

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 予稿集

開催日 : 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

多元系強磁性半導体薄膜の現状と展望

Recent progress in ternary ferromagnetic semiconductor thin films

内富 直隆

長岡技術科学大学 大学院工学研究科

Naotaka Uchitomi

Nagaoka University of Technology, Department of Electrical Engineering

高度情報化社会を支える半導体と磁性材料は一つの方法系として共存させることは応用上難しい課題であったが、III-V 族半導体 (GaAs, InAs) に磁性原子 Mn を添加することでこれらの半導体が比較的高温で強磁性になることが報告され (H. Ohno, Science 281, 951, (1998)), それを機に強磁性半導体 (たとえば GaMnAs) の基礎および応用研究が精力的に進められてきた(1)。II-IV-V₂ 系磁性半導体については、CdGeP₂ バルク結晶に Mn を蒸着・拡散することで室温のキュリー温度を有する多元系強磁性半導体が報告され (G. A. Medvedkin et al. JJAP 39 L949 (2000)), II-IV-V₂ 系磁性半導体の薄膜結晶成長と強磁性発現のメカニズムの解明について研究が進められてきた。一般に、II-IV-V₂:Mn 磁性半導体は、キャリア誘起強磁性の観点から磁性原子によるスピンの局在性とキャリアの生成を分離できると予想される。

ZnSnAs₂:Mn 薄膜は InP 基板に格子整合することが重要な特長で、GaAs 基板上の GaMnAs 同様に、InP 基板に高品質な結晶成長を行うことができる(2)。これらの結晶構造は一般にカルコパイライト構造として分類されるが、分子線エピタキシー (MBE) による非平衡状態で進む結晶成長では ZnSnAs₂ の Zn と Sn が比較的無秩序な結晶構造になっているスファレライト構造 (閃亜鉛鉱構造) であることが、これまで SPring8 を用いた実験などにより明らかになっている。さらに、強磁性の起源を調べるために 3 次元アトムプローブ (3APT) を用いた解析によると、10 nm 程度の Mn 濃度の濃い領域が点在していることが分かり、Mn 原子が均一に分布しているわけではなくスピノーダル分解している可能性が示唆されている(3)。このような結果は、これまで高温強磁性半導体の第一原理計算の結果を裏付けるものと考えられる。さらに、ZnSnAs₂:Mn 薄膜では、このようなクラスターの存在により Mn~4% で磁気的なパーコレーションを起こしていることが明らかになった。一方で、Mn 濃度が 10% を超えると原子間 Mn 濃度が増加し p 型半導体から n 型半導体に変化することもわかり、強磁性の特徴を維持しつつ半導体の伝導性を制御できる可能性もあり、デバイス応用上興味深い実験結果となっている(4)。今後、ZnSnAs₂:Mn 薄膜はこのような特長を踏まえて ZnSnAs₂ ベーススピントロニクスへの応用が期待される。

謝辞

本研究の一部は新学術領域研究「3D 活性サイト科学」の研究助成を受けて行われた。

参考文献

- 1) S. Sato, Y. Jinbo, N. Uchitomi, J. Vac. Sci. Technol. (A), 24, 305-308, (2006)
- 2) J. Asubar, A. Kato, T. Kambayashi, S. Nakamura, Y. Jinbo, N. Uchitomi, J. Cryst. Growth 301-302, 656-661, (2007)
- 3) N. Uchitomi, H. Inoue, T. Kato, H. Toyota, H. Uchida, J. Appl. Phys. 117, 17B905-1-4 (2015)
- 4) Y. Minamizawa, T. Kitazawa, S. Hidaka, H. Toyota, N. Uchitomi, J. Cryst. Growth, 487, 34 (2018)

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

1F 現場作業での放射線計測システムには、数 Gy/h～1 kGy/h の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。我々は、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。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。Fig. 1 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、電源レスで感度が変わることが示唆される。

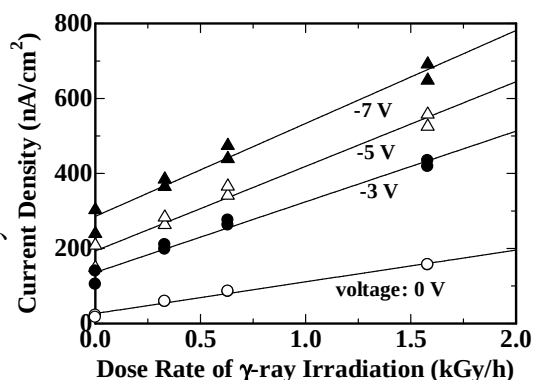


Fig. 1 Current density as a function of the dose rate of ⁶⁰Co γ-ray irradiation in the CdTe solar cell.

