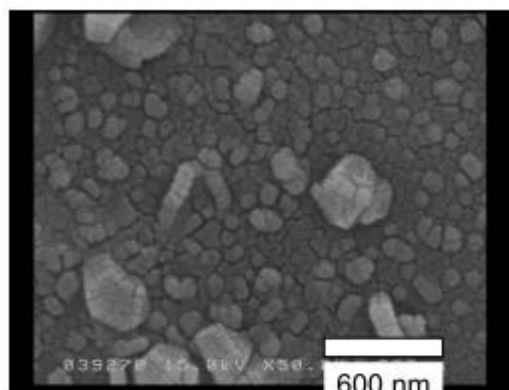


Fig. 3. SEM による表面状態の観測結果

表面の観測結果からサンプル中の粒子の粒径は約 81 - 389 nm であることがわかった。しかしながら、この結果からは大きさの異なる粒子が CTS であるのか CTSiS であるのか異相であるのか判別することはできない。上記の EPMA の結果から Si および C と O の分布などを知る必要があるため、EDX によるサンプル表面及び断面の元素マッピングが必要である。今回は断面のラインスキャンによる元素マッピングの結果

果について報告する。Figure 4 に EDX による断面の観測結果と元素マッピングの結果を示す。

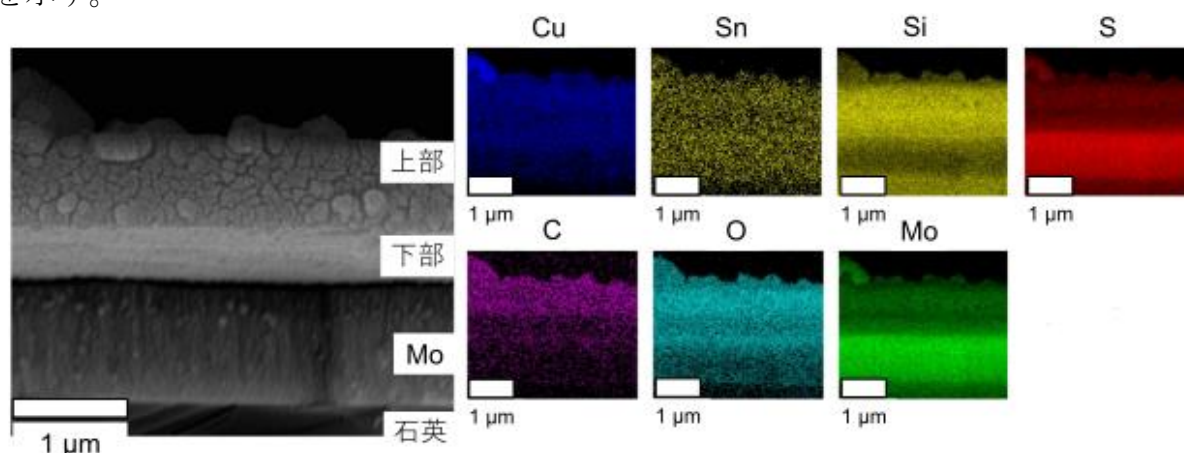


Fig. 4. EDX による断面の観測結果と元素マッピングの結果

Figure 4 に示す様にサンプルは二層化していた。薄膜上部の膜厚は約 810 nm、下部は約 425 nm であった。Cu と Sn、Si は薄膜全体にわたって分布していた。しかしながら、Cu、Sn のピークは弱く、Mo 基板層の部分と同程度の信号が出ていなかったため、この観測結果から Cu と Sn の分布については正しい確証を得ることができなかった。Si に関しては Si が Cu、Sn に比べて信号が強く出ており、EPMA の結果を肯定することができる結果となった。また C と O は膜上部の方に多く存在していた。これらが Si と本当に結合しているかどうかまだ確認できていない。しかしながら、仮に Si と化合物となっているのならば、表面に多く存在するため、加熱処理条件の最適化により Si との化合物を形成する前の除去が可能であると考えている。また、薄膜下部は当初 MoS₂ を形成していると考えていたが、Si が存在していることから Mo - Si 化合物も形成している可能性もある。MoSi₂ といったピークが現れていないため、どのような状態となっているか今後より詳細な分析をしていく必要がある。

4. まとめ

本研究では CTSi 溶液を用いた溶液塗布法並びに、H₂S を含む雰囲気中における加熱処理により CTSiS 薄膜を作製し、各種評価を行った。その結果、500°C で 10 min 保持後 780 - 810°C で 5 min 保持することで、C₂Sn_{0.6}Si_{0.4}S₃ と推測できるサンプルを作製できた。しかしながら、このサンプル中には異相が多く存在しており、また、C と O がサンプル中に含まれていた。これらの存在が CTSiS 形成の阻害の原因であると考えた。今後の課題として、加熱処理後の組成のずれ、異相の存在より仕込み組成、加熱条件の再検討が必要であり、また、Si がどのような状態で薄膜中に存在しているのか詳細な表面、断面分析を行っていく必要があることがわかった。

謝辞

本研究の一部は池谷科学技術振興財団の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) Naoya Aihara *et al.*, Appl. Phys. Letters **108**, 092107 (2016).
- 2) Kotoba Toyonaga and Hideaki Araki, Jpn. Phys. Status Solidi C 12, No. **6**, 753-756 (2015).
- 3) YAN Chang *et al.*, CHIN. PHYS. LETT. Vol. **28**, No. **10**, 108801 (2011).

微粒子塗布法による Cu-Sn-Si-S 薄膜の作製

Preparation of Cu-Sn-Si-S thin film by particle applying method

レ フー ギア、阿部 矩方、田中 久仁彦*
LE HUU NGHIA, Norikata Abe, Kunihiko Tanaka*
Email *tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

Abstract In this research, the Cu-Sn-Si(CTSi) precursors were prepared by applying raw material powder on substrate and heat treatment, and subsequently sulfurized at high temperature to grow Cu-Sn-Si-S(CTSiS) thin films. The thin films were then evaluated by XRD, EPMA and SEM.

1. はじめに

現在、化合物太陽電池では $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) と CdTe がよく使用されている。しかし、自然界において In と Ga は存在量が少なく、Cd は有毒である。そこで、低コストで安全な $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$ (CTSiS) 太陽電池に着目した。CTSiS の光学バンドギャップは Si 含有量を調整することで $0.9\sim 2.6\text{ eV}^{[1],[2]}$ の範囲で可変であると報告されていることから太陽電池の吸収層として応用できる可能性が高い。これまで高コストであるスパッタリングと真空蒸着で CTSiS 薄膜の作製報告はいくつかあるが、本研究では非真空プロセスである微粒子塗布法により、CTSiS 薄膜を簡単に安価で作製することを目的として実験を行った。

2. 実験方法

基板上に原料粉末を塗布し、熱処理して CTSi プリカーサーを作製した後、高温で硫化水素を含む雰囲気中で硫化することにより CTSiS 薄膜を作製した。基板には Mo/石英基板を用いた。原料として粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の Cu 粉末、粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の Si と Sn 粉末を用いた。サンプル CTSiS_1、CTSiS_2、CTSiS_3 の Cu:Sn:Si 仕込み量をそれぞれ 1:1:2、1:2:1 と 1:2:2 とした。秤量した粉末をアルミナ乳鉢で 1 時間粉砕した後、2-プロパノールと共にジルコニアの容器に入れ、粒径 5 mm のジルコニアのボールとともにボールミルにて粉砕した。粉砕は 300 rpm 、30 分を 12 回繰り返した。そのあと粉末を取り出し、均一な粉末を作るために再びアルミナ乳鉢で 1 時間砕いた。次に、 5 cc の粉末を 3 ml のトリトン X-100、 5 ml の純水と混ぜることでペーストを作製し、Fig. 1 のように基板に塗布した。使用したテープの厚さは $55\text{ }\mu\text{m}$ である。塗布した基板を N_2 雰囲気中で 250°C で 6 時間加熱した (昇温 $5^\circ\text{C}/\text{分}$)。作製したプリカーサーを Fig. 2 のように硫化させ、薄膜を作製した。作製した薄膜を XRD、EPMA、SEM および拡散反射によって評価した。

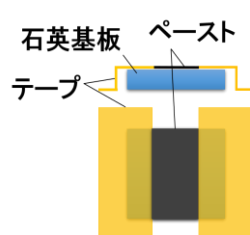


Fig. 1 Paste daubing

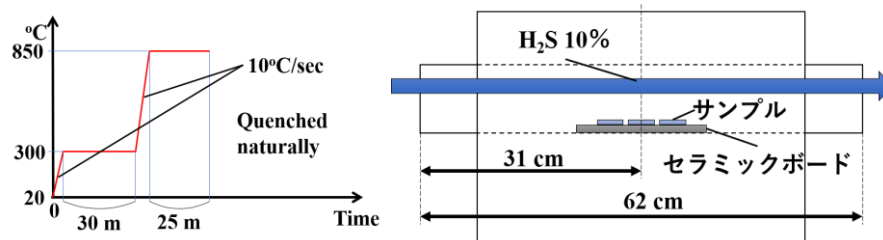


Fig. 2 Sulfurization and the muffle for sulfurizing

3. 結果および考察

3.1. XRD

Fig. 3 にサンプルの XRD を示す。

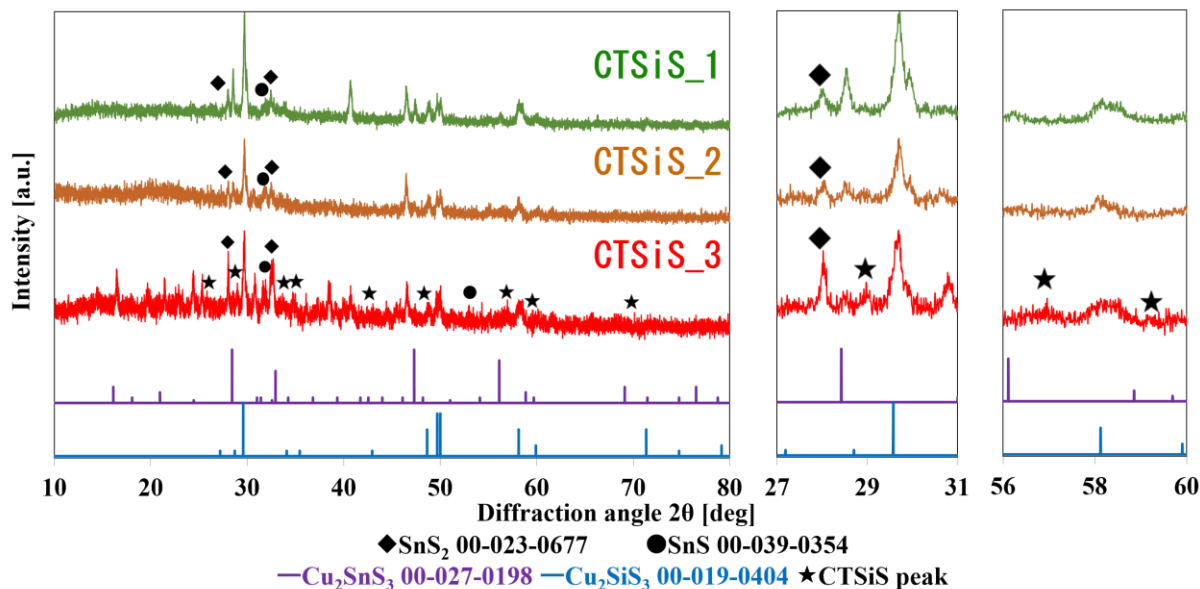


Fig. 3 XRD results of the samples

Fig. 3 によりいずれのサンプルでも Cu_2SiS_3 (CSiS) のピークが現れることが分かった。特に CTSiS_1 では CSiS のピークが最も大きかった。これはサンプルの Si の仕込み量が他のサンプルと比べて最も多いためと考えている。また、どのサンプルでも SnS_2 と SnS が分離してできており、そのため、Sn が取り込まれず CTSiS が形成されず CSiS が形成されたと考えている。CTSiS_3 は Sn も Si も含有量が多いため Sn の減少が抑えられ CTSiS が形成されたと考えている。

3.2. SEM

Fig. 4 にサンプルの表面と断面を示す。

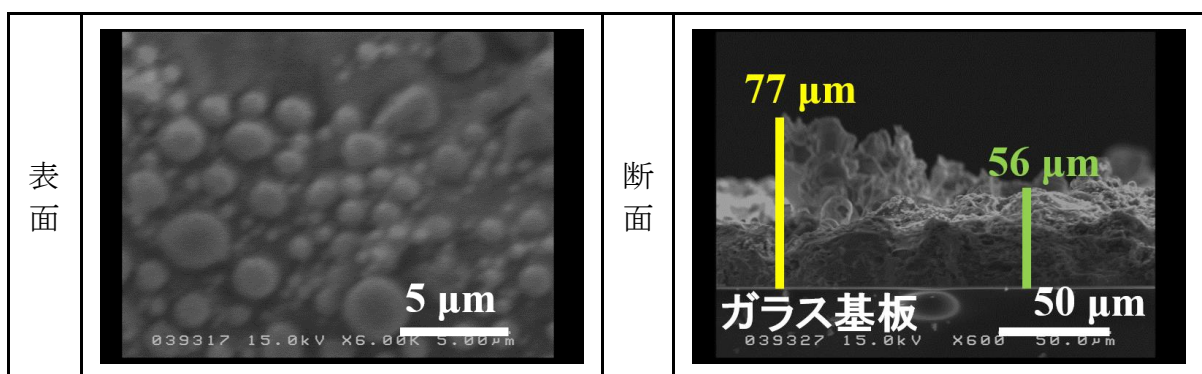


Fig. 4 Surface and cross section of samples

Fig. 4 より、薄膜が数 μm 程度の粒で形成されていることがわかる。断面を見ると膜厚が $56\ \mu\text{m}$ ～ $77\ \mu\text{m}$ であり、光吸収層として用いるには厚すぎるということがわかった。今後はさらに薄いテープを用いて製膜する必要がある。

3.3. EPMA

Table 1 に各サンプルの組成比を示す。

Table 1 EPMA results

Sample	Cu:Sn:Si (original ratio)	Cu/(Sn+Si)	Si/(Sn+Si)	S/metal	Cu:Sn:Si (after annealing ratio)
CTSiS_1	1:1:2	0.441	0.953	0.331	1 : 0.11 : 2.32
CTSiS_2	1:2:1	0.782	0.767	0.484	1 : 0.31 : 1.04
CTSiS_3	1:2:2	0.133	0.789	0.380	1 : 1.59 : 5.95

Table 1 より各サンプルの加熱後の組成比は仕込み原料比とは異なっており、特に Sn 含有量は 73%~91%減っていることがわかった。今後 Sn の減少を抑える手法の検討が必要である。

3.4. バンドギャップ

各サンプルの拡散反射率を測定し、 $(ah\nu)^2$ プロットを行いバンドギャップを見積もった。Fig. 5 にその結果を示す。

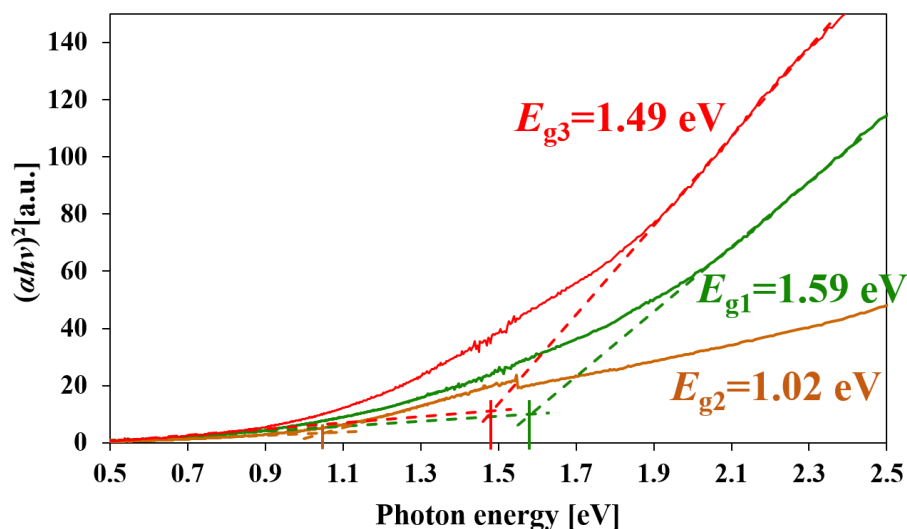


Fig. 5 Band gap of each sample

仕込み量 Cu:Sn:Si=1:1:2、1:2:1、1:2:2 の試料に対して、バンドギャップは 1.59 eV、1.02 eV と 1.49 eV となった。1.59 eV、1.49 eV のバンドギャップは文献^{[1], [2]}と同様となった。

4. まとめ

XRD 結果より CTSiS を含む薄膜が形成されたことがわかった。EPMA 測定結果より、Sn の含有量は減っていることが分かった。SEM 画像より膜厚が厚く表面は小さい粒から形成されていることがわかった。バンドギャップ計算結果より、太陽電池に最適なバンドギャップ 1.4~1.5 eV^[1]が実現できることを確認した。

謝辞

本研究の一部は池谷科学技術振興財団の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] K. Toyonaga and H. Araki, Phys. Status Solidi C **12**, No. 6, 753-756 (2015).
- [2] R. Chen and C. Persso, Phys. Status Solidi B **254**, No. 6, 1700111 (2017).

ゾルゲル硫化法による $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ 薄膜の作製法の検討

Study on fabrication method of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ thin film by sol-gel sulfurization method

山本 恭平, 田中 久仁彦
長岡技術科学大学
Kyouhei Yamamoto, Kunihiro Tanaka
Nagaoka University of Technology
Email : tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

Abstract Cu_2SnS_3 (CTS) can be adjusted to a band gap energy suitable for a solar cell by adding Ge. A method for preparing $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) thin films by sol-gel sulfurization method was investigated. Precursors were deposited by spin coating of Cu, Sn and Ge containing solution. The precursors were sulfurized at $\text{H}_2\text{S}(3\%)+\text{N}_2$ atmosphere. XRD analysis of the samples showed shifting CTS peaks.

1. はじめに

Cu_2SnS_3 (CTS)薄膜太陽電池は安価かつ豊富に存在する元素で構成されており近年関心が高まっている。また、CTS に Ge を添加した半導体である $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) はその添加量 x によってバンドギャップを 0.86 から 1.53 eV まで増加できることが報告されている。¹⁾ さらに、光吸収係数が cm^{-1} であることから太陽電池の光吸収層に適している。しかし、大量生産に適した溶液塗布による CTGS の作製はいまだ報告されていない。そこで、本研究では CTGS 薄膜のゾルゲル硫化法による作製法の検討を行った。

2. 実験方法

サンプルはガラス基板上に Cu, Sn, Ge 溶液を塗布後、硫化して作製した。

Cu, Sn, Ge 溶液は Cu, Sn 溶液と Ge 溶液を混合して作製した。Cu, Sn 溶液は酢酸銅(1水和物)および第二塩化錫(5水和物)をそれぞれ銅源、錫源とした。Ge 溶液は酸化ゲルマニウムを Ge 源とした。2 溶液を混合後にジエタノールアミンを添加して溶液を作製した。また、溶液の Cu : Sn : Ge 比は 2 : 1 : 1 とした。

基板であるガラスは SLG(ソーダライムガラス)を利用し、スピコート法によって塗布を行った。乾燥は 100°C および 200°C の二段階で行った。

硫化は硫化水素雰囲気中($\text{H}_2\text{S} = 3\%$, $\text{N}_2 = 97\%$)で行った。硫化は 2 段階で行い、1 段階目は昇温レート 10°C/min, 硫化温度 200°C, 保持時間 1 h で行った。二段階目は 450°C から 600°C までの 4 パターンで、昇温レート 600°C/min, 硫化温度 450, 500, 550, 600°C, 保持時間 0 sec で行った。

作製されたサンプルは、H-XRD にて膜表面の CTGS・異相の形成を評価し、EPMA にて各金属と硫黄の元素比を評価、透過反射測定にて膜全体における CTGS の形成の評価およびバンドギャップの算出を行った。

3. 結果および考察

3.1 H-XRD

Figure 3.1 (a)および(b)に観測した H-XRD の結果を示す。全てのサンプルで CTS(200) から高角度側である CGS 側にややシフトしたピークが観測された。また同様に CTS の第 2, 第 3 ピークも高角度側へややシフトしていた。これらのピークは硫化温度が

低いほど CGS 側へのシフト量が多かった。また、 31.9° および 32.9° で CuS のピークが見られ、これは硫化温度が高いほど小さくなっていた。

低温ほどシフト量が多いことから、高温ほど Ge が抜けていると推測している。さらに、シフト量が 0.2° であるので、文献²⁾との比較の結果、表層部分では $x = 0.2$ であると推測している。600°C のサンプルでは 29.2° に小さなピークが見え、僅かながら CGS も形成されていると推測している。500°C 以上の硫化温度では CuS のピークが小さくなっていることから、500°C 以上では CuS が除去されていると推測している。

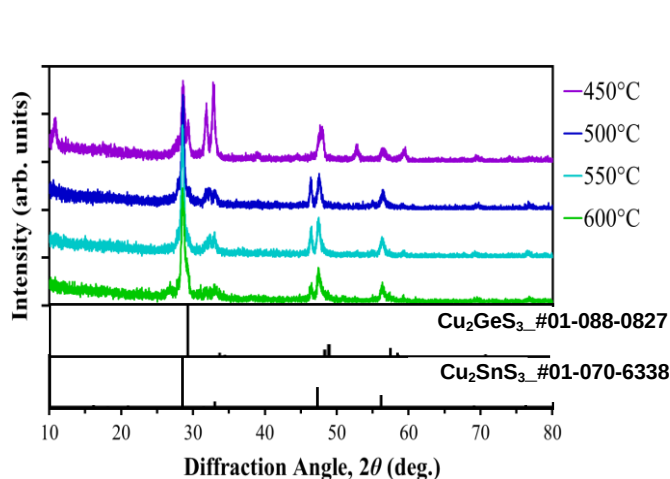


Fig. 3.1 (a) H-XRD peaks from 10 to 80 degree at several temperatures.

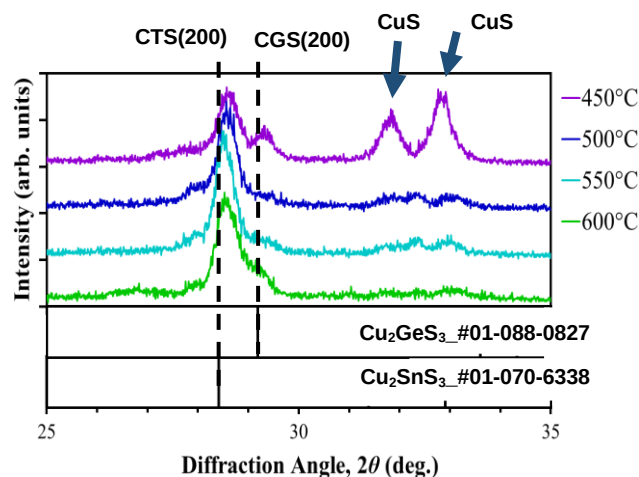


Fig. 3.1 (b) H-XRD peaks from 25 to 35 degree at several temperatures.

3.2 透過反射

Figure 3.2 (a)に各硫化温度における透過および反射スペクトルを示す。硫化温度が高温なサンプルほど透過率が高く反射率が低く、また、透過率の勾配も急だった。

450°C で硫化したサンプルでは、透過率が低く、反射率が高い。これは未硫化分が多く半導体ではなく、光を透過しない物質が形成されているためと推測している。500°C、550°C はやや透過率が上がってきており、これは硫化が進み半導体=硫化物を形成した部分が増えてきたため透過率が増加したと推測している。600°C のサンプルでは他のサンプルに比べて透過率が高いものの長波長にて 15%前後であることから透過を阻害する異相があると推測している。

Figure 3.2 (b)に透過および反射スペクトルから算出した $(ah\nu)^2$ とバンドギャップを示す。透過・反射スペクトルの観測結果から算出した各サンプルのバンドギャップは 1.46~2.07 eV となった。高温ほど $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ のバンドギャップである 0.86~1.54 eV の範囲内に近付いていることから、硫化温度の上昇によって CuS などの異相が除去され、未硫化分の硫化が進んだと推測している。

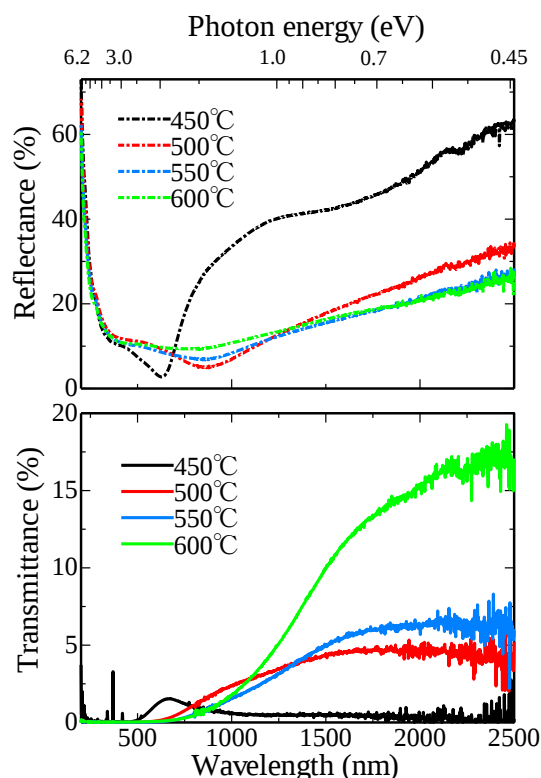


Fig. 3.2 (a) Transmittance and reflectance spectra at several temperatures.

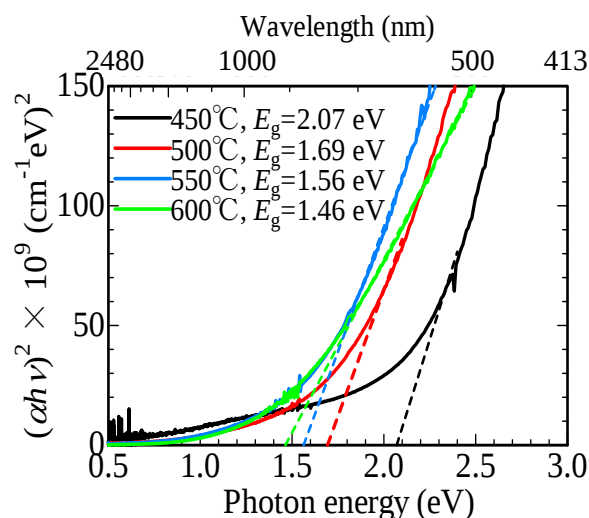


Fig. 3.2 (b) Band gaps energy temperatures calculated from $(\alpha h\nu)^2$ plot.

3.3 EPMA

EPMA で分析した各温度で硫化されたサンプルの組成比 $\text{Cu}/(\text{Sn} + \text{Ge})$, $\text{Ge}/(\text{Sn} + \text{Ge})$, S/metal を table 3.3 に示す. table 3.3 に示す様に硫化温度が高温であるほど, Cu-poor, Ge-rich になっていた. また, S/metal 比が硫化温度に依存しておらず, かつ, 化学量論比の 1.0 に対し 0.7 程度と低い結果だった.

高温にて Cu-poor となるのは, CuS の除去が進んだことが原因であると推測している. また, H-XRD の結果より推測される組成比 $x = 0.2$ よりも Ge が占める組成の割合が多いのは, 膜の内部で Ge が多く残っているためであり膜全体では $x = 0.3 \sim 0.4$ であると推測している. 透過・反射率スペクトルの結果で述べた, 未硫化分の硫化が進めば H-XRD のピーク位置はこの膜全体の組成である $x = 0.3 \sim 0.4$ を示すと推測している. また, S/metal 比がいずれの温度でも低い原因は硫化時間が短く, 硫黄が膜表面でのみ反応しているためであると推測している.

4. まとめ

ゾルゲル硫化法による $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ 薄膜の作製法を検討し, 各温度で硫化したサンプルを H-XRD, 透過・反射率スペクトル, EPMA で分析した. 全てのサンプルで CGS 側へシフトした CTS(200)のピークが見られ, H-XRD の結果から表層では組成比が $x = 0.2$, EPMA の結果より膜全体では $x = 0.3 \sim 0.4$ であると推測した. 硫化温度が高温であるほど CuS の除去が進み, さらに良好な透過反射スペクトルが得られた. しかし, いずれのサンプルでも透過率が低く, バンドギャップが大きかった. これは多くの未

硫化分と CuS が存在しているためであると推測した．高温で硫化したサンプルほど Cu-poor かつ Ge-rich であり，低温で CTGS が形成され、高温では CuS の除去が進んでいると推測した．S/metal 比は硫化温度に依存していないことから硫化時間の短さが原因で膜表面でのみ硫黄が反応していると推測した．

Table 3.3 Elements ratio of each sample

Sulfurization temperatures	Chemical composition ratio		
	Cu/(Sn+Ge)	Ge/(Sn+Ge)	S/metal
450°C	5.18	0.30	0.73
500°C	3.52	0.32	0.59
550°C	3.25	0.31	0.62
600°C	1.80	0.43	0.70

4. 今後の課題

硫化温度の上昇によって，CuS の除去を進めることが出来たが膜内部の未硫化分が多く，低い透過率および低い S/metal 比となっていた．単純に硫化の温度を上げ，時間を延ばすと膜質の悪化が懸念される．よって今後は，膜質を悪化させずに CuS の除去と未硫化分の硫化が進むような硫化プロセスの検討が必要である．

参考文献

- 1) . Araki, M. Yamano, G. Nishida, A. Takeuchi, N. Aihara, K. Tanaka, Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$, Phys. Status Solidi C **14** (2017) 1600199.
- 2) R. Fujita, N. Saito, K. Kosugi, K. Tanaka, Preparation of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ bulk single crystals by chemical vapor transport with iodine, Journal of Crystal Growth **498** (2018) 258–262.

ミスト CVD 法による Cu_2SnS_3 薄膜作製の試み

Fabrication of Cu_2SnS_3 thin film by mist CVD method

木幡 真緒, 吉久 史貴, 田中 久仁彦[†]

長岡技術科学大学

Mao Kowata, Fumitaka Yosihisa, Kunihiro Tanaka[†]

Nagaoka University of Technology

E-mail: [†]tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

Abstract The mist CVD method is a low cost thin film deposition process in a non-vacuum. Cu_2SnS_3 thin films were fabricated by mist CVD method and the thin films were analyzed by XRD, EPMA, SEM and transmittance and reflectance measurement. From the XRD result the deposited film contained (111) of monoclinic Cu_2SnS_3 and (101) of SnO_2 .

1. はじめに

近年、太陽電池の作製においてスパッタ法および蒸着法などの真空装置を使用した成膜プロセスではコストが高い点が問題となっている。そのため大気圧での成膜プロセスを採用することで、ユーティリティコストが低減し、更にそれに伴い複雑な装置が必要なくなるため装置コストが低減する。そこで本研究では、ミスト CVD 法という真空装置を使用しない「原料霧化」技術を用いた成膜プロセスを採用した。また、現在主流となっている CIGS 太陽電池などにはレアメタルが使われており、その点も高コストの原因となっている。そこでレアメタルを使わず、光吸収係数が 10^4 cm^{-1} 以上、変換効率 4%以上を超えている^[1]など、薄膜太陽電池光吸収層として適した特性を持っている Cu_2SnS_3 (CTS)薄膜の作製を試みた。

2. 実験方法

本研究では、ミスト 純水を溶媒とし、Cu と Sn を金属濃度が 0.4 M となるように溶かした溶液を堆積することによって Cu-Sn(CT)プリカーサを作製した。作製したプリカーサを硫化水素を含む窒素雰囲気中で加熱処理することで CTS 薄膜を作製した。使用した基板はソーダライムガラス(SLG)であり、溶質として Cu 源は塩化銅(II)二水和物、Sn 源は塩化錫(IV)五水和物^[2]を使用した。CT プリカーサ作製に使用するミスト溶液の仕込み組成は Cu/Sn = 1.3, 1.5 とした。詳細な溶液の作製方法を以下に示す。始めに純水に Sn 源を溶かし、完全に溶けたことを確認した後に Cu 源を溶かすことで CT 溶液を作製した。作製した溶液を Figure 1 に示す Solution 箇所に投入し、水中に配置した超音波霧化ユニットを用いてポリカーボネート板越しに CT 溶液をミスト化させた。次にガラス瓶中を浮遊している生成したミストを窒素ガスによってガラス瓶から流量 1.5 L/min の窒素ガスで持ち上げ、反応空間であるファインチャンネル内部まで流量 1.0 L/min の窒素ガスで送った。そして、反応空間(高さ 0.8 mm)であるファインチャンネル内部まで送られたミストを 400°C で加熱した基板上に押し付けることで CT プリカーサを作製した。その後 Figure 2 に示す様に、窒素雰囲気 500°C で 60 min、及び硫化水素を含む窒素雰囲気 530°C で 60 min 加熱処理することで CTS サンプルを作製した。また、加熱処理プロセスでの昇温レートは 5 °C/min で統一した。この作製したサンプルについて結晶構造を XRD、及び透過率スペクトルを分光光度計で評価した。また、結晶粒評価を SEM、組成分析を EPMA を用いて行った。

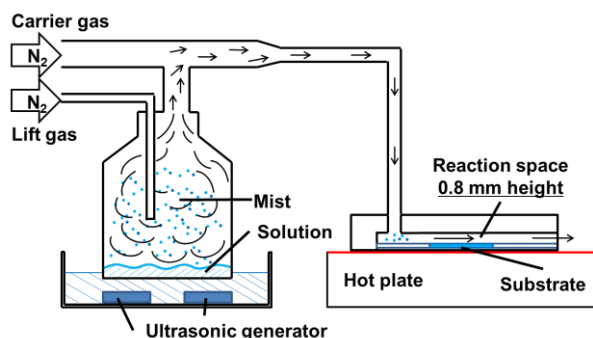


Fig. 1 ミスト CVD 法の実験系

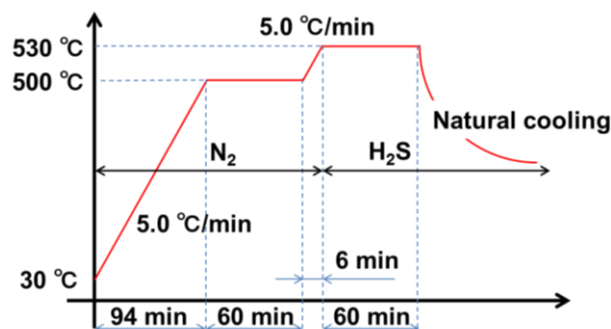


Fig. 2 硫化条件

3. 結果および考察

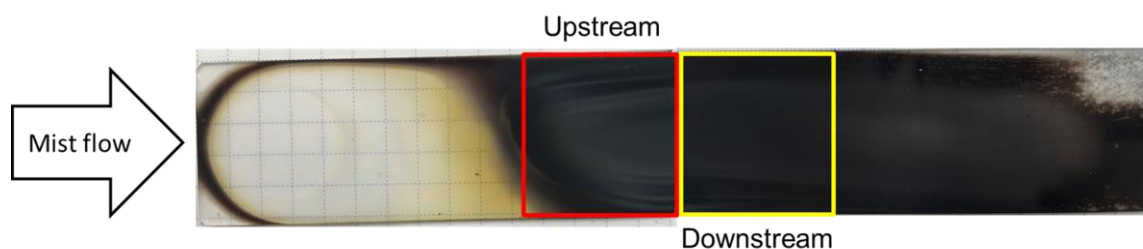


Fig. 3 作製したサンプルの解析箇所

Figure 3 に作製したサンプルの解析箇所を示す。解析箇所として、ミストの流れに対して上流箇所を Upstream、下流箇所を Downstream とした。

Figure 4 に Cu/Sn = 1.5 で作製したサンプルの XRD の観測結果を示す。Figure 4 に示す様に単斜晶系 CTS のメインピークである (200) を含む、(3 3 1), (-4 0 2) のピークを観測した。しかし、異相として (1 0 1) を含む複数の SnO_2 のピークも観測された。この異相については、成膜加熱時に基板上で形成される SnO_2 において、硫化プロセスでの O と S の置換が完全に起きていないことが原因であると考えている。そのため硫化プロセス条件として加熱時間、保持時間、使用する H_2S 濃度の改善、及び S 源としてのチオ尿素の使用などを検討する必要がある。また、観測箇所によって Upstream と Downstream ではピーク強度に顕著な差を確認した。これは反応空間であるファインチャンネル内部までミストが送られた際に、Upstream 部分ではミストの流入によって成膜温度が低くなり、低温でも堆積が容易な Sn が多く堆積しているためだと考えている。

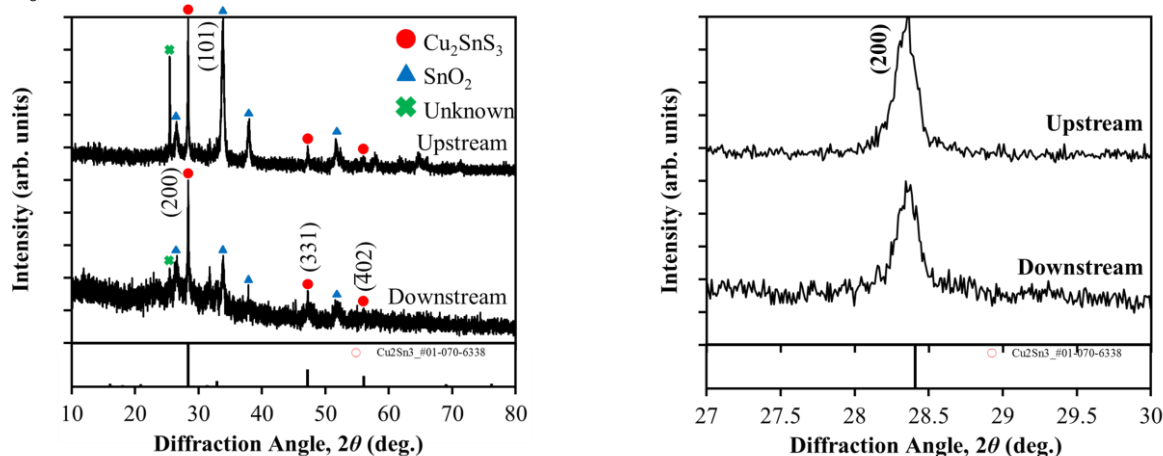


Fig. 4 XRD の観測結果 (右: メインピークの拡大図)

Figure 5 に Cu/Sn = 1.5 で作製したサンプルの Upstream と同サンプルの Downstream の SEM を用いて観測した結果を示す。

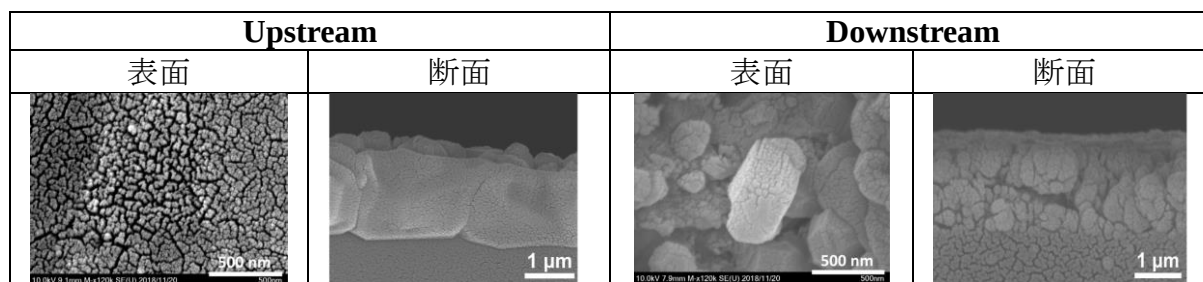


Fig. 5 SEM による観測結果 (左: Upstream 右: Downstream)

それぞれの表面状態の観測結果より、Upstream の方が Downstream と比較して粒径が小さいことを確認した。これは上述したミストの流入によって、Upstream 部分の成膜温度が低くなり、結晶があまり成長せず粒径が小さくなったと考えている。しかし、断面状態の観測結果を見ると、Upstream の方が Downstream と比較して粒径が大きく見える。これは Upstream 部分では小さい粒が集まって大きい粒として見えているのだと考えている。また、それぞれの断面状態の観測結果より、Upstream と Downstream の膜厚は 1 - 2 μm 程度であり、30 min の成膜時間で光吸収層として十分な膜厚の堆積が可能であることが確認できた。

Table 1 に作製したサンプルの EPMA による定量分析の結果とそこから算出した組成比を示す。なお、Cu/Sn = 1.5 のサンプルは分析の都合上、同条件で作製した別サンプルを使用した。

Table 1 定量分析の結果と組成比

Preparation	Position	Composition Ratio	
Cu/Sn		Cu/Sn	S/Metal
1.3	Upstream	0.81	0.694
1.3	Downstream	0.81	0.746
1.5*	Upstream	1.35	0.905
1.5*	Downstream	1.71	0.867

溶液作製時の仕込み組成比である Cu/Sn = 1.3, 1.5 に対し、硫化後のサンプルでは Cu/Sn 比が大きく減少していることが確認できた。このことから、ミスト溶液作製時の仕込み組成比に対し、硫化後のサンプルの組成比は Cu-poor, Sn-rich になりやすいことがわかった。そのため溶液作製時における Cu の仕込み量の検討が必要である。また、Cu/Sn = 1.5 のサンプルにおいて、Cu が Upstream では Downstream と比較して少なくなっていることも確認できた。これは Sn と Cu の堆積可能温度が過去の実験よりそれぞれ 230 - 380°C 程度であり、今回の成膜温度である 400°C では、上述したミストの流入による基板温度の低下によって Cu の堆積が不安定になったためだと考えている。

Figure 6 に Cu/Sn = 1.5 で作製したサンプルを分光光度計により測定した透過率、反射率、及びそれらの測定結果から $(ah\nu)^2$ プロットにより算出したバンドギャップ (E_g) を示す。透過率と反射率の測定結果より、透過率の急な低下、及び反射率の急な上昇から、作製したサンプルは良質な半導体であると考えている。

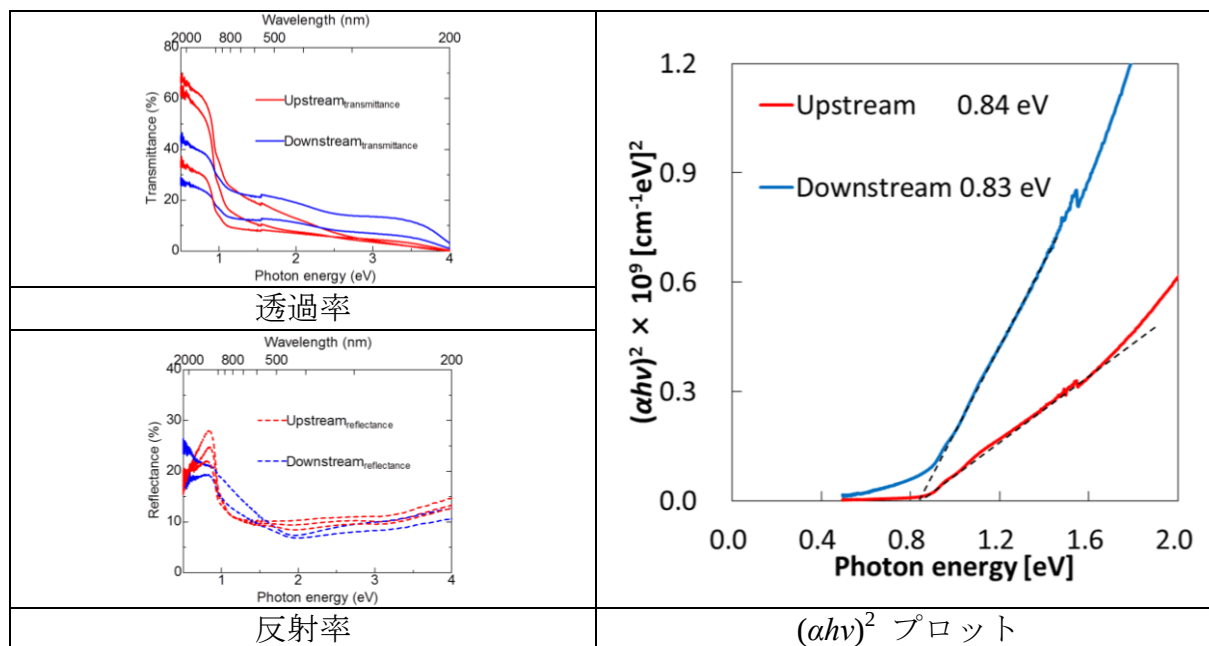


Fig. 6 分光光度計による測定結果

また、短波長側の透過率が下がりきっていないことから、サンプル上に無数の穴が開いていることがわかる。 $(\alpha h\nu)^2$ プロットによって算出した E_g はそれぞれ Upstream: 0.84 eV と Downstream: 0.83 eV であり、一般的に報告されている単斜晶系 CTS の E_g (0.92 - 1.02 eV)^[3] より小さい値であった。これは EPMA による定量分析から、Cu/Sn 組成が Cu-poor, Sn-rich であり、この組成比のずれが今回作製したサンプルの E_g が小さくなった原因だと考えている。

4. まとめ

今回は CT 溶液を用いてミスト CVD 法によって CT プリカーサを作製し、 H_2S を含む雰囲気中における加熱処理により CTS 薄膜を作製した。作製したサンプルに対し結晶構造を XRD と分光光度計、結晶粒評価を EPMA によって各種評価した。XRD の結果より、作製目的であった単斜晶系 CTS のピークが観測できた。しかし、このサンプル中には硫化による O と S の置換が完全に起きていないことが原因と考えられる SnO_2 の異相が複数存在していた。また、 $(\alpha h\nu)^2$ プロットによって算出したサンプルの E_g は一般的に報告されている単斜晶系 CTS の E_g よりも小さい値であった。これは EPMA による定量分析から確認した Cu/Sn 組成が Cu-poor, Sn-rich であったことが原因であると考えている。今後の改善として、サンプルに多く形成されていた SnO_2 を減らすこと、及び仕込み組成比の最適化と硫化条件の再検討が必要であると考えている。

謝辞

本研究の一部はユニオンツール育英奨学並びに長岡技術科学大学学長戦略経費 B の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] Kanai A *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54** (2015) 08KC06.
- [2] Gincy Sunny *et al.*, Optik. **144** (2017)263-270.
- [3] Naoya Aihara *et al.*, Appl. Phys. Letters **108**, 092107 (2016).

SnS 雰囲気熱処理が SnS 薄膜に与える影響

Influence of annealing in SnS atmosphere on SnS thin films

○船津 岳伸¹, 高江洲 貴斗¹, 門 慎太郎¹, 任介 太一¹, 杉山 睦^{1,2}

1. 東京理科大学 理工学部 / 2. 東京理科大学 総合研究院

Takenobu Funatsu¹, Takato Takaesu¹, Shintaro Kado¹,

Taichi Tosuke¹, Mutsumi Sugiyama^{1,2}

1. Faculty of Science and Technology / 2. RIST, Tokyo Univ. of Science

Abstract Tin Sulfide (SnS) layer were annealed at 620°C for 5 min with SnS powder to enlarge the crystalline grain size. While after annealing the Sn₂S₃ was formed on the surface. This result indicates that a SnS powder may partially evaporated to sulfur vapor while increasing the temperature and react with the SnS thin films.

1. はじめに

硫化スズ(SnS)は、太陽電池の光吸収層として適したバンドギャップ(1.3eV)や高い光吸収係数($>10^4\text{cm}^{-1}$)を持ち[1]、スズ(Sn)と硫黄(S)が安全な材料かつ地殻中に多く存在していることから次世代太陽電池用半導体として期待されている。しかし、現在 SnS 太陽電池の最高変換効率は ALD 法による 4.36%[2]に留まっているのが現状である。SnS 薄膜の成膜には蒸着法[3][4]やスプレー法[5]などがある。我々はこれまでスパッタ堆積した Sn 薄膜(プレカーサ)を硫化することにより SnS 薄膜の成長を試みてきた[6]。硫化は簡便なドライプロセスであり工業的に有利である反面、薄膜の表面付近に安定物質である Sn₂S₃、SnS₂等の異相を生じやすいという問題を抱えている[7]。そこで異相形成の抑制に向け、スパッタ堆積した SnS 薄膜(プレカーサ)を S または SnS 雰囲気中で熱処理を行うことにより熱処理雰囲気が SnS 薄膜表面に与える影響について検討した。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法を用いて Mo/SLG 上に SnS 薄膜を堆積し SnS プレカーサとした。その後、SnS または SnS パウダーとともに 620°C で 5 分熱処理を行った。得られた試料に対し共焦点ラマン分光法、XRD 及び SEM による評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 熱処理雰囲気が SnS 薄膜に与える影響

SnS プレカーサに対して S または SnS 雰

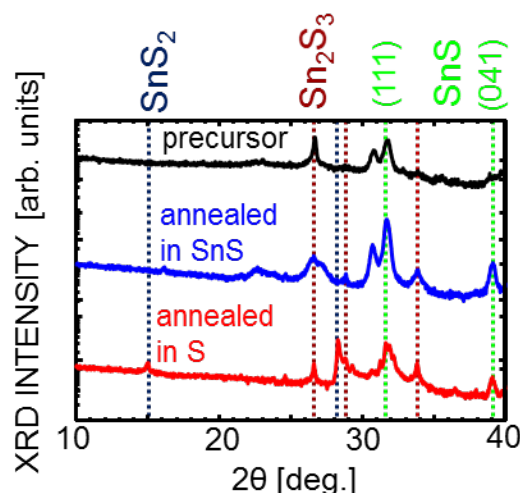


Fig.1 Typical XRD pattern of SnS films as a function of annealing atmosphere.

気熱処理を行った SnS 薄膜の XRD パターンを Fig.1 に示す。SnS プレカーサを S または SnS 雰囲気熱処理することによりそれぞれ SnS(041) または SnS(111) の積分強度の増加を確認した。S 雰囲気熱処理においては SnS₂ の回折が確認された。これは S 蒸気が SnS 薄膜と反応し異相が形成されたためと推測される。

3.2 S 雰囲気熱処理が SnS 薄膜表面に与える影響

S 雰囲気中でアニールした SnS

に示す。SnS プレカーサからは SnS に起因する波数(93 cm⁻¹)のピークが確認された。S 雰囲気中で熱処理した SnS 薄膜からは、異相である SnS₂ に起因する波数(312cm⁻¹)のピークが確認された。また S 雰囲気熱処理後の SnS 薄膜に対して行った SnS₂ に起因する波数(312cm⁻¹)の空間マッピングから表面全体に SnS₂ の形成を確認した。これは S 雰囲気中で熱処理したことで SnS 薄膜が S 蒸気と反応し表面に SnS₂ が形成されたためと考えられる。SnS プレカーサと SnS プレカーサに S 雰囲気熱処理を行った SnS 薄膜の断面 SEM 像を Fig.3 に示す。Fig.3 から S 雰囲気熱処理後に SnS₂/SnS の二層化を確認した。

3.3 SnS 雰囲気熱処理が SnS 薄膜表面に与える影響

SnS 雰囲気熱処理後の SnS 薄膜に対して共焦点ラマン測定を行い、得られた Sn₂S₃ に起因する波数(307cm⁻¹)の空間マッピング図を Fig.4 に示す。SnS 雰囲気熱処理において、表面に不均一にグレイン単位で異相の形成を確認した。これは、S は SnS よりも蒸気圧が高い[8]ため SnS パウダーから S が蒸発し、S 蒸気が SnS 薄膜の表面の一部と反応したためと推測される。

4. 結論

S 雰囲気熱処理では表面に SnS₂ が形成され、

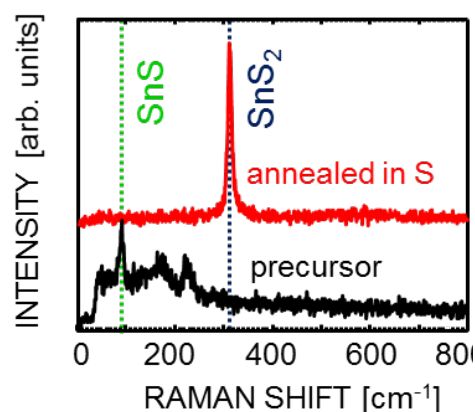


Fig.2 Raman spectrum of SnS thin films annealed in S atmosphere.

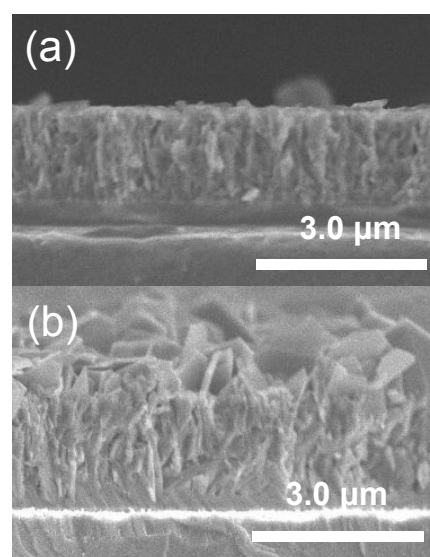


Fig.3 Typical cross-section SEM images of SnS thin films as a function of annealing atmosphere (a) SnS precursor (b) annealed in S atmosphere.

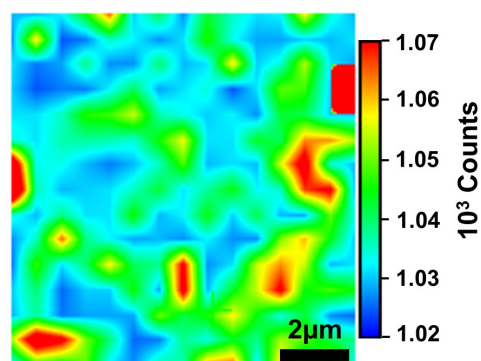


Fig.4 Confocal Raman mapping of the integrated areas of the Sn₂S₃ (approximately 307cm⁻¹).

SnS 雰囲気熱処理においては表面に不均一にグレイン単位で Sn_2S_3

雰囲気中で熱処理した場合 SnS 薄膜が S 蒸気と反応し表面に SnS_2 が形成されることが考えられる。また、SnS 雰囲気熱処理において、表面に不均一にグレイン単位で異相が形成された理由として、S は SnS よりも蒸気圧が高い[8]ため SnS パウダーから S が蒸発し、S 蒸気が SnS 薄膜の表面の一部と反応したためと推測した。今後の課題として、より理想的な SnS 雰囲気を実現するために熱処理時の昇温速度を上げ、SnS パウダーから S が蒸発する前に SnS として蒸発させることが挙げられる。

謝辞

共焦点ラマン測定にご協力いただきました 千葉工業大学 脇田和樹教授に深く感謝いたします。また、本研究の一部は文科省私立大学研究ブランディング事業(2017-2021)、東京理科大学総合研究院スペース・コロニー研究センター、及び東京理科大学総合研究院太陽光発電技術研究部門の援助を受けた。

参考文献

- [1] G. Valiukonis, D. A. Guseinova, G. Krivaite, and A. Sileika, Phys. Status Solidi B. **135** (1986) 299.
- [2] P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, and R. G. Gordon, Adv. Energy Mater. **4** (2014) 1400496.
- [3] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R. E. Brandt, J. R. Poindexter, Y. S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H. H. Park, R. G. Gordon, and T. Buonassisi, Adv. Mater. **26** (2014) 7488.
- [4] A. Schneikart, H. J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann, J. Phys. D. Appl. Phys. **46** (2013) 305109.
- [5] T.H. Sajeesh, A. R. Warriar, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, Thin Solid Films **518** (2010) 4370.
- [6] Our group, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 4494.
- [7] Lee A. Burton, and A. Walsh, Phys. Chem. **116** (2012) 24262.
- [8] V. Piacente, S. Foglia, and P. Scardala, J. Alloys Compd. **177** (1991) 17.

インテリジェントウィンドウに向けた 酸化物半導体を用いた透明電子デバイスの作製

Fabrication of transparent electronic device using oxide semiconductor
for intelligent windows

岡田 浩明¹, 江尻 拓斗¹, 田沼 涼¹, 杉山 睦^{1,2}

1. 東京理科大学 理工学部, 2. 東京理科大学 総合研究院

°Hiroaki Okada¹, Takuto Ejiri¹, Ryo Tanuma¹, Mutsumi Sugiyama^{1,2}

Faculty of Science and Engineering / RIST, Tokyo Univ. of Science

Abstract Intelligent window can be realized by combining transparent thermal insulator and electronic device. The thermal insulator VO₂ thin film using VO₂ target by RF sputtering was demonstrated. The band alignment of NiO-TTFT between p-type NiO and different oxide/nitride-based insulators was investigated.

1. はじめに

透明酸化物半導体(TOS)は光学的・電氣的・化学的に安定であるため、様々な用途へ応用されている。我々はこれまで *p* 型透明酸化物半導体の NiO をキーマテリアルに用いた透明太陽電池[1-2]や透明薄膜トランジスタ(TTFT)[3]等の試作を行ってきた。これらの透明デバイスを組み合わせることで様々な機能を持った「インテリジェントウィンドウ」や「インテリジェントビニールハウス」を実現させることが可能である。一方、VO₂は68°Cで相転移する材料であり、室温では赤外光を透過し、68°C以上になると赤外光を遮蔽する特性を持つ。[4-5]インテリジェントデバイスにVO₂を組み合わせることで、自律的に赤外光を制御し、断熱機能をもたせることができる。本研究では、RFスパッタ法を用いてSLG上とZnO/SLG上にてVO₂薄膜の堆積、及び *p* 型NiOを用いたTTFTの作製と、NiO/絶縁膜のバンドアライメントを検討した。

2. 実験方法

VO₂ターゲットを用いてRFスパッタ法によりSLG上とZnO/SLG上にVO₂薄膜を堆積した。スパッタ条件として、酸素ガス分圧比[p(O₂)=O₂/(Ar+O₂)]を4.8%、堆積中の圧力を0.3Pa、RF出力を180W、堆積中の基板温度を400°Cとした。堆積したVO₂薄膜に対して、XRD測定と、赤外光領域の透過測定を試料が23°C及び73°Cの状態で行った。また、NiOTTFTの作製に向けて、4種類(HfO₂, SiO₂, Al₂O₃, AlN)の絶縁膜を用いて、各絶縁膜の単膜、及びNiOTFT作製後のG-S間にてI-V測定を行った。また、PYS測定を行いNiOと絶縁膜のバンドアライメントを検討した。

3. 結果および考察

3.1.1 VO₂ 薄膜の堆積

SLG上とZnO/SLG上それぞれにVO₂薄膜を同条件で堆積した際のXRD測定の結果をFig.1に示す。SLG上ではVO₂の回折が確認した。しかし、ZnO/SLG上ではVO₂の回折が確認できなかった。また、ZnO/SLG上に

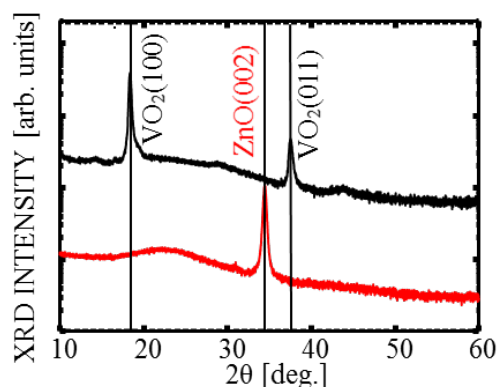


Fig.1 Substrate influence to VO₂ thin film.

VO₂ 薄膜を堆積した試料の最表面上の元素プロファイル結果を Fig.2 に示す。この結果からシード層である Zn が最表面に拡散していることが確認された。VO₂ 薄膜において可視光領域の透過率を保つため、膜厚を ZnO に比べて非常に薄く堆積した。また、VO₂ 薄膜堆積時に 400°C の基板加熱をしているため、Zn が VO₂ 薄膜の表面まで拡散したと考えられる。このことが ZnO 上での VO₂ の結晶成長を阻害したと考えられる。

3.1.2 VO₂ 薄膜の温度による透過特性

SLG 上に堆積した VO₂ 薄膜の可視光領域での温度と透過率の関係を Fig.3 に示す。

SLG 上に堆積した VO₂ 薄膜の赤外光領域での温度と透過率の関係を Fig.4 に示す。可視光領域においては、73°C のとき僅かに透過率が上がった。赤外光領域では、VO₂ 薄膜が 73°C のとき赤外光を遮蔽した。これは VO₂ が加熱時に相転移を起こし、結晶構造が変化したと考えられる。また、可視光領域では、透過率の遮蔽をしないため、透明なインテリジェントデバイスへの応用が期待できる。

Fig.2 Composition about surface of VO₂ thin film.

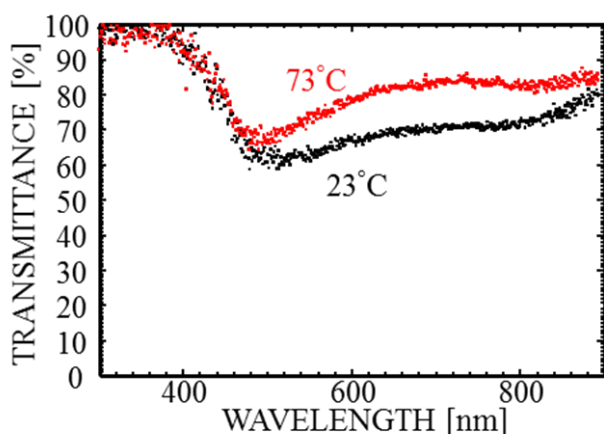


Fig.3 Thermal characteristics of visible light at VO₂ thin film.

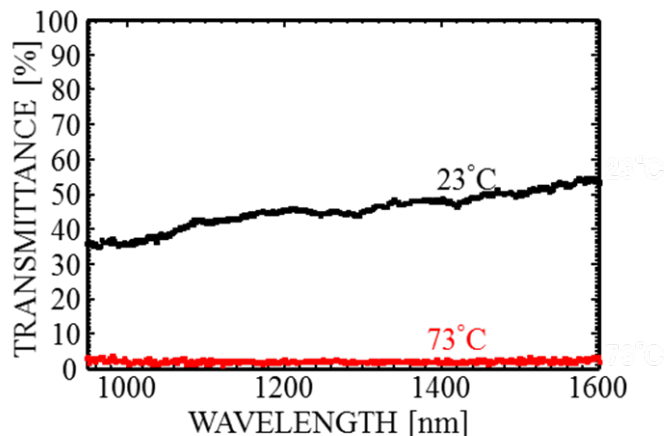


Fig.4 Thermal characteristics of infrared light at VO₂ thin film.

3.2 p 型 NiO を用いた TTFT の試作および NiOTTFT に向けた絶縁膜の検討

HfO₂ 薄膜、及び NiO/HfO₂ の構造をしたときのリーク電流値を Fig.5 に示した。異なる膜厚に対して、それぞれ電圧(-1V)を印加し、そのときの電流値を示したものである。HfO₂ 薄膜において、電流値は 10⁻⁸~10⁻⁹A 程度であり、絶縁体として優れた材料である。しかし、NiOTTFT 作製後の G-S 間の I-V 特性では、絶縁性が保てなくなった。

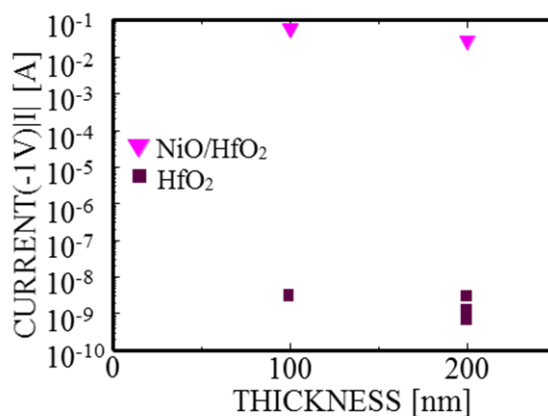
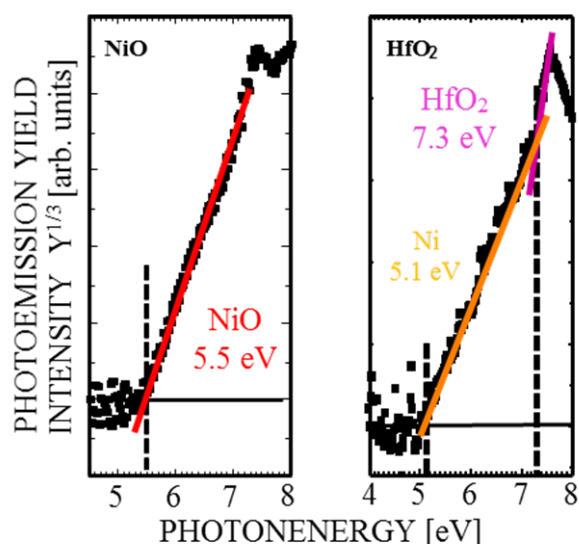


Fig.5 NiO/HfO₂ influence to insulator property of HfO₂.

この要因の1つとして、伝導帯(E_c)の位置が考えられる。Fig.6にNiOとHfO₂のPYSスペクトルを示す。NiOのイオン化ポテンシャルは5.5eVである。また、HfO₂のイオン化ポテンシャルは7.3eVである。NiOのバンドギャップ(E_g)は4.0eV[2]であり、HfO₂の E_g は5.7eV[6]である。このため E_c の真空準位(E_{vac})からのエネルギーは、それぞれNiOは1.5eV、HfO₂は1.6eVと考えられる。このとき、NiOの E_c の方がHfO₂の E_c よりもエネルギーの低い位置にくる。このため、NiO/HfO₂構造の時HfO₂が絶縁膜として機能していないと考えられる。

Fig.6 PYS spectrum of NiO and HfO₂.

NiOは*p*型透明酸化物半導体の中で E_c の真空準位からのエネルギーが小さく、*pn*接合を形成しやすい利点を持つ。しかし、NiO/絶縁膜の構造を用いる時、絶縁性を保つためにはNiO/絶縁膜のバンドアライメントを考慮する必要があると考えられる。そこでFig.7にNiOTTFTの作製に向けてNiO/絶縁膜のバンドアライメントを示した[6-8]。SiO₂・Al₂O₃・AlNを用いることで、NiO/絶縁膜の構造にて、リーク電流の減少が期待できる。また、この中でより比誘電率が高いAl₂O₃を絶縁膜に用いることで絶縁性・TFT特性の改善が期待できる。

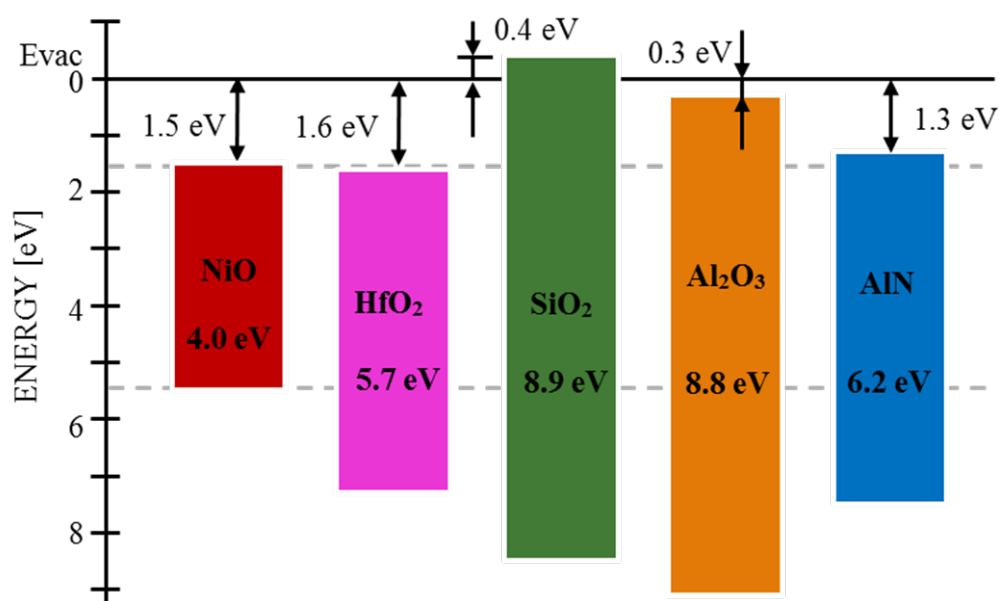


Fig.7 Schematic band diagram for NiO and variable insulator.

結論

VO₂ターゲットを用いてRFリアクティブスパッタ法により堆積したVO₂薄膜にて、室温から73°Cへ加熱を行ったときに赤外光を遮断する効果が得られた。よって赤外光遮蔽薄膜の作製が可能である。NiO/絶縁膜の接合では、 E_v の位置が絶縁性を低下させる要因の一つになると考えられる。NiOTTFTの絶縁膜として、Al₂O₃を絶縁膜に

用いることで絶縁性・TFT の特性に改善が期待できる。

謝辞

NiO 薄膜堆積に関し、東北大学多元研 秩父重英教授に感謝申し上げます。本研究の一部は、科研費(基盤 C)、文科省私立大学研究ブランディング事業 (2017-2021)、東理大総合研究院 スペース・コロニー研究センターの支援によって行われた。

参考文献

- [1] D. Kawade, S. F. Chichibu, and M. Sugiyama, J. Appl. Phys. **116** (2014) 163108.
- [2] H. Nakai, M. Sugiyama, and S. F. Chichibu, Appl. Phys. Lett. **110** (2017)181102.
- [3] H. Okada, R. Tanuma, and M. Sugiyama, JSAP-18Fall 19pPB132.
- [4] D. P. Zhang, M. D. Zhu, Y. Liu, K. Yang, G. X. Liang, Z. H. Zheng, X. M. Cai, and P. Fan, J. Alloys and Compounds **659** (2016) 198.
- [5] J. Montero, Y. X. Ji, S. Y. Li, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, J. Vac. Sci. Tech. B **33** (2015) 031805.
- [6] S. Sayan, E. Garfunkel, and S. Suzer, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 2135.
- [7] J. Robertson, MRS BULLETIN/MARCH **27** (2002) 217.
- [8] N. Maeda, M. Hiroki, N. Watanabe, Y. Oda, H. Yokoyama, T. Yagi, T. Makimoto, T. Enoki, and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 547.

NiO 系可視光透過型太陽電池の曲げ耐性

Resistance of bending to NiO-based visible-light transparent solar cell

加藤 匠秀¹, 竹内 航平¹, Ishwor Khatri², 杉山 睦^{1,2}

1. 東京理科大学 理工学部, 2. 東京理科大学 総合研究院

Naruhide Kato¹, Kohei Takeuchi¹, Ishwor Khatri², Mutsumi Sugiyama^{1,2}

1. Faculty of Science and Technology/ 2. RIST, Tokyo Univ. of Science

Abstract Visible-light transparent solar cells were fabricated by p-type NiO and n-type ZnO. These solar cells were performed the bending test, then investigated the influence on solar cell characteristics. The p-NiO/n-ZnO solar cells demonstrated outstanding environmental resistance.

1. はじめに

酸化ニッケル(NiO)は 4.0eV のワイドバンドギャップ半導体[1]で、*p* 型の導電性を示す酸化物半導体であるため、透明デバイスへの応用が期待される。我々は NiO と *n* 型の酸化亜鉛(ZnO)を組み合わせる事によって、NiO 系可視光透過型太陽電池の作製を工業的な利点の多いスパッタ法を用いて行ってきた[2]。可視光透過型太陽電池は、人体に有害な紫外光を吸収し可視光を透過するため、設置場所の自由度が高く、様々な用途への応用が期待されている。しかし、NiO 系可視光透過型太陽電池の欠陥物性については未解明な点が多く、劣化・環境耐性の報告は少ない。そこで本研究では、NiO 系可視光透過型太陽電池の劣化・環境耐性の検討のために、曲げ試験を行い、太陽電池特性に与える影響について評価した。

2. 実験方法

カプトン基板上に RF リアクティブスパッタ法を用いて、Ag paste/NiO:Li/ZnO/ITO/Capton 構造の NiO 系可視光透過型太陽電池を作製した。作製した太陽電池を 5,10,30mm の曲げ半径を持つ 3 種類の曲げ試験台に固定させ、曲げ試験前後の太陽電池特性の変化を J-V 測定により調査した(Fig.1)。また、曲げ前後の太陽電池表面を SEM により観察した。

3. 結果および考察

Fig.2 に NiO 系可視光透過型太陽電池の曲げ半径を変えたときの曲げ試験前後における変換効率の変化割合を示す。曲げ半径が小さくなるにつれ、変換効率の低下を確認した。Fig.3 に NiO 系可視光透過型太陽電池の曲げ半径を変えたときの曲げ試験前後における開放電圧と短絡電流密度の変化割合を示す。曲げ半径が小さくなるにつれ、短絡電流密度は大きく減少

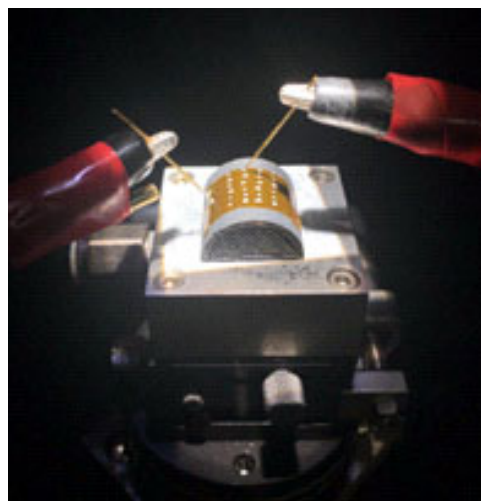


Fig.1. J-V measurement while bending a NiO-related solar cells

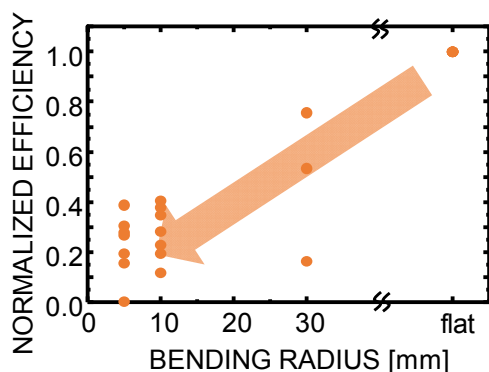


Fig.2. Normalized Efficiency values of bended NiO-related solar cells as a function of bending radius.

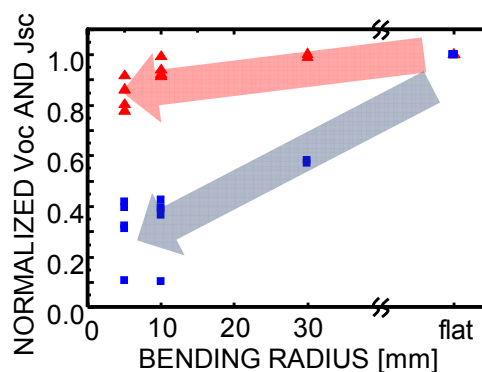


Fig.3. Normalized Short-circuit current density (Jsc) and Open circuit voltage (Voc) values of bended NiO-related solar cells as a function of bending radius.

したが、開放電圧の変化は小さかった。

太陽電池特性の低下の原因を調査するために、SEMにより曲げ試験前後のNiO系可視光透過型太陽電池の表面を観察し、その結果をFig.4に示す。曲げ試験後では太陽電池表面に線状の隆起を確認した。これは曲げ試験により形成された亀裂が、平坦に戻した際に隆起したものと推測される。太陽電池表面と垂直方向の亀裂が太陽電池表面と水平方向の拡散長の低下させ、キャリアの収集量を減少させたことが、短絡電流密度低下の要因であると推測される。

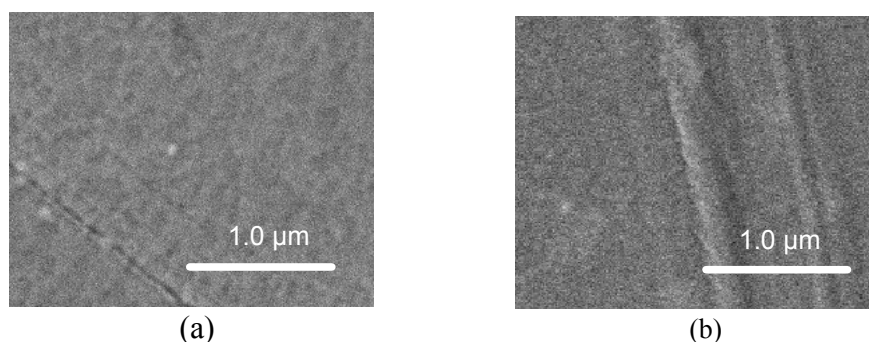


Fig.4. NiO-related solar cells surface (a) before and (b) after bending test.

4. 結論

NiO系可視光透過型太陽電池の劣化・環境耐性の検討のために、曲げ試験を行い、太陽電池特性に与える影響について評価した。曲げ半径の減少に伴い短絡電流密度が大きく減少した。これは太陽電池表面と垂直方向の亀裂が原因であると推測した。これにより、太陽電池表面に保護膜を堆積させることで太陽電池表面の亀裂を抑制し、曲げ耐性の向上につながると推測した。

謝辞

本研究の一部は科研費（基盤 C）、私立大学研究ブランディング事業（2017-2021）、原

子力機構・量研 施設利用共同研究、東京理科大学総合研究院スペース・コロニー研究センター、および太陽光発電技術研究部門の援助を受けた。

参考文献

- [1] H. Nakai, M. Sugiyama, and S. F. Chichibu, Appl. Phys. Lett. **110** (2017) 181102. .
- [2] M. Warasawa, Y. Watanabe¹, J. Ishida¹, Y. Murata¹, S. F. Chichibu, and M. Sugiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 021102.
- [3] Y. Ohteki and M. Sugiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 071101.

溶液塗布法による $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x/\text{ZnO}$ ナノロッド透明微細構造 pn 接合の作製 Preparation of transparent fine structure pn junction of $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x/\text{ZnO}$ nanorod by solution coating method

手塚尚人, 森 涼太, 今村俊貴, 田中久仁彦
長岡技術科学大学

Naoto TEZUKA, Ryota MORI, Toshiki IMAMURA, Kunihiko TANAKA,
Nagaoka University of Technology
Email: tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

Abstract ZnO nanorods, which is an n - type transparent semiconductor, and a $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ (CuBrI) thin film which is a p - type transparent semiconductor, was deposited on a glass substrates by spin coating and dip coating method to prepare transparent fine structure pn junctions. I-V measurement showed the rectification characteristics of the prepared transparent microstructure pn junction sample.

1. はじめに

透明太陽電池は可視光を透過し、人体に有害な紫外光を吸収して電力に変換する太陽電池である。しかし効率良く紫外光を吸収し、キャリアを生成したとしても、太陽光のうち紫外光の占める割合は 6% しかないため、高効率透明太陽電池を作製するためには pn 接合の構造的な工夫が必要となる[1-3]。そこで本研究では、コスト削減のために非真空プロセスである低温水熱合成法により ZnO ナノロッドを、ディップコート法により $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ (CuBrI) を堆積させ透明微細構造 pn 接合の作製を行った。

2. 実験方法

2-メトキシエタノールとモノエタノールアミンに、酢酸亜鉛を溶かして作製した溶液を、スピンドット法により FTO 基板上に堆積させて ZnO シード層を作製した。続いて、超純水に酢酸亜鉛とヘキサメチレンテトラミンを溶かして作製した成長溶液の中で、ZnO シード層上に ZnO ナノロッドを成長させた。その後、ZnO ナノロッド間に 2-メトキシエタノールとモノエタノールアミンに CuI と CuBr を溶かした溶液をディップコート法によって塗布し pn 接合を作製した。作製したサンプルは、SEM, XRD, HXRD, 透過スペクトル, EDX, I-V 特性により評価した。

3. 結果および考察

3.1 透過スペクトル

Fig.1 に透明微細構造 pn 接合の透過率と透明微細構造 pn 接合に用いた FTO 基板の透過率を示す。この結果から、可視領域でのサンプルの透過率は約 70% であることがわかった。また短波長領域を拡大すると、CuI の励起子吸収よりも少し長波長である約 420 nm において励起子吸収を観測した。CuBrI は CuBr と CuI の混合比により励起子吸収の波長がシフトする。過去の報告より $\text{CuBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の励起子吸収は CuI よりも長波長である約 420 nm で観測したことから、 $\text{CuBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ が堆積されたと推測している[4]。

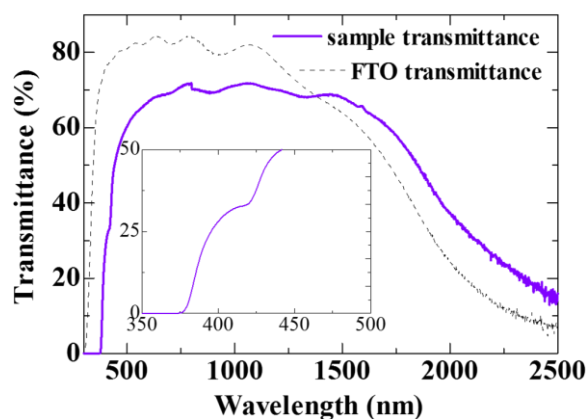
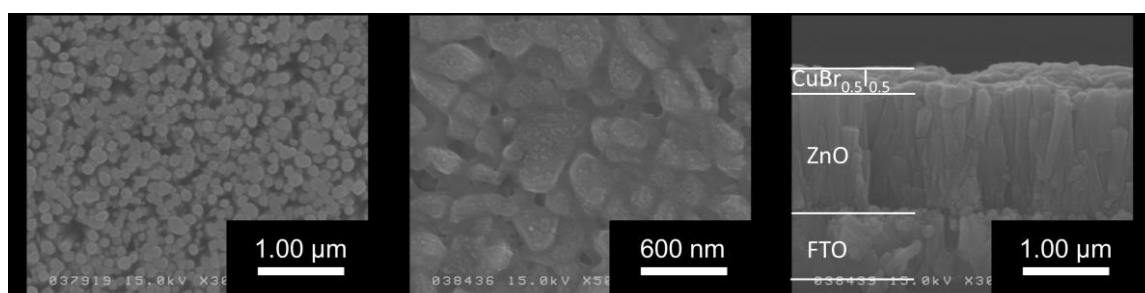


Fig.1 FTO 上透明微細構造 pn 接合の透過スペクトル

3.2 SEM

Fig.2 (a) に SEM で観察した ZnO ナノロッドの表面を示す. この結果から, ZnO ナノロッドが非常に密集して成長していることがわかった.

また, Fig.2 (b) に透明微細構造 pn 接合の表面を, Fig.2 (c) に断面を示す. この結果から, ZnO ナノロッドが垂直に $1.3\ \mu\text{m}$ 成長していることがわかった. また, CuBrI が ZnO ナノロッドの表面を覆っていることがわかった. SEM からは ZnO ナノロッド空隙内を CuBrI で満たしているかどうかは確認できなかった.



(a) ZnO ナノロッド表面 (b) 透明微細構造 pn 接合表面 (c) 透明微細構造 pn 接合断面
Fig.2 SEM 画像

3.3 HXRD

サンプルの HXRD パターンを示す. この結果から ZnO ナノロッドの配向面である(002)面に強いピークを確認した. また CuI と CuBr のメインピークの間に弱い CuBrI のピークを観測した. これは CuBrI 薄膜の厚さが約 300 nm であるためだと考えている.

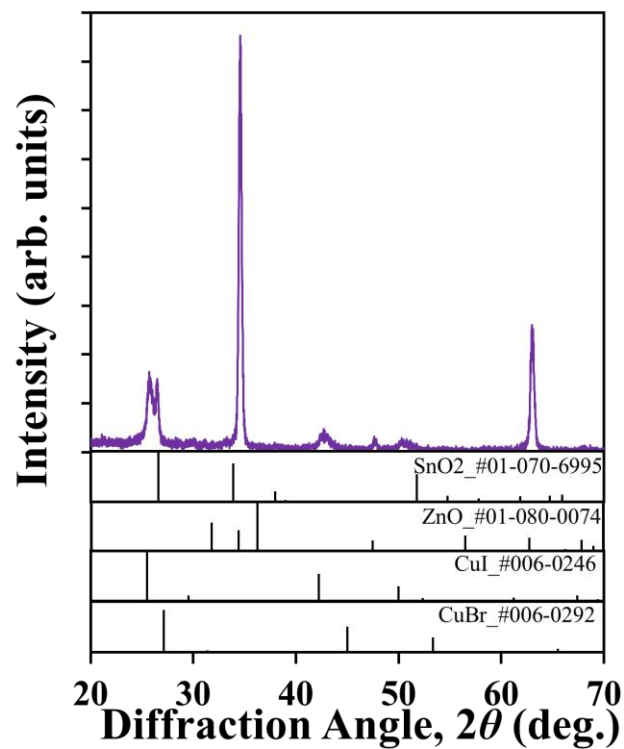


Fig.3 HXRD

3.4 EDX

Fig.4 にサンプルの EDX 測定結果を示す. Fig.4 に示す様に, CuBrI が ZnO ナノロッドの隙間に入り込んでいることを確認した. なお, I の信号が FTO 基板と同じ位置に出ている. これは FTO 基板の Sn と I の信号が近いためである.

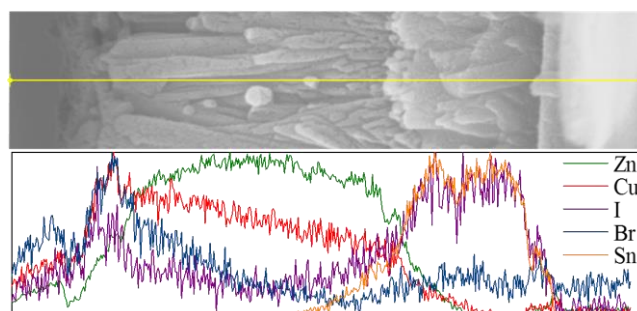


Fig.4 EDX

Fig.5 に EDX 測定結果から算出した Br/Cu と I/Cu の比を示す. ZnO 層における Br/Cu 比と I/Cu 比が一定であった. このことから CuBr_{0.5}I_{0.5} が ZnO ナノロッドの空隙を埋めていることを確認した.

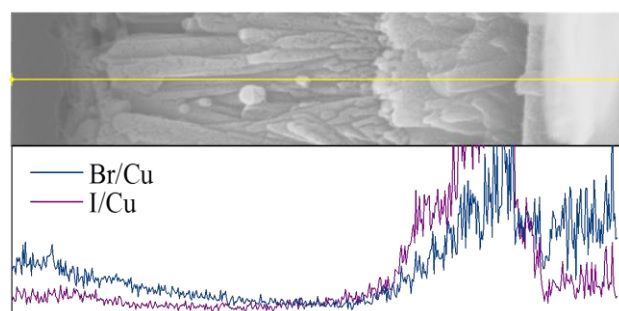


Fig.5 EDX 測定結果から算出した Br/Cu と I/Cu の比

3.5 I-V 特性

Fig.6 に作製したサンプルの I-V 特性曲線を示す. 作製した pn 接合は整流特性を示した. ZnO ナノロッドなしで作製したサンプルでは整流特性は観測されなかったことから, ZnO ナノロッドは透明微細構造 pn 接合において重要な役割を担うと考えている. またサンプルに UV 光を照射したとき, 順方向電流の微弱な増加と漏れ電流の増加を観測した. 今後はナノロッドの空隙の大きさ等を変えて pn 接合を構築し検討する必要がある.

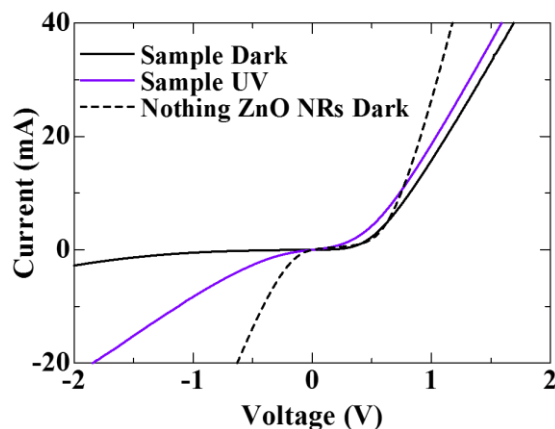


Fig.6 I-V 特性

4 結論

ZnO ナノロッドと CuBrI 薄膜を用いて FTO 基板上に透明微細構造 pn 接合を作製した. 作製したサンプルから整流特性を観測した. しかし発電は確認されなかった. そのため, ZnO ナノロッドの長さや CuBrI 薄膜堆積時の条件を検討し, 改善していく必要がある.

謝辞

本研究の一部は佐々木環境技術振興財団並びに科研費 (挑戦的研究・萌芽 JP18K19872) の助成を受けたものです.

文献

- [1] R. Lunt, Theoretical limits for visibly transparent photovoltaics, Appl. Phys. Lett. **101**, 043902 (2012).
- [2] M. Warasawa, Y. Watanabe, J. Ishida, Y. Murata, S. Chichibu, and M. Sugiyama, Characteristics of Cu-doped amorphous NiO thin films formed by RF magnetron sputtering, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 021102 (2013).
- [3] R. Lunt and V. Bulovic, Transparent, near-infrared organic photovoltaic solar cells for window and energy-scavenging applications, Appl. Phys. Lett. **98**, 113305 (2011).
- [4] Taiga Harada, Shoko Tao, Toshiki Imamura, Katsuhiko Moriya, Nobuo Saito, and Kunihiro Tanaka Preparation of transparent CuI-CuBr alloy thin films by solution processing, Japanese Journal of Applied Physics **57**, 02CB05 (2018).

CuBr_{1-x}I_x 薄膜発光スペクトルの組成比依存

Composition ratio dependence of CuBr_{1-x}I_x thin films photoluminescence spectra

今村 俊貴, 手塚 尚人, 森 涼太, 田中 久仁彦
長岡技術科学大学

Toshiki Imamura, Naoto Tezuka, Ryota Mori, Kunihiko Tanaka
Nagaoka University of Technology
E-mail: tanaka@vos.nagaokaut.ac.jp

Abstract CuBr_{1-x}I_x thin films were prepared as a p-type transparent semiconductor by a spin coating method. Photoluminescence (PL) of CuBr_{1-x}I_x thin films with several chemical composition ratios of x was observed. The shift of PL peak depending on the composition ratio x was observed.

1. はじめに

現在、可視光を透過し、紫外光のみを吸収する透明太陽電池が注目されている。透明太陽電池材料として透明 n 型半導体は ZnO などが広く知られているものの、透明 p 型半導体の研究例は少ない。そこで、透明 p 型半導体としてヨウ化銅 (CuI) と臭化銅 (CuBr) の混晶である CuBr_{1-x}I_x について研究を行った。CuI は、バンドギャップエネルギーが 3.1 eV でホールの良導体である。さらに、ヨウ素 (I) の生産量は日本が第 2 位である。CuBr は、バンドギャップエネルギーが 3.1 eV であり、臭素 (Br) の生産量は日本が第 5 位である。よって、ヨウ素と臭素は日本の生産量が多く、元素戦略的に優れているといえる。CuBr_{1-x}I_x は、組成比 x によってバンドギャップエネルギーを 2.9~3.1 eV の範囲で変化させることができる^[1]。そのため、短波長側の可視光をわずかに吸収できるように調整することが可能であり、透明太陽電池材料として優れている。しかし、CuBr_{1-x}I_x の研究はあまり進んでおらず基礎物性がほとんど解明されていない。そこで、本研究では CuBr_{1-x}I_x の薄膜を非真空プロセスであるスピコート法により組成比を変えて作製し、発光スペクトルを観測することで分光学的観点から物性を調査した。

2. 実験方法

原料溶液は、2-メトキシエタノール、モノエタノールアミン、純水、CuI 粉末、CuBr 粉末を混合して作製した。原料溶液をスピコートによって石英ガラス基板上に堆積した。その後、70°C のホットプレートで 5 分間乾燥し、電気炉を用いて 170°C の窒素雰囲気中で 5 分間アニールを行った。スピコートし、乾燥する過程を繰り返すことで試料を作製した。試料は組成比 $x = 0.00, 0.25, 0.50, 1.00$ の 5 種類作製し、H-XRD、EPMA、透過スペクトル観測、PL 観測によって分析を行った。PL 観測系を Fig. 1 に示す。

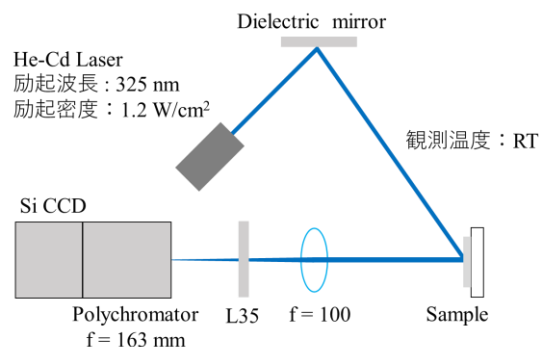


Fig. 1 PL 観測系

3. 結果および考察

3.1 H-XRD

組成比ごとに作製したサンプルの H-XRD の測定結果を Fig. 2 に示す。また Fig. 2 の 24～29°の範囲を拡大したものを Fig. 3 に示す。Fig. 2 および Fig. 3 より、 $x = 0.00$ の組成のピークは CuBr のデータと一致しており、 $x = 1.00$ の組成のピークは CuI のデータと一致していたため、それぞれ CuBr と CuI の薄膜が作製できたといえる。さらに、 $x = 0.00$ の組成から I の比率が増加するほどメインピークが低角度側にシフトしており、組成比ごとの CuI と CuBr の混晶薄膜が作製できたといえる。

3.2 EPMA

組成比ごとに作製したサンプルの EPMA の測定結果を Table 1 に示す。Table 1 より、Cu/(I+Br)は Br の比率が多くなるほど増加していたため、Br は作製過程において抜けやすいと推測した。また、I/(I+Br)はほぼ狙い通りの組成比になっていることを確認した。

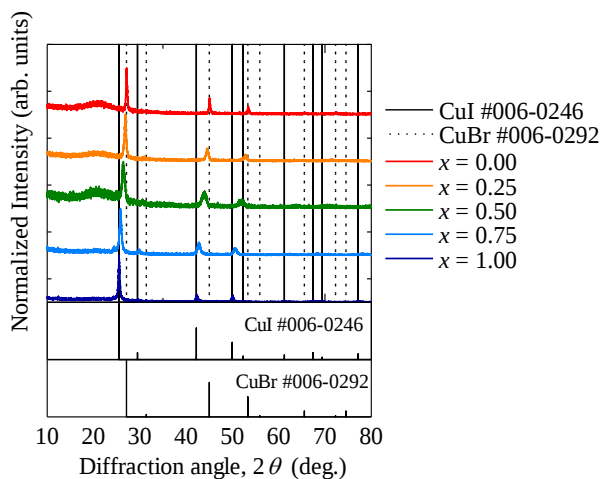


Fig. 2 H-XRD パターン

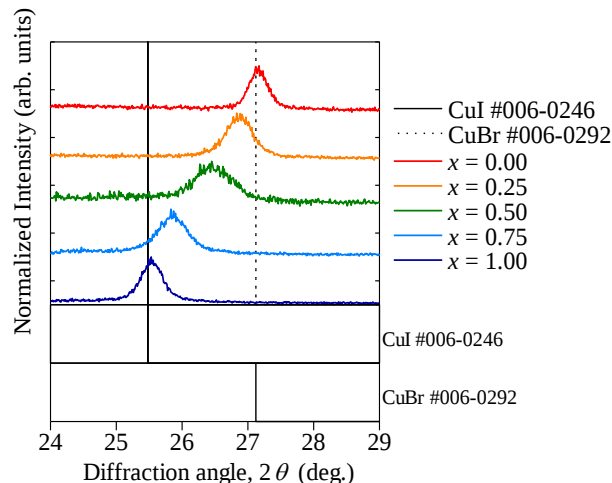


Fig. 3 H-XRD パターン(24～29°拡大)

Table 1 EPMA 測定結果

x	Cu(%)	I(%)	Br(%)	Cu/(I+Br)	I/(I+Br)
0.00	55.76	0.00	44.23	1.25	0.00
0.25	53.17	10.97	35.86	1.14	0.23
0.50	54.45	19.78	25.77	1.19	0.43
0.75	49.49	38.39	12.12	0.98	0.76
1.00	49.73	50.27	0.00	0.98	1.00

3.3 透過スペクトル

組成比ごとに作製したサンプルの透過スペクトルの観測結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、全ての組成比のサンプルで可視域における透過率は約 70~80%となっており、励起子吸収を確認した。組成比ごとの $Z_{1,2}$ および Z_3 励起子エネルギーを Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、 $Z_{1,2}$ 励起子エネルギーは $x = 0.50$ の組成で最も最小となる負のボーイングを示した。 Z_3 励起子エネルギーは、I の比率の増加に伴って大きくなっていき線形性を示した。

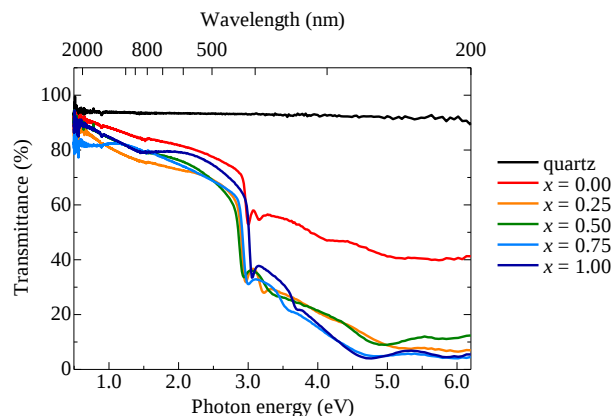


Fig. 4 透過スペクトル

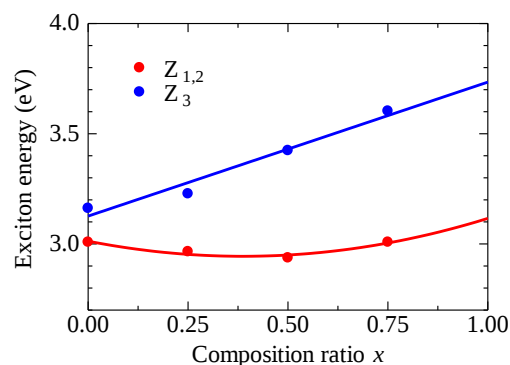


Fig. 5 組成比ごとの励起子エネルギー

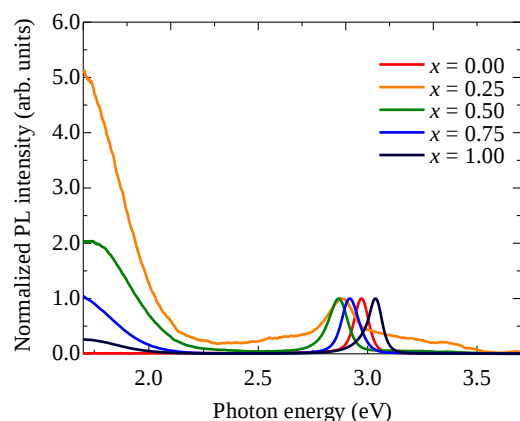


Fig. 6 PL スペクトル (励起子発光強度で規格化)

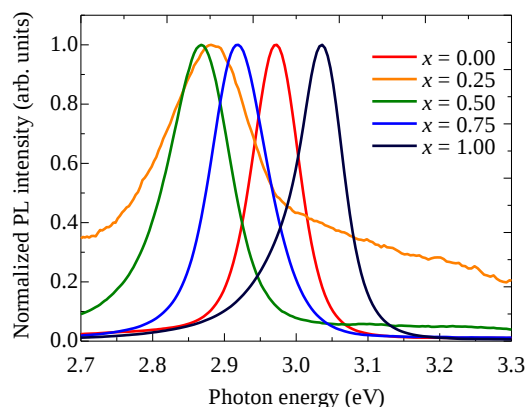


Fig. 7 PL スペクトル (励起子発光強度で規格化、2.70~3.30 eV 拡大)

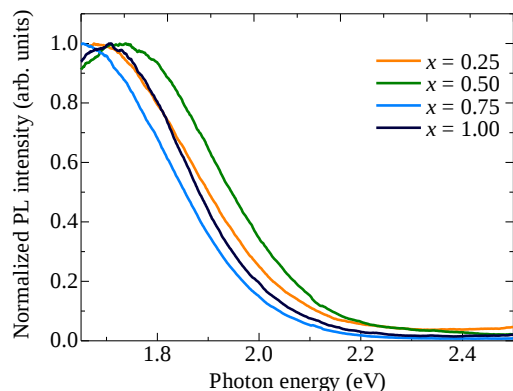


Fig. 8 PL スペクトル (DAP 再結合発光強度で規格化、1.65~2.50 eV 拡大)

3.4 PL

組成比ごとに作製したサンプルの PL 観測の結果を Fig. 6 に示す。また Fig. 6 の 2.70～3.30 eV の範囲を拡大したものを Fig. 7 に、1.65～2.50 eV の範囲を拡大したものを Fig. 8 に示す。Fig. 7 より、組成比ごとに 2.80～3.10 eV 付近で観測された発光は励起子発光であると推測した。 $x = 0.00$ から I の比率を増加させるとピークは低エネルギー側にシフトしていき、 $x = 0.50$ の組成が最も低エネルギー側にシフトし、さらに I の比率を増加させると高エネルギー側にシフトした。この結果より、励起子束縛エネルギーを考慮したとしても $x = 0.50$ で最もバンドギャップが減少することが分かる。

Fig. 8 より、 $x = 0.00$ 以外の組成で 1.80 eV 付近で観測された発光はドナーアクセプタ対(DAP)再結合発光と推測した。CuI において、I 空孔による DAP 再結合発光は 1.82 eV であると報告されている^[2]。今回 $x = 1.00$ で DAP 再結合発光であると推測した発光は、1.71 eV であった。これは、I が作製過程において抜けたために低エネルギー側にシフトしたと推測した。ほかの組成比における深い発光も I 空孔による DAP 再結合発光であると推測した。 $x = 0.00$ では深い発光は観測されなかった。CuBr の DAP 再結合発光は、低温での観測で CuI よりも浅いところに現れると報告されている^[3]。よって、今回の PL 観測は室温で行ったため観測できなかったと推測した。深い発光のピークエネルギーとバンドギャップに対応関係は見られなかった。 x が変化するとバンドギャップだけではなく、価電子帯に対する欠陥準位位置も変化すると推測した。

4. 結論

CuBr_{1-x}I_x 薄膜の組成比による発光スペクトルを調査するために組成比を $x = 0.00 \sim 1.00$ まで変化させてサンプルを作製し、H-XRD、EPMA、透過スペクトル観測、PL 観測を行った。H-XRD パターンおよび EPMA より、サンプルごとに狙った組成の CuI と CuBr の混晶薄膜が作製できていることを確認した。透過スペクトル観測より、全ての組成比で可視域における透過率は約 70～80% となっており、励起子吸収を確認した。PL 観測より、励起子発光ピークは組成比によってシフトし、 $x = 0.50$ の組成が最も低エネルギー側にシフトした。励起子束縛エネルギーを考慮したとしても $x = 0.50$ で最もバンドギャップが減少する。さらに、 $x = 0.00$ 以外の組成で 1.80 eV 付近に DAP 再結合発光を観測した。しかし、1.65 eV よりも低エネルギー側の PL 観測を行うことができなかった。そのため、今後は CuBr_{1-x}I_x 薄膜の組成比ごとの発光スペクトルの低エネルギー側の観測ならびに温度依存、励起強度依存性を調査する必要がある。

謝辞

本研究の一部は佐々木環境技術振興財団並びに科研費（挑戦的研究・萌芽 JP18K19872）の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] B. Bouhafs, *et al.*, *phys. stat. sol. (b)* **209**, 339 (1998).
- [2] Pan Gao, *et al.*, *Optik* **125**, 1007-1010 (2014).
- [3] S. Kondo, *et al.*, *Physics Letters A* **371**, 332-336 (2007).

3 元タリウム化合物における光誘起変形のミリ秒過渡応答特性評価 Millisecond transient response of photo-induced deformation in ternary thallium compounds

北野稜汰¹, 沈 用球¹, 脇田和樹², Nazim Mamedov³

1. 阪府大院工, 2. 千葉工大工, 3. アゼルバイジャン科学アカデミー

Ryota Kitano¹, YongGu Shim¹, Kazuki Wakita², Nazim Mamedov³

1. Osaka Prefecture Univ. 2. Chiba Institute of Tech.

3. Azerbaijan National Academy of Sciences

Abstract The time-resolved photo-induced deformation phenomena in ternary thallium compounds has been investigated with milliseconds pulsed laser beams. Appropriate pump pulse width to increase the deformation is found by tuning the width of pump pulse in the experiment, and the results show the phenomena is due to the thermal expansion by the rapid temperature raise around the pump spot region.

1. はじめに

近年、本研究グループで、3 元タリウム化合物に光を照射すると試料表面に凸状の変形が誘起される光誘起変形現象が確認された[1]。本現象の最大の特徴は、3 元タリウム化合物は光を照射領域で、局所的・可逆的に μm オーダーの大きな変形量を生じさせるため、光照射領域・時間による変形の空間的制御が可能である。さらに、3 元タリウム化合物では、パルス光照射による弾性波発生が報告されている[2]。光誘起の弾性波を用いることで、光誘起の超音波駆動機構や光偏向素子などへの応用展開が考えられる[3]。そこで、本研究では、3 元タリウム化合物の光誘起変形現象に対して、過渡応答特性を明らかにし、光誘起弾性波発生条件を調べることを目的とし、光照射時の変形の過渡応答特性測定系の構築および TlGaSe_2 バルク単結晶におけるミリ秒オーダーのポンプ光に対する過渡応答特性測定を行った。

2. 実験方法

バルク単結晶の TlGaSe_2 (E_g : 2.1 eV, 試料厚: 1.5mm) をサンプルとし、(001) 面を測定面とした。変形誘起用ポンプ光として、パルス時間幅 (矩形波: msec)、繰り返し周波数、パワーを制御可能であり、かつ TlGaSe_2 吸収領域の波長 406nm の半導体レーザーを用いた。ポンプ光スポット直径は約 0.5mm とした。測定は室温大気中で行った。光照射時の表面形状変化に伴うプローブ光 (He-Ne レーザー: 632.8 nm) の反射方

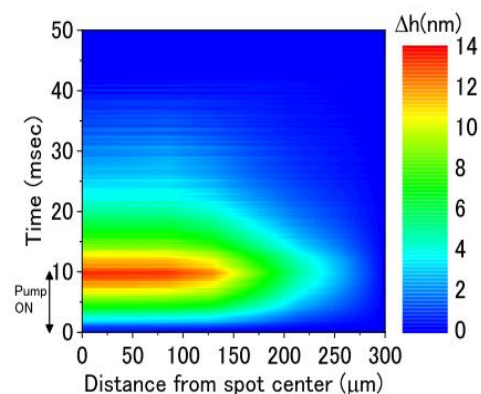


Fig. 1 Transient response of the photo-induced deformation with the pump pulsed laser (30mW, 10msec).

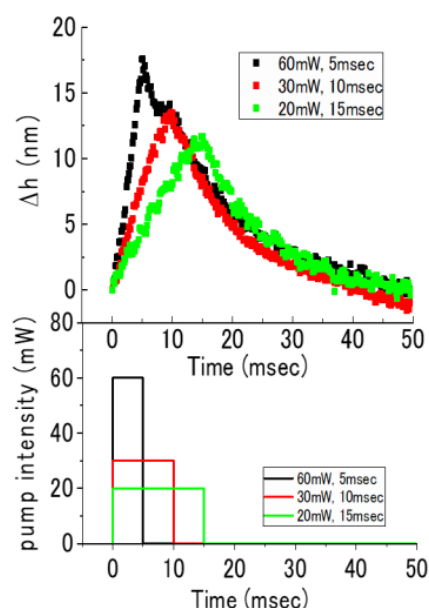


Fig. 2 Transient response of the deformation (Δh) at the spot center of the pump laser.

向の変化を計測する手法で、変形量 Δh の過渡応答特性を測定した[4]。一方、有限要素法 (FEM) によるシミュレーション計算により、光照射時の試料温度および変形量を見積もった。ここでは、照射光をガウシアン分布の熱源と仮定し、熱拡散による試料温度上昇とそれに伴う熱膨張量を計算し、実験結果と比較した。

3. 結果および考察

3.1 等エネルギーのポンプパルス光照射時の過渡応答特性

1 パルスのポンプ光エネルギーを一定 (300 μJ) とし、パルス時間幅 (5, 10, 15 msec) を変化させ実験を行った。ポンプパルス光 10 msec, 30 mW 時の光誘起変形量(Δh)の照射時間 (Time)、照射位置依存性を Fig. 1 に示す。ポンプ光照射時に変形量が増大し、ポンプ光照射後に元に戻る変形の可逆性が確認できる。Fig. 1 の 0mm (ポンプスポット中心) における過渡応答特性をポンプ光パワーの時間特性とともに Fig. 2 に示す。また、これらの結果の片対数グラフを Fig. 3 に示し、求めた光照射時および照射後の変形の時定数を Table I (No.1-3)にまとめた。ポンプ光エネルギーが一定 (300 μJ) の下では光照射時間が短いほど、変形量最大値が増大し、すべての時定数が減少していた。また、光照射時には 2 種類の過程 (τ_1, τ_2) を含んでおり、ポンプパルス光の時間幅の減少に伴い、 τ_2 の領域が小さくなることを確認できる。 τ_3 は光照射停止後に変形が元に戻る過程である。

光照射時の 2 、速い過程 τ_1 はポンプ光照射の熱エネルギーの流入による直接的な加熱に伴う熱膨張の影響と考えられる。一方、遅い過程 τ_2 は、ポンプ光照射による熱が熱伝導により拡散され間接的に加熱された領域の熱膨張の影響を反映したものと考えられる。熱拡散による加熱は光による直接加熱より速度が遅いため、パルス光時間幅の減少に伴い、遅い過程 τ_2 の時間領域が小さくなったと考えられる。光照射後の時定数、 τ_3 は、 τ_1 と比較してその値が大きく、 τ_2 と同程度であることから、熱拡散による温度低下に伴う変形量の減少を反映したものと考えられる。

これらのことから、ポンプ光照射時間の減少

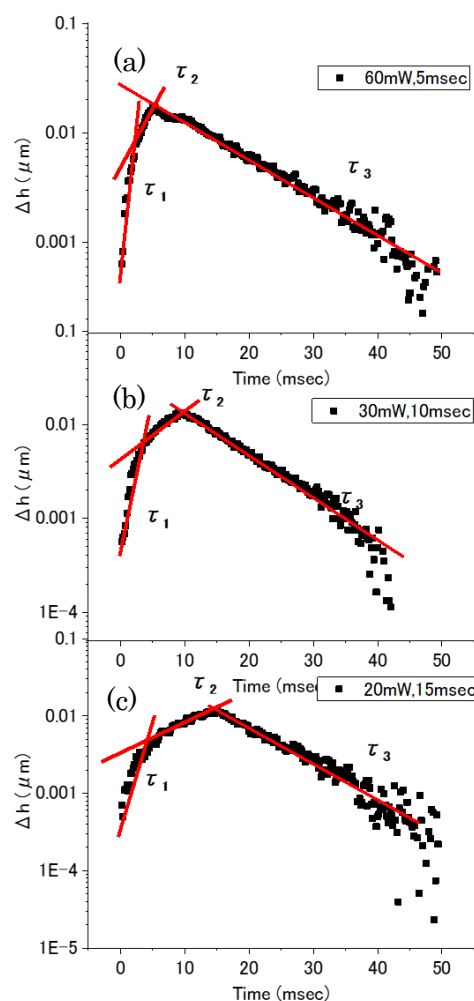


Fig. 3 Semi-logarithmic plot of the photo-induced deformation, (a) 60mW, 5msec (b) 30mW, 10msec (c) 20mW, 15msec.

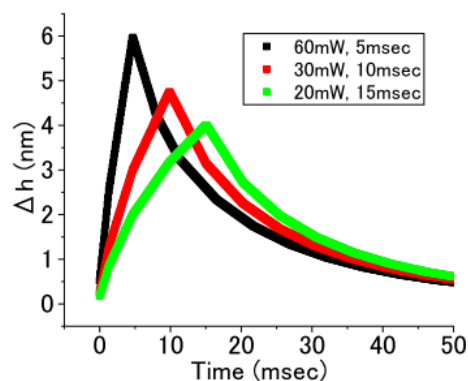


Fig. 4 Results of FEM simulation for the transient response of the photo-induced deformation at the spot center of the pump laser.

に伴う変形量の増大および時定数の減少は、光エネルギー一定の条件下では、光照射時間が短くなることで熱拡散時間よりも短時間で局所的に大きな光エネルギーが注入され、スポット付近での急激な温度上昇が生じたためと推測できる。

Fig. 4 に光誘起変形のシミュレーション結果を示す。シミュレーション結果と実験結果を比較すると、ポンプ光エネルギー一定 (300 μJ) の下では光照射時間の短縮により変形量の増大がみられ、実験結果と定性的な一致が確認できた。また、シミュレーション結果の変形時定数を Table I (No.1-3) にまとめた。ここでも、実験結果と同様にポンプ光照射時に 2 種類の過程 (τ_1, τ_2) で変形量が増加し、ポンプ光照射後は 1 種類の過程 (τ_3) で減少していた。また、ポンプ光エネルギーが一定 (300 μJ) の下ではポンプ光照射時間の減少に伴い、すべての時定数が小さくなることも実験結果と同じ傾向を示した。

Fig. 5 にポンプ光スポット中心における試料表面温度の過渡応答特性シミュレーション結果を示す。ポンプ光照射時間減少に伴う温度上昇量の増加や時定数の値など、変形のシミュレーション結果と同様の過渡応答特性を示した。このことから、光誘起変形の過渡応答特性は、試料温度の変化と直接的な関係にあり、温度上昇に伴う熱膨張が変形の原因であると考えられる。しかし、光誘起変形の絶対値は、実験値と比較してシミュレーション結果が小さくなることから、光照射による熱膨張係数などの物性値の変化が生じている可能性が推測される。

一方、ここでのポンプ光条件では、Fig. 1 に見られるように変形のピークがすべての試料位置で同時に現れていることから、弾性波の形跡は観測できなかった。さらに、時間幅が小さく光強度の大きいポンプ光が必要と推測される。

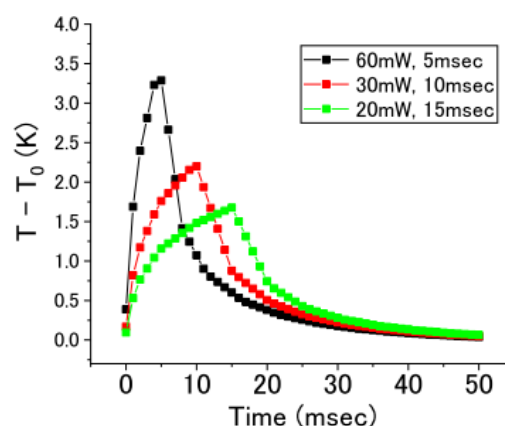


Fig. 5 Simulation results for the temperature at the spot center of the pump laser.

Table I Time constants of transient responses of the photo-induced deformation.

No.	Pump Intensity (mW)	Irradiation time (msec)	Pump Energy (μJ)	During irradiation τ_1 (msec)		During irradiation τ_2 (msec)		After Irradiation τ_3 (msec)	
				Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.
1	60	5	3	0.98	1.1	3.2	4.7	9.4	15.3
2	30	10	300	1.9	2.4	10.3	10.9	10.1	16.0
3	20	15	300	2.7	3.3	10.9	15.2	13.6	16.6
4	120	2.5	300	0.8	1.2	5.0	5.5	19.6	26.3
5	120	1	120	1.0	1.5	N/A	N/A	34.1	26.8

3.2 弾性波発生条件の検討

3.1 の結果において、1 パルスのエネルギーを 300 μJ とした場合、5msec のパルス幅においても、光エネルギーの流入に加えて熱拡散の影響が過渡応答特性に現れていた

(τ_2 成分が存在)。この τ_2 のようなパルス時間幅より大きい時定数を持つ過程の存在は、弾性波発生を阻害するものと推測できる。そこで、光誘起弾性波の発生に向けて、よりポンプ光のパルス時間幅を小さくした条件で、光誘起変形の過渡応答特性を測定した。3.1の実験条件よりも照射時間の短いパルス幅 (2.5msec, 1msec)、ポンプ光強度 120mW での過渡応答特性の片対数グラフを Fig. 6 に示す。得られた各領域の時定数を Table I (No.4, 5)にまとめた。2.5msec においては τ_2 成分の存在が確認できる。一方、1msec では τ_2 の成分は確認できない。このことから本実験条件では、1msec 以下の照射時間において、 τ_2 の成分の影響が現れないように出来ることがわかった。しかし、弾性波の発生には至っていないため、弾性波発生条件としては、 τ_2 成分の除去だけでなく、より時間幅の短いパルス光照射が必要であると考えた。

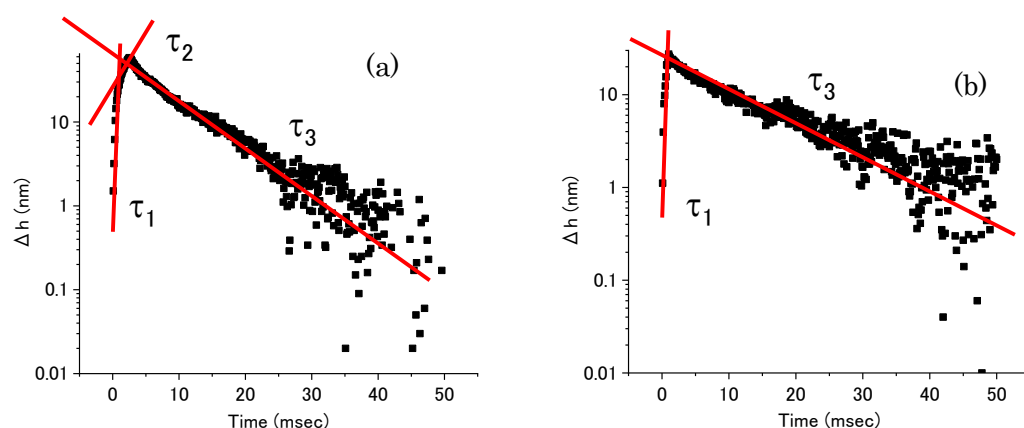


Fig. 6 Semi-logarithmic plot of the photo-induced deformation, (a) 120mW, 2.5msec, (b) 120mW, 1msec.

4. まとめ

TlGaSe₂ における光誘起変形のミリ秒オーダーの過渡応答特性を測定した。その結果、ポンプ光エネルギー一定の条件では、ポンプ光の照射時間幅を短くすることでより大きな変形が得られることがわかった。また、光照射による変形誘起時は2種類の時間応答過程を含むことが判明し、シミュレーション計算との比較結果から、熱流入速度と熱拡散速度の関係が変形量、応答速度に寄与していることがわかった。そして、光誘起による弾性波発生のためには、照射時間 1msec 以下の短パルス光照射が必要であることを示した。

謝辞：本研究は JSPS 科研費 15K05993 の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] N. Mamedov, K. Wakita, Y. Shim, K. Abe, N. Ogushi, Thin Solid Films **517**, 1434 (2008).
- [2] V. Grivickas, *et al.*, Mat. Sci. **12**, 279 (2006).
- [3] X. Ding, *et al.*, PNAS **109**, 11105 (2012).
- [4] M. A. Olmstead, *et al.*, Appl. Phys. A **32**, 141 (1983).

層状 3 元タリウム化合物における光誘起変形の異方性 Anisotropy of photo-induced deformation in layered ternary thallium compounds

板倉涼介¹, 沈 用球¹, 脇田和樹², Nazim Mamedov³

1. 大阪府大院工, 2. 千葉工大工, 3. アゼルバイジャン科学アカデミー

Ryosuke Itakura¹, YongGu Shim¹, Kazuki Wakita² and Nazim Mamedov³

1. Osaka Pref. Univ., 2. Chiba Inst. of Tech., 3. Azerbaijan Nat. Academy of Sciences

Abstract Inorganic ternary thallium compounds show a localized and enormous change of the surface relief by light irradiation. In this study, the relationship between photo-induced deformation and crystallographic anisotropy has been investigated for layered ternary thallium compounds. The results show that the anisotropy of the heat conductivity is a key factor for the anisotropic profile of the photo-induced deformation.

1. はじめに

光照射により形状変化が誘起される現象は、アゾベンゼンなどの有機材料[1]や、圧電材料[2]、カルコゲナイドガラス[3]といった様々な物質で報告されており、マイクロロボットやマイクロピンセットを含めた光駆動機構などへの応用が期待される。近年、無機材料である 3 元タリウム化合物において、光照射スポット付近で局所的かつ巨大な変形を示す光誘起変形現象が見出され[4]、その変形量が μm オーダーに達することが報告された[5]。これまで、層状構造を持つ 3 元タリウム化合物では(001)面(層に平行面)における光誘起変形特性を評価してきた[6]。しかし、層状 3 元タリウム化合物は、単斜晶系の異方性結晶であり、特に層面内方向と層間方向の光学特性、熱物性、弾性特性などの物性の異方性が大きい(Table.1)。

2. 実験方法

試料として層状 3 元タリウム化合物である TiGaSe_2 ($E_g: 2.1\text{eV}$) および TlInS_2 ($E_g: 2.3\text{eV}$) のバルク単結晶を用いた。層面である(001)面及び、層面に対して垂直な(100)面を測定面とした。ポンプ光として半導体 CW レーザー (波長: 408 nm (3.0 eV), 532 nm (2.3 eV)), パワー: $10\text{--}100\text{ mW}$ 、スポット径: $400\text{--}600\mu\text{m}$) を用いた。測定面に垂直方向の変形量 (膨張量: Δh) を 1 次元スキャンレーザー変位計 (KEYENCE, LT-9010M) により計測することで、光照射時の変形プロファイルを測定した。測定系を Fig.1 に示す。

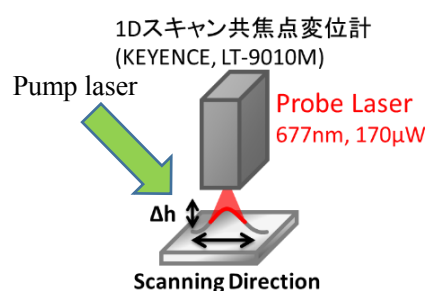


Fig.1 Measurement system for photo-induced deformation effects.

Table 1 Physical properties of layered ternary thallium compounds.

Sample	Thermal Conductivity [W/(m*K)] (R.T.)	Thermal Expansion Coefficient (R.T.)	Elastic Moduli(10^{10}Pa)			
			C_{11}	C_{33}	C_{12}	C_{13}
TiGaSe_2	//5.9 ±2.5	// 14.0×10^{-6} ± 16.0×10^{-6}	6.42	4.37	3.88	1.5
TlInS_2	//6.9 ±4.4	// 11.0×10^{-6} ± 25.0×10^{-6}	4.49	3.99	3.05	1.5

* // : parallel to layer plane (001)

このことから、本研究では、本物質における光誘起変形現象と結晶異方性との関係を明らかにすることを目的とした。

光誘起変形形状の異方性を測定する際の測定面、照射光方向、変位計スキャン方向の関係を Fig.2 に示す。このとき、(100)面上で、層面に平行な方向と垂直な方向の変形プロファイルをそれぞれ、 $Y_{(100)}$ と $Z_{(100)}$ とした。

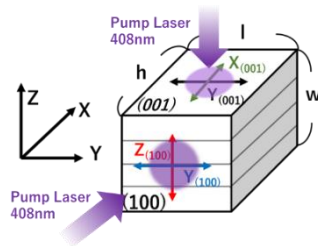


Fig.2 Directions of the scanning and the incident pump laser on the crystal surfaces.

光誘起変形の偏光方向特性を調べる際は(100)面を用いた。 C^* 方向(層面と垂直)、ポンプ光入射面、変位計スキャン方向の関係を Fig.3 に示す。この時、偏光はP偏光、入射角は 60° に固定し、 C^* 軸とポンプ光入射面との角度を ϕ と定義し、光誘起変形の ϕ 依存性を測定した。

一方、有限要素法(FEM)によるシミュレーション計算も行い実験結果の考察を行った。ここでは、光照射を熱流入として扱い、熱拡散・熱膨張を考慮した計算を行った。

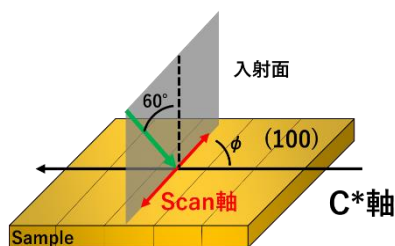


Fig.3 Directions of the scanning and the incident pump laser on (100) plane.

3. 結果および考察

光誘起変形形状の異方性について調べた結果を示す。ポンプ光出力を 70mW とし十分な時間照射後のポンプ光スポット付近の変形形状 $X_{(001)}$, $Y_{(001)}$, $Y_{(100)}$, $Z_{(100)}$ の比較を Fig. 4 に示す。(001)、(100)面ともに局所的な変形が生じ、(001)面においては(100)面と比較して、より大きな変形が確認できる。この変形量は $TlGaSe_2$ において、ポンプ光波長 408nm に対してポンプ光スポット中心の変形率のポンプ光強度依存性を Fig.5 に示す。(001)、(100)面ともに 10^{-4} オーダーの変形率を示し、測定したポンプ光強度範囲内ではポンプ光強度に比例した変形量増加を確認でき

た。(001)面と(100)面の変形量の違いは熱膨張率の異方性 (Table 1) に起因していると考えられる。

(100)面での測定では、 $Y_{(100)}$ が比べよりブロードな変形形状を示し、この層面に垂直な(100)面では、光誘起変形形状が異方性を示すことがわかった。

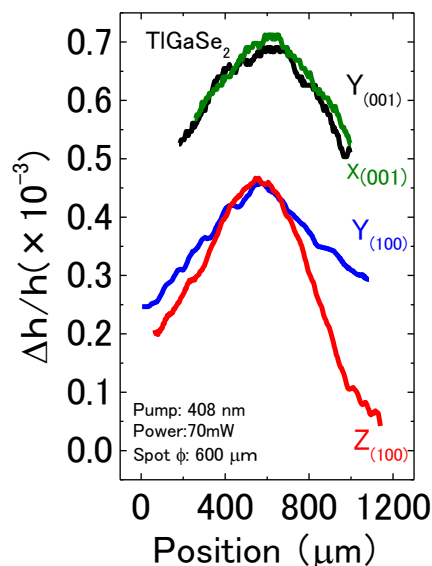


Fig.4 Photo-induced deformation ratio in $TlGaSe_2$.

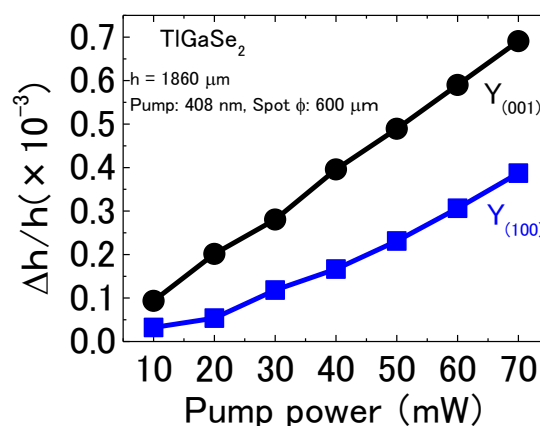


Fig.5 Pump-laser intensity dependence of the photo-induced deformation ratio at pump spot center.

これは、層面内方向と層間方向での熱膨張率、熱伝導率、弾性係数の異方性が要因と考えられる。そこで、物性値の異方性を考慮したシミュレーション計算結果と実験結果と比較した (Fig.6)。この結果より変形形状の異方性がシミュレーション計算結果と定性的に一致していることが確認できた。

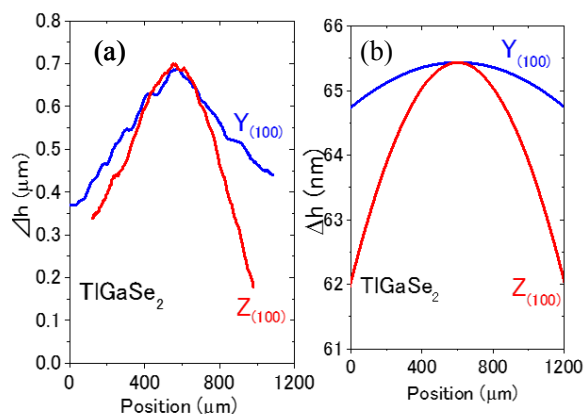


Fig.6 Photo-induced deformation profiles of TI GaSe₂. (a) Experiment and (b) Simulation.

この変形形状異方性において支配的な物性値を特定するために、試料形状を立方体と仮定した際の(100)面において、熱膨張率、熱伝導率、弾性係数の各物性値の異方性のみを考慮したシミュレーション計算を行った。結果を Fig.7-9 に示す。

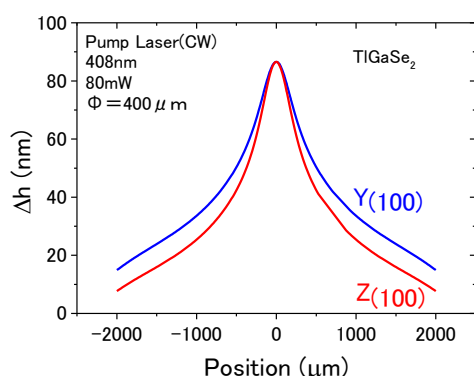


Fig.7 Anisotropic effect of the thermal conductivity.

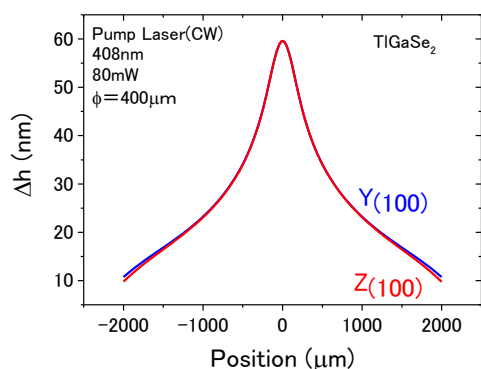


Fig.8 Anisotropic effect of the thermal expansion coefficient.

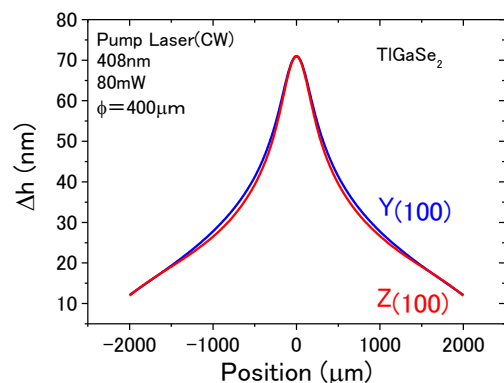


Fig.9 Anisotropic effect of the elastic coefficient.

この結果より熱伝導率の異方性 (Fig.7) が変形形状の主たる要因であると推測できる。

これらの結果のように、光誘起変形現象の異方性はシミュレーション計算結果と良い一致を示したが、変形量の絶対値に着目すると実験結果とシミュレーション結果で一桁以上の差が確認できる。この原因は明確にはなっていないが、光照射により物性値が変化すること起因するのではないかと推測している。ただし、弾性係数については、光照射による異常な特性変化は生じていないことは確認されており[7]、他の物性値の影響が考えられる。

次に、(100)面における光誘起変形の偏光特性 (Fig.3 参照) を調べた結果を Fig.10 に示す。Fig.11 には、ポンプ光スポット中心付近の最大変形量の角度 ϕ 依存性を示す。

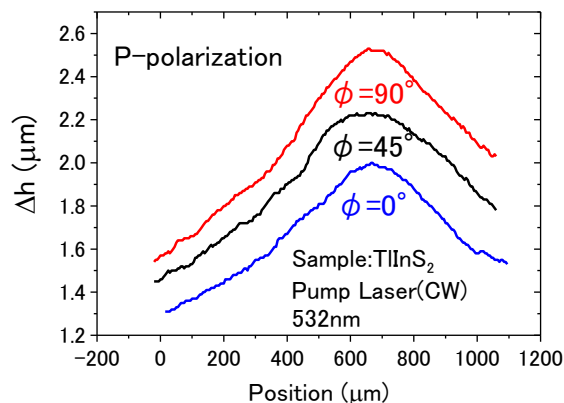


Fig.10 Photo-induced deformation profiles measured for different incident planes on (100) surface.

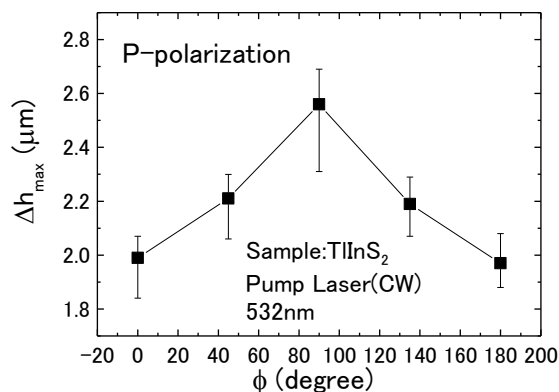


Fig.11 Direction ϕ dependence of the photo-induced deformation at pump spot center.

これらの結果から、P 偏光のポンプ光入射時に、入射面方向により変形量が変わり、 $\phi = 0^\circ$ で最小、 $\phi = 90^\circ$ で最大となることがわかる。この要因として、まず、入射方向による反射率(表面透過率)の異方性が考えられるが、Fig.12 に示すように、試料内部に侵入した光パワーは4%程度の差しかなく、Fig.10 の結果に示すような変形量の大きな異方性は説明できない。この異方性の原因を説明するためには、さらに他の物性の異方性(光侵入長や試料表面・内部の光散乱)も考慮する必要があると考えられる。

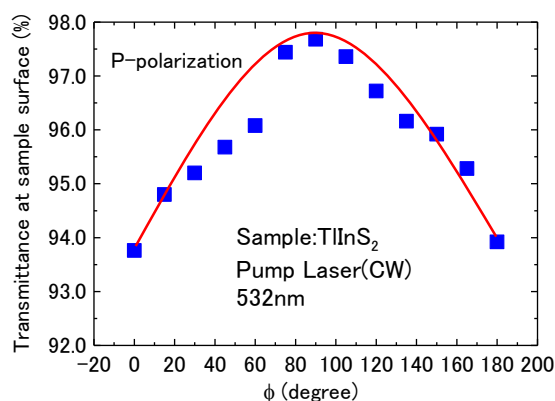


Fig.12 Direction ϕ dependence of the transmittance at the sample surface.

4. まとめ

層状3元タリウム化合物と光誘起変形現象と結晶異方性との関係について調べた。TlGaSe₂においても(001)面(100)面で10⁻⁴オーダーの局所的な変形率を観測した。また、(100)面にポンプ光照射時の変形形状に異方性がみられた。その要因は、結晶構造異方性(層状構造)に起因する熱伝導率の異方性が主たる要因であることがわかった。

また、TlInS₂の(100)面において、光誘起変形がポンプ光の偏光依存性を示すことを明らかにした。この要因を明らかにするためには、表面反射率以外の光学特性の異方性についても考慮する必要がある。

本研究の一部はJSPS 科研費 15K05993の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **446**, 778 (2007).
- [2] B. Kundys, M. Viret, D. Coloson, D. O. Kundys, *Nature Material.* **9**, 803 (2010).
- [3] H. Hisakuni and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2925 (1994).
- [4] N. Mamedov, *et al.*, *Thin Solid Films* **517**, 1434 (2008).
- [5] Y. Shim, *et al.*, *Tech. Phys. Lett.*, **44**, 643 (2018).
- [6] 今西 慎 他, 平成27年度 多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会論文集, p.51 (2015).
- [7] 酒井誠司 他, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 14p-P2-2 (2017).

半導体ナノ粒子多層膜における粒子間相互作用の 誘電率スペクトルへの影響

Effect of interparticle-interaction on dielectric function spectra of
multilayered semiconductor nanocrystals

井上 直紀¹, 金², 脇田 和樹³, 沈 用球¹

1. 大阪府大院工, 2. 大阪市大院工, 3. 千葉工大工

Naoki Inoue¹, DaeGwi Kim², Kazuki Wakita³, YongGu Shim¹

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

Abstract In this study, the ellipsometric measurements have been performed to multilayered semiconductor nanocrystals deposited by Layer-by-Layer method. The obtained dielectric function spectra show a change related to the number of nanocrystal layers. The effects of interaction between semiconductor nanocrystal layers are found in the dielectric function spectra.

1. はじめに

半導体ナノ粒子(nc)はサイズの有限性に起因した量子サイズ効果を利用したナノ粒子固有の物性制御に加え、ナノ粒子間相互作用による物性制御を組み合わせることで、新たな物性制御や物性発現が期待される。このことから、ナノ粒子の三次元配列による粒子間相互作用に着目した、吸収端付近の準位に対する実験的・理論的な研究が進められている[1,2]。これまで我々は半導体ナノ粒子の物性制御性を明らかにするため、分光エリプソメトリを用いて半導体ナノ粒子の誘電率スペクトルを算出し、量子サイズ効果が光学遷移や電子準位構造に及ぼす影響を明らかにしてきた[3,4]。

本研究では、CdTe ナノ粒子と CdSe ナノ粒子を用いた単層積層膜および多層積層膜を作製し、分光エリプソメトリによる測定から誘電率スペクトルを算出することで、量子サイズ効果やナノ粒子層間の相互作用が光学遷移や電子準位構造に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

本研究では、水熱合成法[5]により作製した CdTe ナノ粒子(ϕ 2.51-3.68 nm)と CdSe ナノ粒子(ϕ 1.88-2.36 nm)を用いた。ナノ粒子積層膜はLayer-by-Layer(LBL)

法[6]によりガラス基板上に成膜した。作製した試料は分光光度計を用いた吸収スペクトル測定および位相変調器型分光エリプソメータによる測定を行い、解析することでナノ粒子の誘電率スペクトルおよび積層状態(膜厚、体積比)を算出した。解析結果は XRD 測定結果から得られた体積比と比較することで妥当性の評価を行った。試料の概略図および解析に用いたモデルを Fig. 1 に示す。Fig. 1 に示すように解析には表面ラフネスを考慮した光学モデルを用い、誘電率スペクトルの分散モデルとして Tauc-Lorentz[7]と New Amorphous[8]を組み合わせたモデルを用いた。また、測定はすべて室温で行った。

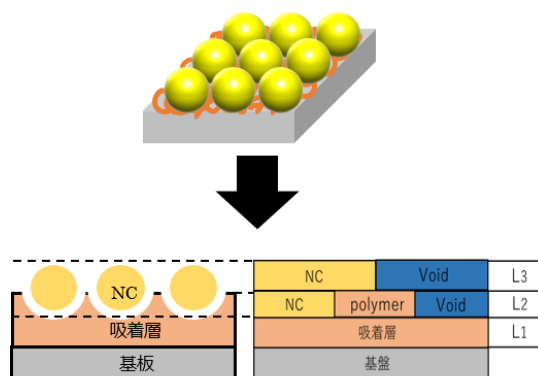


Fig. 1 Schematic diagram of the layered structure with nanocrystals and its optical model for ellipsometric analysis.

3. 実験結果と考察

3.1 量子サイズ効果

Fig. 2 は、分光エリプソメータの測定結果から算出した率スペクトルであり、(a)は実部、(b)は虚部を示している。誘電率スペクトルの実部と虚部で、粒径の減少に伴い、スペクトルが全体的にブルーシフトしていることがわかる。これは、量子サイズ効果によるもので、ナノ粒子の粒径制御により、吸収端励起子遷移における吸収波長の制御が容易に可能であることを示す。

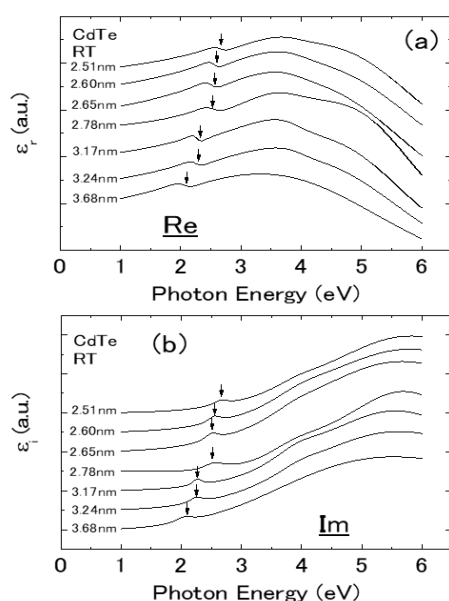


Fig. 2 Extracted dielectric function spectra of CdTe nanoparticles.

Fig. 2 で示した誘電率スペクトルの算出に際し、得られた積層状態（膜厚、体積比）の情報を Fig. 3 に示す。(a)は積層膜の膜厚の解析結果であり、各試料で粒径とほぼ同程度の膜厚（直線は粒径＝膜厚）であることから、単層膜が形成されていることが確認できた。(b)はナノ粒子の体積率を示しており、約 40%と高密度（2 次元配列では最大 60.5%）でナノ粒子積層膜が形成されていることがわかった。また、XRD 測定結果（Fig. 3 (b)内挿図）から、面内の周期配列性が確認できただけでなく、体積率もエリプソメトリ解析結果と良い一致を示したことから、本解析結果の妥当性が確認できた。

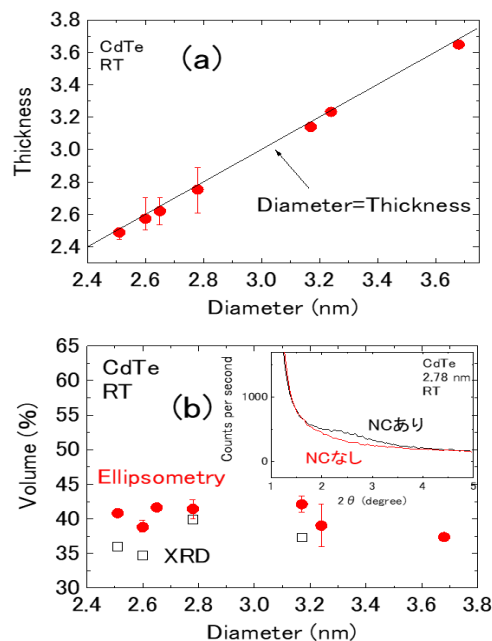


Fig. 3 Nc size dependences of (a) Thickness and (b) Volume ratio.

3.2 ナノ粒子層間相互作用

半導体ナノ粒子を近接して配列した場合、ナノ粒子間に量子共鳴相互作用（波動関数の重なり）が働くことが報告されており[1]、量子共鳴相互作用の大きさ β/h は、

$$\beta/h \approx \exp \left[-2\Delta x \left(\frac{2m^* \Delta E}{\hbar} \right)^{1/2} \right]$$

で表され[9]、粒子間距離 Δx 、各電子準位とポテンシャル障壁とのエネルギー差 ΔE とは指数関数の関係を示す。

ここでは、量子共鳴相互作用による物性の変化を明らかにするため、半導体ナノ粒子多積層膜を作製した。また、今回の積層膜では層間距離 (Δx) が一定となるように試料を作製した。

CdTe ナノ粒子 ($\phi 2.51$ nm) 多積層膜の吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。積層数の増加に伴い、吸収端励起子遷移での吸収量が線形に増加していることから、多積層膜の成膜を確認できた。また、遷移エネルギーが、波動関数の重なりに起因した量子共鳴相互作用の影響を受け、低エネルギー側にシフトしていることがわかる。CdTe, CdSe ナノ粒子それぞれのこのエネルギーシフト量の粒径依存性を

Fig. 5 に示す。CdTe, CdSe ナノ粒子ともに、粒径の減少に伴いエネルギーシフト量が大きくなる結果が得られた。これは、粒径の減少に伴い、 ΔE が減少することによるものと考えられる。CdSe と CdTe のエネルギーシフト量の違いについては後述するが波動関数の染み出し長の違いによるものと考えられる。また、CdTe ナノ粒子において積層数の増加に伴うエネルギーシフト量の増大は、吸収端励起子遷移に寄与するエネルギー準位において、積層数の増加に伴い量子共鳴相互作用が増大したためと考えられる。

次に、量子共鳴相互作用による吸収端励起子遷移のエネルギーシフトの積層数依存性を Fig. 6 に示す。エネルギーシフトは 6 層目で飽和する結果が得られた。これは、6 層目以降においても量子共鳴相互作用によるエネルギー準位の分裂は生じると考えられるが、最低遷移エネルギー準位に対しては量子共鳴相互作用の影響が飽和することを示している。

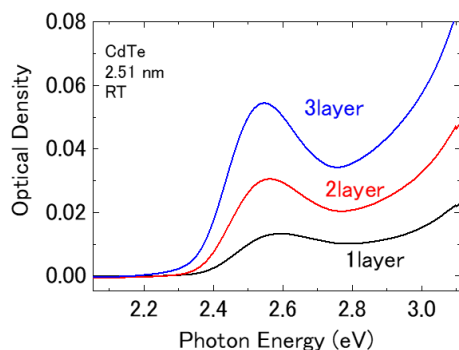


Fig. 4 Optical density of the multilayered CdTe nano particles.

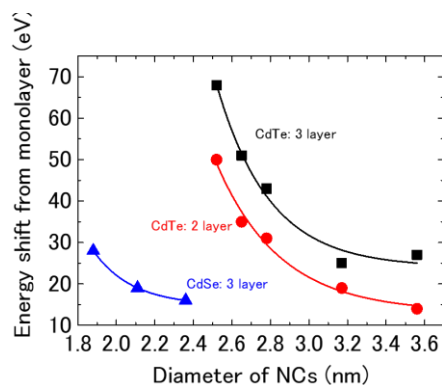


Fig. 5 Size dependence of the energy shift of the absorption-edge exciton transition energy.

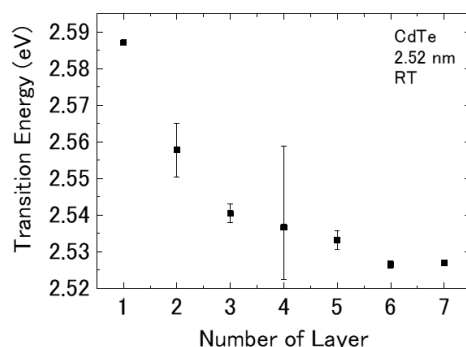


Fig. 6 Layer number dependence of the transition energy in absorption-edge exciton.

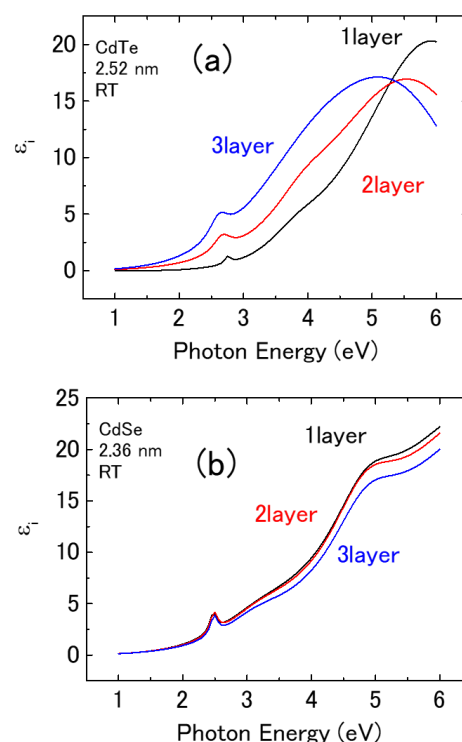


Fig. 7 spectra of (a) CdTe and (b) CdSe NCs.

分光エリプソメータの測定結果から算出した CdTe, CdSe ナノ粒子多層積層膜の誘電率スペクトル (虚部) を Fig. 7 に示す。CdSe ナノ粒子では、積層数による誘電率スペクトルの顕著な変化(エネルギーシフト)は見られなかった。一方、CdTe ナノ粒子では、積層数の増加に伴い、特に高エネルギー側で顕著な変化が見られた。これは、ポテンシャル中の浅い準位(ΔE が小)が量子共鳴相互作用の影響を強く

受けたことによるものだと考えられる。また、CdSe ナノ粒子と CdTe ナノ粒子の誘電率スペクトルの顕著な違いに関しては、Se と Te の電子軌道半径の違いにより、CdTe ナノ粒子の方が波動関数の染み出しが大きく、量子共鳴相互作用の影響が増大したものと考えられる。

Fig. 7 で示した誘電率スペクトルの高エネルギー側の寄与のみを抽出した誘電率スペクトルを Fig. 8 に示す。また、このスペクトルのピークエネルギーの積層数依存性を Fig. 9 に示す。積層数の増加に伴い、ピークエネルギーの低エネルギー側へのシフトが観測され、吸収端励起子遷移同様に、粒径が小さくなるほどシフト量の増大が観測された。これは、高エネルギー側では複数の遷移が混在しており、粒径が小さいほど、量子共鳴相互作用の影響を受ける光学遷移が多くなることによるものだと考えられる。また、スペクトル形状を見ると、積層数の増加に伴い、低エネルギー側へのシフトに加え、スペクトル形状がブロード化している。この振る舞いに関しては、量子共鳴相互作用によるエネルギー準位の分裂によるものと考えられ、吸収端領域と異なり、高エネルギー領域ではエネルギー準位が分裂やエネルギーシフトを示すことから、エネルギー帯が広がってスペクトルがブロード化したと考えられる。

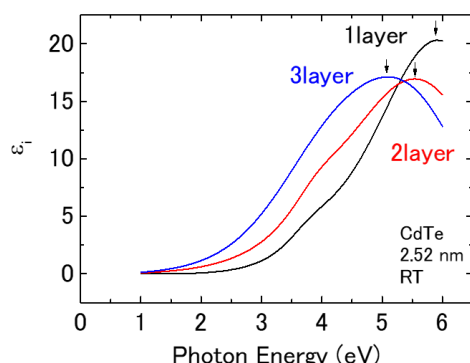


Fig. 8 Dielectric function spectra constituted from the effects of the higher energy transitions.

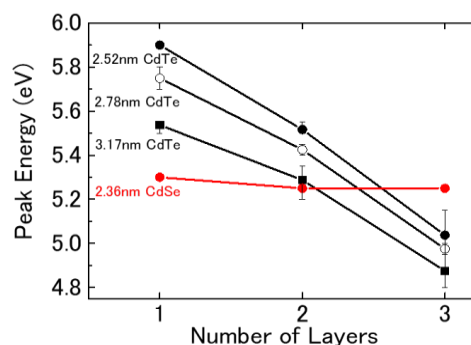


Fig. 9 Layer number dependence of the peak energies of the dielectric function spectra in Fig. 8.

4. まとめ

CdTe ナノ粒子および CdSe ナノ粒子の単層膜および多積層膜を作製し、分光エリプソメトリにより誘電率スペクトルを算出した。

ナノ粒子単層膜において、ナノ粒子の粒径の変化に伴うスペクトルの量子サイズ効果を明らかにし、吸収端領域付近での光学定数の制御性を明らかにした。

ナノ粒子多層積層膜において、量子共鳴相互作用による、吸収端励起子遷移のエネルギーシフトおよび、高エネルギー側でのスペクトル形状の変化を明らかにし、積層数及び粒径を適切に選択することでナノ粒子の物性の制御が可能であることを示した。

参考文献

- [1] D. Kim, S. Tomita, *et al.* Nano Lett. **15**, 4343 (2015).
- [2] O. L. Lazarenkova and A. A. Balandin, J. Appl. Phys. **89**, 5509 (2001).
- [3] 北野敦資 他, 第 23 回光物性研究会論文集, II B-61 (2012).
- [4] 岡村啓太 他, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-PB1-3 (2015).
- [5] H. Gong, H. Huang, M. Wang, K. Liu, Ceram. Int. **33**, 1381 (2007).
- [6] G. Decher, Science **277**, 1232 (1997).
- [7] G. E. Jellison Jr., F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).
- [8] A. R. Forouhi, I. Bloomer, Phys. Rev. B **34**, 7018 (1986).
- [9] T. Hanrath, J. Vac. Sci. Technol. A **30**, 030802 (2012).

KSr_{1-x}Ba_xPO₄に添加した Eu の化学的および光学的な還元特性

Chemical and optical reduction characteristics of Eu doped KSr_{1-x}Ba_xPO₄

葛 将哉¹, 吉荒 就斗¹, 加藤 有行¹, 中村 奨²

1. 長岡技術科学大学大学院 工学部 電気電子情報工学専攻

2. 長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科

Masaya Tsuta¹, Syuto Yoshiara¹, Ariyuki Kato¹, Susumu Nakamura²

1. Nagaoka University of Technology,

Department of Electrical, Electronic and Information Engineering

2. National Institute of Technology, Nagaoka College,

Department of Electrical and Electronic Systems Engineering

Abstract To obtain the divalent Eu emission from phosphate phosphor which is important for phosphor applications, heat treatments under reducing atmosphere at high temperature are required usually. We have found that the divalent emission can be also obtained by laser irradiation. In this study, the reduction processes in KSr_{1-x}Ba_xPO₄:Eu alloy system have been examined and constructed an optical reduction scheme in order to clarify the difference between the chemical and optical reduction processes.

1. はじめに

酸化物蛍光体材料に添加される希土類イオンの Eu はその価数により発光色が異なる。通常は 3 価 (Eu³⁺) で安定するため、2 価 (Eu²⁺) の発光を得るためには還元雰囲気における高温での熱処理が必要となる。酸化物蛍光体材料の中でも、我々はリン酸塩蛍光体材料を取り扱っている。リン酸塩蛍光体材料は高い耐熱性を持ち、現在の白色 LED に商業的に利用されている Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ よりも優れた熱安定性を持つ^[1]。そのため、高温で駆動する白色 LED チップへの応用に期待されている材料であり、Eu³⁺では赤色領域においてシャープな発光、Eu²⁺では可視領域においてブロードな発光が観測される。我々は従来の水素ガス雰囲気での熱処理とは異なる、レーザーを照射

することにより Eu を還元させる新たな還元手法を見出した。これまで、我々は KSrPO₄:Eu, KBaPO₄:Eu リン酸塩蛍光体材料の光還元成功しているが、そのメカニズムは明らかになっていない^[2]。そこで、我々はレーザーによる光還元のメカニズムを明らかにすることを目的とし、本研究では KSr_{1-x}Ba_xPO₄:Eu 混晶系を作製し、より詳細に光還元の効果を調べた。得られた還元効果に対するレーザーの波長、フルエンス依存性に着目し、光還元における還元スキームを構築した。

2. 実験方法

2.1 作製方法

出発原料として、Eu₂O₃ (高純度化学, 99.9 %), SrCO₃ (高純度化学, 99.9 %), BaCO₃ (高純度化学, 99.9 %), KH₂PO₄ (ナ

カライテスク, 99.0 %) を化学量論的にそれぞれ秤量した. その後, 脱イオン水に硝酸を加えた硝酸水溶液に溶かし, クエン酸 (ナカライテスク, 99.5 %) を加えて, ホットスターラ (100 °C) で2時間キレート化した. その後, プロピレングリコール (ナカライテスク, 99.5 %) を加えて, ホットスターラ (100 °C) で12時間攪拌させ, ゲル化させた. 熱分解のため, マントルヒータにより, 365 °C, 1時間で仮焼きし, 瑪瑙乳鉢で粉碎後, 電気炉 (日陶科学, NHK-170) を用いて, 800 °C, 3時間で本焼きすることにより, 目的の材料を得た.

2.2 レーザー実験系

レーザーの実験系を Fig.1 に示す. パルスレーザーとして, Nd:YAG レーザー (532 nm, 10 Hz, 4-6 ns, Continuum Surelite SL II-10), Nd:YVO₄ レーザー (266 nm, 20 Hz, 10 ns, Thales Diva II) を使用した. 焦点を液面付近とし, 任意のフルエンス, 任意の時間で照射した. 照射中は K_{Sr}_{1-x}Ba_xPO₄:Eu をビーカー内の脱イオン水 5 ml 中に 0.025 g 分散させ, マグネティックスターラを用いて 1000 rpm で攪拌させた. 照射後は遠心分離機 (VIOLAMO, 444315-100) を用いて 9000 rpm, 30 分で回収し, ホットプレート (100 °C) 上で1日乾燥させた.

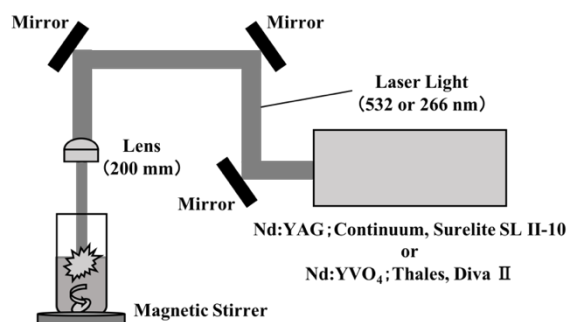


Fig.1 Experimental system for laser irradiation

2.3 評価方法

作製した材料はフォトルミネッセンス (PL) 測定により得られたスペクトルから Eu に起因する発光を調べ, Eu³⁺の発光強度を 550-720 nm の範囲で積分した値を $I_{Eu^{3+}}$, Eu²⁺の発光強度を 350-500 nm の範囲で積分した値を $I_{Eu^{2+}}$ とし, (1) 式により Eu²⁺の還元効率 (ϕ) を求めた. PL 測定系は励起光源に連続発振 He-Cd レーザー (325 nm, 30 mW, 金門光波 IK3252R-E) を用いて, 光ファイバを介して分光器 ($f = 160$ mm, スリッド幅 = $\Phi 3$ mm, Andor Shamrock163) へ入射させ, CCD カメラ (Andor IDue DV420A-0E) により検出した. また, 得られたスペクトルに対して分光感度補正を行った.

$$\phi = \frac{I_{Eu^{2+}}}{I_{Eu^{3+}} + I_{Eu^{2+}}} \quad (1)$$

3.実験結果

3.1 還元効果に対する波長依存性

作製した K_{Sr}PO₄:Eu³⁺ ($x = 1.0$), K_{Ba}PO₄:Eu³⁺ ($x = 0$) に対して 2.5 J/cm² のフルエンスで 532, 266 nm の波長のレーザーをそれぞれ 30, 15 分照射したときの PL スペクトルを Fig.2 に示す.

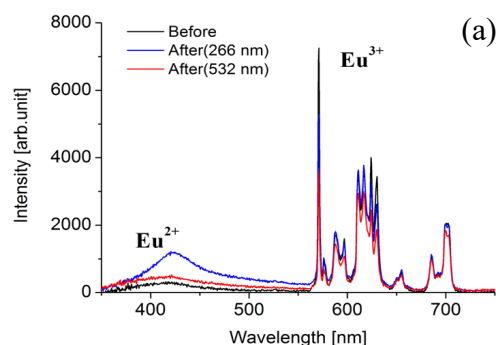


Fig.2 Wavelength dependence of photo reduction on reduction effect
(a) PL spectra of K₂SrPO₄:Eu

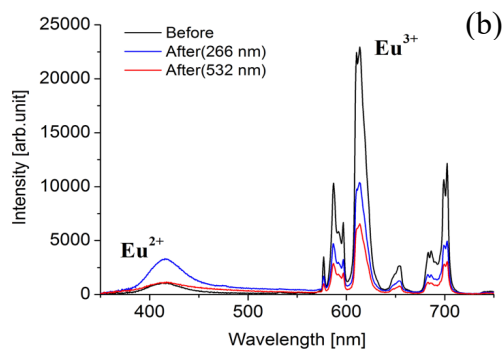


Fig.2 Wavelength dependence of photo reduction on reduction effect
(b) PL spectra of KBaPO₄:Eu

この結果から、どちらの材料も 266 nm の波長のレーザーを照射したときにのみ、Eu²⁺の発光が増大していることを確認した。これはレーザーの波長の選択により、Eu³⁺→Eu²⁺の還元効果が得られることを示している。

3.2 還元効率に対するフルエンス依存性

還元効果が得られる 266 nm の波長のレーザーを用いて、2.8-8.0 J/cm² の範囲のフルエンスで KSr_{1-x}Ba_x:PO₄:Eu 混晶系に対してそれぞれ 15 分照射し、還元効果に対するフルエンス依存性を調べた。(1) 式により、各フルエンスにおける Eu²⁺の還元効率を求め、両対数グラフを作製した。その結果を Fig.3 に示す。これらの結果から、Sr の組成が増えるのに伴い、KSr_{1-x}Ba_x:PO₄:Eu 混晶系の還元効率の両対数グラフにおける傾きが増加していき、x = 1.0 における KSrPO₄:Eu でおよそ 2.1 の傾きが得られた。これは KSrPO₄:Eu の還元過程が 2 光子プロセスにより起きていることを示唆している。また、Ba の組成が高い材料においては還元効率における相関はみられなかった。

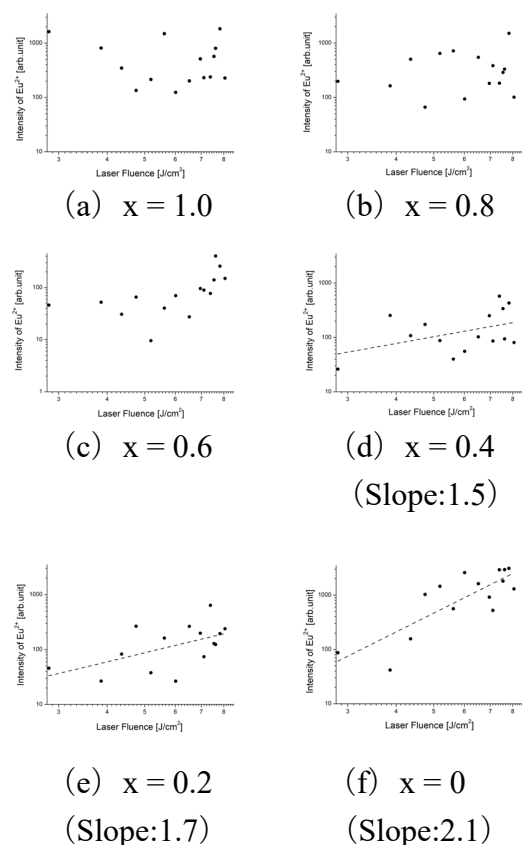


Fig.3 Fluence dependence of photo reduction on reduction effect of KSr_{1-x}Ba_xPO₄:Eu

4. 考察

4.1 還元効果に対する波長依存性

レーザーの波長の選択による還元効果の違いは不純物として添加された Eu の準位と母体材料の価電子帯の準位に関わっていると我々は考えている。Dorenbos の真空準位基準結合エネルギー (VRBE) スキームによると、KSrPO₄ の価電子帯と Eu³⁺の励起状態とのエネルギー差 ([Eu³⁺-O²⁻]電荷移動 (CT) エネルギー) が約 4.56 eV であることが報告されている^[3]。532 nm (2.33 eV) の波長ではこのエネルギーに満たないが、266 nm (4.66 eV) の波長ではこの CT エネルギーを満たす。従って、レーザーによる光還元には CT エネルギーに相当する光の波長が必要であると我々は考えている。

しかし, CT のみでは電子が再び価電子帯に緩和するため, Eu^{2+} となるには CT 状態後のさらなるプロセスが必要となる.

4.2 還元効率に対するフルエンス依存性

Fig.3 の結果から, Sr の組成が増えるに伴い傾きが増加していくことがわかった. これは CT 状態となる Eu^{3+} の 5d 準位の位置に関わっていると我々は考えている. $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}^{3+}$, $\text{KBaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ における Eu の 5d 準位の位置を DV-X α 法により計算した結果を Fig.4 に示す.

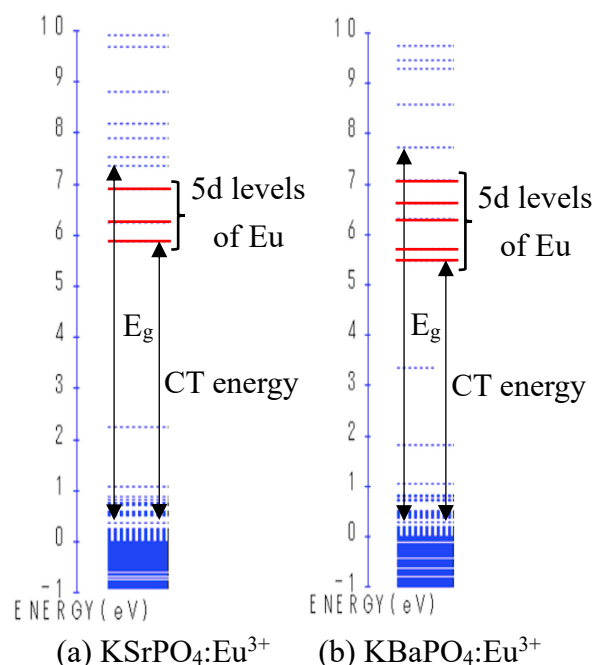


Fig.4 Energy levels of $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ and $\text{KBaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ by DV-X α method

母体材料のバンドギャップ (E_g) 内における Eu の 5d 準位は $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ の場合と比べて, $\text{KBaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ の方が低い結果となった. このことから, $\text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ と変化するに伴い, CT エネルギーも低くなることが予測される. その結果, Ba の組成が高い材料の場合, 還元が起きやすくなったと考えられる.

4.3 還元スキームの構築

上記の考察に加えて, $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ でみられた 2 光子プロセスを踏まえた還元スキームを Fig.5 に示す.

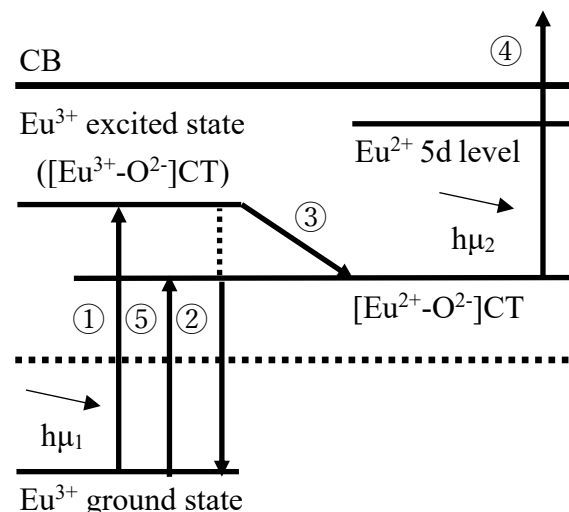


Fig.5 Optical reduction scheme

Eu^{3+} 基底状態にある電子が励起された場合, ① $\rightarrow$ ②と緩和する経路と① $\rightarrow$ ③ $\rightarrow$ ②と緩和する経路, ⑤ $\rightarrow$ ②と緩和する経路が考えられる. $\text{KSrPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ における光還元の場合, 励起された電子は準安定な $[\text{Eu}^{2+}\text{-O}^{2-}]\text{CT}$ 状態となり, 2 つ目の光子により伝導帯へと遷移するプロセス (① $\rightarrow$ ③ $\rightarrow$ ④, もしくは⑤ $\rightarrow$ ④) であると我々は考えている. $\text{KBaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ における光還元の場合, Eu の 5d 準位の低下に伴い, $[\text{Eu}^{2+}\text{-O}^{2-}]\text{CT}$ 状態も低くなる. そのため, 2 光子を必要とせずとも還元が起き, レーザーのフルエンスに対して相関が現れなかったと我々は考えている.

参考文献

- [1] C.C.Lin, *et.al*; *J.The Electrochem.Soc.* **155**, J248-J251, (2008).
- [2] 蔦将哉, 加藤有行, 中村奨; 第 79 回 応用物理学会秋, 21a-PA3-2, (2018).
- [3] P.Dorenbos; *Dalton.Trans.* **47**, 306-313, (2018).

2 核 Eu 錯体結晶の Eu^{3+} における結晶場の温度依存性

Temperature dependence of crystal field parameters in dinuclear Eu complex
 $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2(\mu\text{-bpm})$ crystal

打木久雄, Kwedi Nsah Louis-Marly

長岡技術科学大学

Hisao Uchiki and Kwedi Nsah Louis-Marly

Nagaoka University of Technology

Abstract The temperature dependence of crystal field parameters on Eu^{3+} ion in $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2(\mu\text{-bpm})$ complex is obtained from $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition energies of Eu^{3+} ion with assumption of the simple overlap model for crystal field parameters.

1. はじめに

$[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2(\mu\text{-bpm})$ 錯体は bpm (ビピリミジン) 分子で架橋された 2 つの Eu^{3+} イオンを持つ (Fig. 1). Eu^{3+} の一方を制御ビット, 他方を標的ビットとする量子計算素子を検討している. Fig. 2 に示すように Eu^{3+} の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移による発光線は (bpm の 2 個の N と fod の 6 個の O による) C_1 対称結晶場 (Fig. 3) により 3 本に分裂する. これら 3 本の発光線エネルギーの温度依存性 (14 K ~ 室温) を測定し, 結晶場パラメーターの温度依存性を求めた.

2. 実験方法

モル比 2:1 の $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (Sigma Aldrich) と 2,2'-bpm の混合エタノール溶液を 80°C で 4 時間, 攪拌後, 室温で自然蒸発させて生成した結晶を再度, エタノールに溶かし, 再結晶化させた. PL スペクトルは 405 nm の LD を励起光源として, 14 K から室温まで冷却 CCD センサーと 1m の分光器を用いて測定した.

3. 結果と議論

3.1 結果

3 本に分裂した準位エネルギー (E_-, E_0, E_+) の温度依存性を Fig. 4 に示す. これらの値は $E(^5\text{D}_0) = 17227 \text{ cm}^{-1}$ として $E = 17227 - \text{発光波数測定値}$ から求めた.

3.2 議論

結晶場ポテンシャル (V_c) は, B_{kq} を結晶場パラメーター, Y_{kq} を k 次の球面調和関数の q 成分, (r_j, θ_j, ϕ_j) を Eu^{3+} イオンの j 番目の 4f 電子の座標とすると,

$$V_c = \sum_{k,q,j} B_{kq} C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j), \quad C_q^{(k)} = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_{kq}$$

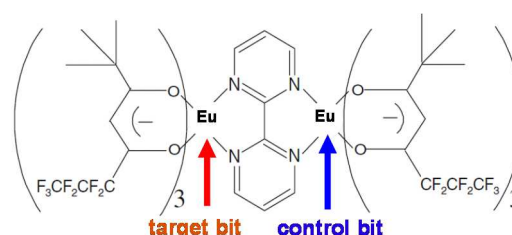


Fig. 1 $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2(\mu\text{-bpm})$ complex

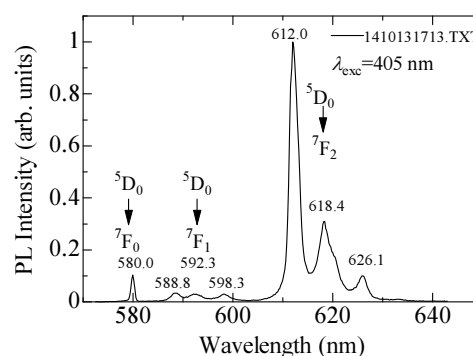


Fig. 2 PL spectrum of $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2(\text{bpm})$ complex

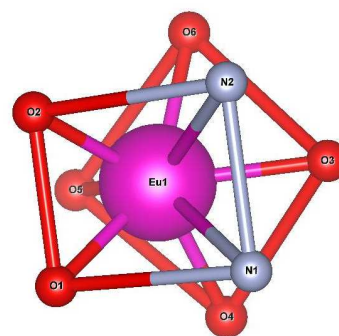


Fig. 3 Distorted square antiprism structure of Eu^{3+} -ligands

と書ける. 7F_1 ($M=-1, 0, 1$) 状態にたいする 3×3 行列 $\langle {}^7F_{J=1}, M' | V_c | {}^7F_{J=1}, M \rangle$ ($M', M = -1, 0, 1$) の固有値を E_{c+} , E_{c0} , E_{c-} , とすると 7F_1 エネルギーは $\varepsilon_+ = E_0({}^7F_1) + E_{c+}$, $\varepsilon_0 = E_0({}^7F_1) + E_{c0}$, $\varepsilon_- = E_0({}^7F_1) + E_{c-}$ になる. ここで $E_0({}^7F_1)$ は結晶場がないときの 7F_1 エネルギー. 7F_1 状態への 7F_2 と 7F_3 状態の混合(mixing)を V_c の2次まで考慮するとラッセル-サンダーズ近似で行列要素は以下で与えられる.

$$\begin{aligned}
 Vc[1,1] = & -\frac{|B_{4,4}|^2}{54\Delta_{31}} - \frac{|B_{4,3}|^2}{72\Delta_{31}} - \frac{2|B_{4,2}|^2}{189\Delta_{31}} - \frac{B_{2,2}B_{4,2}^*}{21\sqrt{15}\Delta_{31}} - \frac{13|B_{4,1}|^2}{1512\Delta_{31}} \\
 & - \frac{2B_{2,1}B_{4,1}^*}{21\sqrt{30}\Delta_{31}} - \frac{32|B_{2,2}|^2}{525\Delta_{31}} - \frac{B_{4,2}B_{2,2}^*}{21\sqrt{15}\Delta_{31}} - \frac{26|B_{2,1}|^2}{525\Delta_{31}} \\
 & - \frac{\sqrt{6}B_{4,1}B_{2,1}^*}{63\sqrt{5}\Delta_{31}} - \frac{B_{4,0}^2}{252\Delta_{31}} - \frac{2B_{2,0}B_{4,0}}{105\Delta_{31}} - \frac{4B_{2,0}^2}{175\Delta_{31}} \\
 & - \frac{|B_{2,2}|^2}{150\Delta_{21}} - \frac{|B_{2,1}|^2}{60\Delta_{21}} - \frac{B_{2,0}^2}{100\Delta_{21}} - \frac{B_{2,0}}{10} \\
 Vc[1,2] = & \frac{B_{4,3}B_{4,4}^*}{108\Delta_{31}} + \frac{5B_{4,2}B_{4,3}^*}{216\sqrt{7}\Delta_{31}} - \frac{B_{2,2}B_{4,3}^*}{3\sqrt{105}\Delta_{31}} + \frac{B_{4,1}B_{4,2}^*}{168\Delta_{31}} - \frac{2\sqrt{30}B_{2,1}B_{4,2}^*}{315\Delta_{31}} + \frac{\sqrt{10}B_{4,0}B_{4,1}^*}{1512\Delta_{31}} - \frac{2B_{2,0}B_{4,1}^*}{21\sqrt{10}\Delta_{31}} + \frac{B_{4,1}B_{2,2}^*}{21\sqrt{15}\Delta_{31}} \\
 & + \frac{2\sqrt{2}B_{2,1}B_{2,2}^*}{175\Delta_{31}} + \frac{4B_{4,0}B_{2,1}^*}{105\sqrt{3}\Delta_{31}} - \frac{2\sqrt{3}B_{2,0}B_{2,1}^*}{175\Delta_{31}} + \frac{8B_{2,0}B_{2,1}^*}{175\sqrt{3}\Delta_{31}} - \frac{B_{2,1}B_{2,2}^*}{50\sqrt{2}\Delta_{21}} - \frac{B_{2,0}B_{2,1}^*}{100\sqrt{3}\Delta_{21}} - \frac{\sqrt{3}B_{2,1}^2}{10} \\
 Vc[1,3] = & -\frac{B_{4,2}B_{4,4}^*}{54\sqrt{7}\Delta_{31}} - \frac{2B_{2,2}B_{4,4}^*}{3\sqrt{105}\Delta_{31}} - \frac{B_{4,1}B_{4,3}^*}{36\sqrt{7}\Delta_{31}} - \frac{2B_{2,1}B_{4,3}^*}{3\sqrt{210}\Delta_{31}} - \frac{\sqrt{10}B_{4,0}B_{4,2}^*}{252\Delta_{31}} - \frac{\sqrt{10}B_{2,0}B_{4,2}^*}{105\Delta_{31}} + \frac{5B_{4,1}^2}{756\Delta_{31}} + \frac{\sqrt{6}B_{2,1}^*B_{4,1}}{63\sqrt{5}\Delta_{31}} \\
 & - \frac{\sqrt{2}B_{4,0}B_{2,2}^*}{105\sqrt{3}\Delta_{31}} - \frac{4\sqrt{2}B_{2,0}B_{2,2}^*}{175\sqrt{3}\Delta_{31}} + \frac{2B_{2,1}^2}{175\Delta_{31}} + \frac{B_{2,0}B_{2,2}^*}{25\sqrt{6}\Delta_{21}} - \frac{B_{2,1}^2}{100\Delta_{21}} - \frac{\sqrt{3}B_{2,2}^*}{5\sqrt{2}} \\
 Vc[2,1] = & (Vc[1,2])^* \\
 Vc[2,2] = & -\frac{|B_{4,3}|^2}{108\Delta_{31}} - \frac{|B_{4,2}|^2}{63\Delta_{31}} + \frac{2B_{2,2}B_{4,2}^*}{21\sqrt{15}\Delta_{31}} - \frac{5|B_{4,1}|^2}{252\Delta_{31}} + \frac{2\sqrt{30}B_{2,1}B_{4,1}^*}{315\Delta_{31}} - \frac{4|B_{2,2}|^2}{105\Delta_{31}} + \frac{2B_{4,2}B_{2,2}^*}{21\sqrt{15}\Delta_{31}} - \frac{32|B_{2,1}|^2}{525\Delta_{31}} \\
 & + \frac{2\sqrt{30}B_{4,1}B_{2,1}^*}{315\Delta_{31}} - \frac{2B_{4,0}^2}{189\Delta_{31}} + \frac{4B_{2,0}B_{4,0}}{105\Delta_{31}} - \frac{6B_{2,0}^2}{175\Delta_{31}} - \frac{2|B_{2,2}|^2}{75\Delta_{21}} - \frac{|B_{2,1}|^2}{150\Delta_{21}} + \frac{B_{2,0}}{5} \\
 Vc[2,3] = & -\frac{B_{4,3}B_{4,4}^*}{108\Delta_{31}} - \frac{5B_{4,2}B_{4,3}^*}{216\sqrt{7}\Delta_{31}} + \frac{B_{2,2}B_{4,3}^*}{3\sqrt{105}\Delta_{31}} - \frac{B_{4,1}B_{4,2}^*}{168\Delta_{31}} + \frac{2\sqrt{30}B_{2,1}B_{4,2}^*}{315\Delta_{31}} - \frac{\sqrt{10}B_{4,0}B_{4,1}^*}{1512\Delta_{31}} + \frac{2B_{2,0}B_{4,1}^*}{21\sqrt{10}\Delta_{31}} \\
 & - \frac{B_{4,1}B_{2,2}^*}{21\sqrt{15}\Delta_{31}} - \frac{2\sqrt{2}B_{2,1}B_{2,2}^*}{175\Delta_{31}} - \frac{4B_{4,0}B_{2,1}^*}{105\sqrt{3}\Delta_{31}} - \frac{2B_{2,0}B_{2,1}^*}{175\sqrt{3}\Delta_{31}} + \frac{B_{2,1}B_{2,2}^*}{50\sqrt{2}\Delta_{21}} + \frac{B_{2,0}B_{2,1}^*}{100\sqrt{3}\Delta_{21}} + \frac{\sqrt{3}B_{2,1}^*}{10} \\
 Vc[3,1] = & (Vc[1,3])^* \\
 Vc[3,2] = & (Vc[2,3])^* \\
 Vc[3,3] = & -\frac{|B_{4,4}|^2}{54\Delta_{31}} - \frac{|B_{4,3}|^2}{72\Delta_{31}} - \frac{2|B_{4,2}|^2}{189\Delta_{31}} - \frac{B_{2,2}B_{4,2}^*}{21\sqrt{15}\Delta_{31}} - \frac{13|B_{4,1}|^2}{1512\Delta_{31}} - \frac{\sqrt{6}B_{2,1}B_{4,1}^*}{63\sqrt{5}\Delta_{31}} - \frac{32|B_{2,2}|^2}{525\Delta_{31}} - \frac{B_{4,2}B_{2,2}^*}{21\sqrt{15}\Delta_{31}} \\
 & - \frac{26|B_{2,1}|^2}{525\Delta_{31}} - \frac{2B_{4,1}B_{2,1}^*}{21\sqrt{30}\Delta_{31}} - \frac{B_{4,0}^2}{252\Delta_{31}} - \frac{2B_{2,0}B_{4,0}}{105\Delta_{31}} - \frac{4B_{2,0}^2}{175\Delta_{31}} - \frac{|B_{2,2}|^2}{150\Delta_{21}} - \frac{|B_{2,1}|^2}{60\Delta_{21}} - \frac{B_{2,0}^2}{100\Delta_{21}} - \frac{B_{2,0}}{10}
 \end{aligned}$$

ここで, $\Delta_{21} = E({}^7F_2) - E({}^7F_1)$, $\Delta_{31} = E({}^7F_3) - E({}^7F_1)$.

C_1 対称の結晶場パラメーターの数は $B_{2,0}$, $B_{2,1}$, $B_{2,2}$, $B_{4,0}$, $B_{4,1}$, $B_{4,2}$, $B_{4,3}$, $B_{4,4}$ の8個であるから3つの分裂エネルギー値からは一義的に求められない. そこで, 結晶場パラメーターに次の SOM (simple overlap model)[1]を仮定する.

$$B_{k,q} = e^2 \langle r^k \rangle \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \left[g_N \sum_{j=1}^2 \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \frac{Y_q^{k*}(\Omega_j)}{R_j^{k+1}} + g_O \sum_{j=3}^8 \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \frac{Y_q^{k*}(\Omega_j)}{R_j^{k+1}} \right]$$

ここで, e は電子電荷, $\langle r^k \rangle$ は r^k の期待値 (Eu^{3+} では $\langle r^2 \rangle = 0.2569 \text{ \AA}^2$, $\langle r^4 \rangle = 0.1584 \text{ \AA}^4$ [2]), g_N と g_O はそれぞれ N_1 と N_2 グループと $O_1 \sim O_6$ グループの電荷因子, $\rho_j = \rho_0(R_0/R_j)^{3.5}$

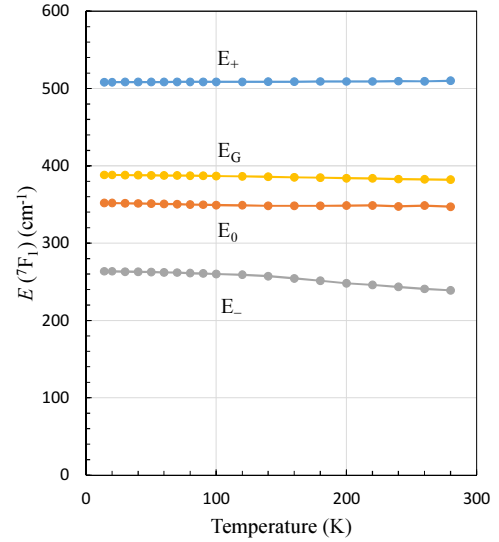


Fig. 4 Temperature dependence of the 7F_1 state energies

($\rho_0=0.05$, R_0 は Eu と配位子間距離の最小値, R_j は Eu と j 番目配位子間距離), $\beta_j=1/(1\pm\rho_j)$ (+符号は O, -は N), Y_q^k は球面調和関数, Ω_j は j 番目配位子の球座標. 配位子の座標 (R_j, Ω_j) は単結晶 X 線解析から求めるのが望ましいが未測定なので半経験的分子軌道計算ソフト MOPAC2016 (AM1/SPARKLE モデル) により構造最適化した値を用いると, 結晶場パラメーターの未知数は g_N と g_O のみになり, V_c 行列の固有値は $g_N, g_O, E_0(^7F_1)$ で決まるから, $\{E_0(^7F_1)+E_{c+}-E_+\}^2+\{E_0(^7F_1)+E_{c0}-E_0\}^2+\{E_0(^7F_1)+E_{c-}-E_-\}^2 = \text{最小}$ になるように $g_N, g_O, E_0(^7F_1)$ の値を決めた.

Table 1 に MOPAC2016 のキーワードを AM1 SPARKLE EF PRECISE GNORM = 0.05 NOINTER XYZ MMOK SCFCRT=1.D-10 として得られた配位子のデカルト座標と $\rho, \beta, \Omega(\theta, \varphi)$ を示す.

Table 1 Cartesian coordinates, ρ, β , and $\Omega(\theta, \varphi)$ of the ligands

atom	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	ρ	β	$\theta(\text{rad})$	$\varphi(\text{rad})$
Eu1	0	0	0					
N1	-0.092	1.365	2.113	2.517	0.041	1.043	0.575	1.638
N2	0.029	-1.365	2.113	2.516	0.041	1.043	0.574	-1.549
O5	-1.669	-1.687	-0.239	2.385	0.050	0.953	1.671	-2.351
O6	-2.281	0.650	0.257	2.386	0.049	0.953	1.463	2.864
O1	1.510	-1.808	-0.369	2.385	0.050	0.953	1.726	-0.875
O2	0.011	0.350	-2.353	2.384	0.050	0.952	2.994	1.539
O3	0.256	2.244	-0.771	2.379	0.049	0.953	1.900	1.457
O4	2.287	0.323	0.597	2.386	0.050	0.953	1.318	0.140

14 K での (E_-, E_0, E_+) の実験値から得られた $g_N, g_O, E_0(^7F_1)$ の値はそれぞれ 1.583, 0.684, 388 cm^{-1} となり, 結晶場パラメーターは $B_{2,0} = 614 \text{ cm}^{-1}$, $B_{2,1} = 16+129i \text{ cm}^{-1}$, $B_{2,2} = -189+45i \text{ cm}^{-1}$, $B_{4,0} = 95 \text{ cm}^{-1}$, $B_{4,1} = 8-19i \text{ cm}^{-1}$, $B_{4,2} = -121+5i \text{ cm}^{-1}$, $B_{4,3} = -27+48i \text{ cm}^{-1}$, $B_{4,4} = 10+11i \text{ cm}^{-1}$ となった. 同様な配位子構造をもつ Eu(fod)₃(phen) 錯体では (g_N, g_O) = (2.516, 1.176) [3], (1.42, 1.74) [4] の報告がある.

ただし, 求め方は異なり, Judd-Ofelt 強度パラメーター Ω_λ ($\lambda=2, 4$) の実験値から求めている. $E_0(^7F_1) = 388 \text{ cm}^{-1}$ は自由イオンの 7F_1 状態エネルギー (379 cm^{-1} [5]) より約 9 cm^{-1} 高くなっており, nephelauxetic effect (電子雲膨張効果) など結晶場以外の影響を受けていることを示唆している.

7F_2 状態との J -mixing を考慮すると 7F_0 基底状態のエネルギーは,

$$E(^7F_0) = E_0(^7F_0) - \frac{4B_{20}^2}{75A_{20}} - \frac{8|B_{21}|^2}{75A_{20}} - \frac{8|B_{22}|^2}{75A_{20}}$$

になる. ここで $E_0(^7F_0)$ は結晶場がないときのエネルギーで $\Delta_{20} = E(^7F_2) - E(^7F_0)$.

14 K での $E(^7F_0)$ の実験値と上式から $E_0(^7F_0) = 21 \text{ cm}^{-1}$ となるが, これは結晶場がないときは 0 cm^{-1} になるべきであり, ここでも電子雲膨張効果など結晶場以外の影響を受けていることを

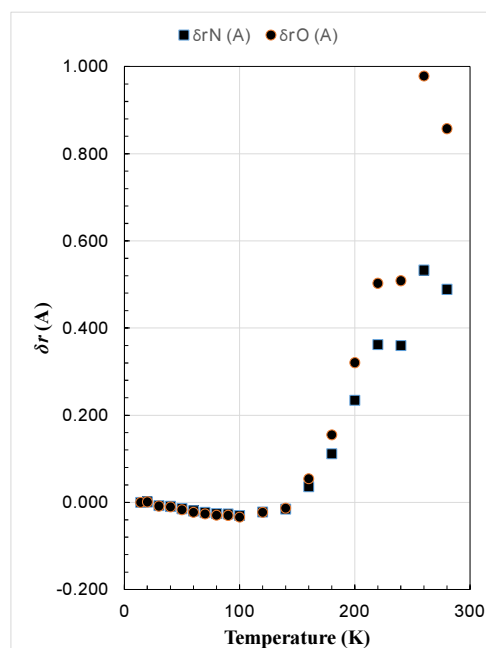


Fig. 5 Temperature dependence of variations in Eu-N and Eu-O distances.

示唆している。

3つに分裂した 7F_1 状態エネルギーの実験値(E_- , E_0 , E_+)の温度依存性を説明するために Eu-N 距離と Eu-O 距離が温度とともに変化する(他の電荷因子や球座標は変化なし)とし, $R_{\text{Eu-Ni}}(T) = R_{\text{Eu-Ni}}(14\text{K}) + \delta r_{\text{N}}(T)$, $R_{\text{Eu-Oi}}(T) = R_{\text{Eu-Oi}}(14\text{K}) + \delta r_{\text{O}}(T)$ と置いて, $\delta r_{\text{N}}(T)$ と $\delta r_{\text{O}}(T)$ の温度依存性を求めた(Fig. 5). これから結晶場パラメーターの温度依存性も求めた(Fig. 6). Eu-N 距離と Eu-O 距離は温度上昇とともに一旦僅かに短くなるが, その後は長くなり, 結晶場パラメーターの B_{21} , B_{4n} ($n=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$)がゼロに漸近していることから対称性が C_1 から C_s 様に変化している。

計算に用いた配位子構造は MOPAC による自由 1 分子の最適化構造であり, 実際の結晶化した分子の構造とは若干異なる。また, Eu-N 距離と Eu-O 距離のみが温度とともに変化すると仮定していることや SOM の適用精度はあまり高くないであろうから, ここで得られた結晶場パラメーターの温度依存性は半定量的と考えられる。試料温度を低温から室温まで変えて単結晶 X 線解析を行えば配位子構造は実験的に決定できるので *ab initio* 分子軌道計算と組み合わせれば, より高精度の結晶場パラメーターの温度依存性が求められるであろう。

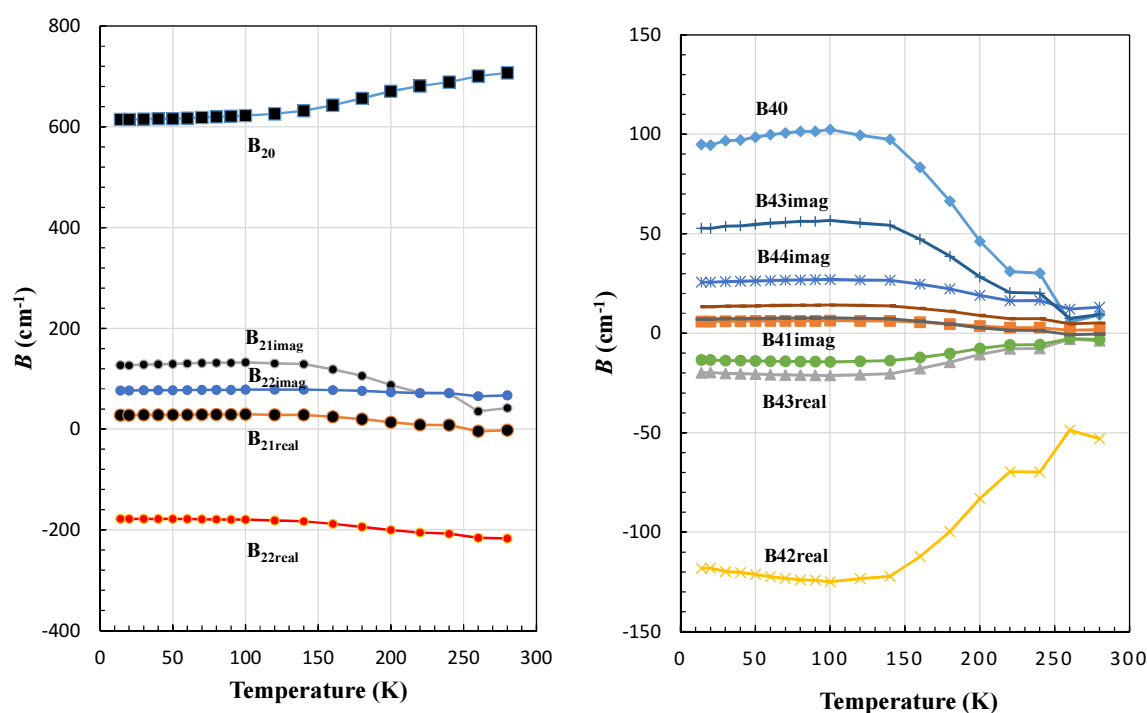


Fig. 6 Temperature dependence of the crystal field parameters

参考文献

- [1] O. L. Malta, Chem. Phys. Lett. **87**, 27-29 (1982).
- [2] A. J. Freeman and J. P. Desclaux, J. Magn. Magn. Mater. **12**, 11 (1979).
- [3] Edjane R. dos Santos, Ricardo O. Freire, Nivan B. da Costa, Jr., Filipe A. Almeida Paz, Carlos A. de Simone, Severino A. Ju' nior, Adriano A. S. Araújo, Luiz Antô'nio O. Nunes, Maria E. de Mesquita, and Marcelo O. Rodrigues, J. Phys. Chem. A 2010, **114**, 7928–7936.
- [4] José Diogo L. Dutra¹, Nathalia B. D. Lima, Ricardo O. Freire and Alfredo M. Simas, Sci. Rep. **5**, 13695; doi: 10.1038/srep13695 (2015).
- [5] K. Binnemans, Bull. Soc. Chim. Belg. **105** (1996) 793–798.