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) 岡本他, 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

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.

1. はじめに

臭化タリウム(TlBr)は、X線と γ 線のような放射線に対して高い検出効率があるため、それらの有望な検出材料である[1, 2]。TlBr 検出器の製作では帯溶融法またはブリッジマン法によって成長した TlBr 結晶を用いる一連の工程が確立されてきたが、TlBr 結晶の物理的な性質は十分に理解されていない。本研究では優れた γ 線検出特性を示す TlBr 結晶のフォトルミネセンス(PL)特性を報告する。

2. 結果および考察

本研究で PL 測定に用いた TlBr 結晶: Sample 1, 2 は、Sample 3 と比べて優れた γ 線検出特性を示す。Sample 1, 2, 3 の 4.5 K における PL スペクトルを Fig. 1 に示す。スペクトルから A-, B-, C-, D-, E-peak を 2.73, 2.64, 2.55, 2.44, 1.77 eV にそれぞれ観測した。2.73 eV の A-peak は、TlBr 結晶においてまだ報告されていないピークである。Fig. 1 から γ 線検出特性が優れている Sample 1, 2 ほど高エネルギー領域の A-および B-peak の発光強度が強く、低エネルギー領域の E-peak の発光強度が弱いことがわかる。

次に A-, B-, C-, D-, E-peak での発光強度の励起強度依存性を調べた。Sample 2 における結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から A-および B-peak の発光強度は同じく $L^{1.7}$ に比例した。ここで L は励起強度密度である。この結果から、A-および B-peak は同じ機構による発光と考えられる。B-peak の発光起源は間接バンドギャップの自由励起子であると報告されている[3]ことから A-peak の発光起源も自由励起子によるものと同定した。一方、同様の解析から C-, D-, E-peak は欠陥準位によるものと同定した[4]。

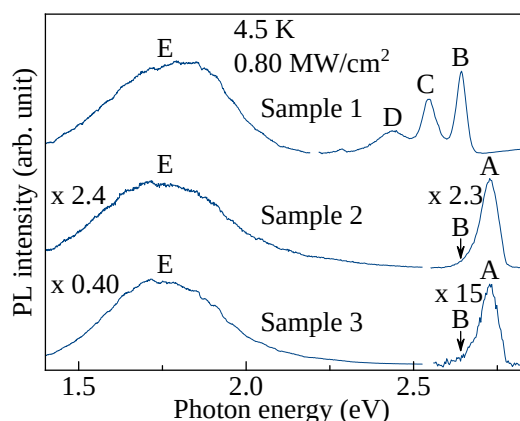


Fig. 1. PL spectra of Samples 1, 2, and 3 of TlBr crystals.

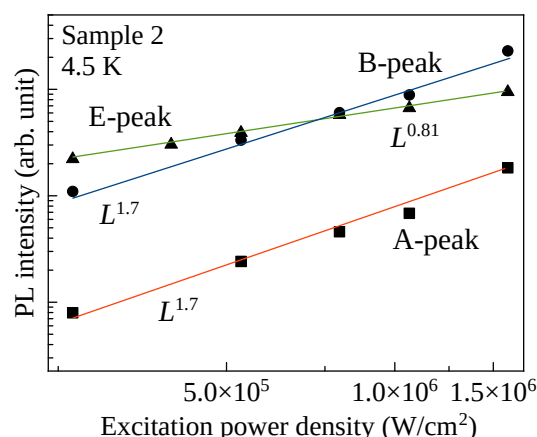


Fig. 2. PL intensity of A-, B-, and E-peaks plotted as a function of excitation power density on Sample 2.

5. 参考文献

- [1] K. Hitomi, T. Onodera, T. Shoji, Nucl.Instr. and Meth. A 458 365 (2001).
- [2] V. Kozlov *et al.*, Nucl.Instr. and Meth. A 531 165 (2004).
- [3] R. Shimizu, T.Koda, J. Phys. Soc. Japn, 36 (1974) 161.
- [4] H. MT. Smith : Dr. Thesis, Materials Science and Engineering , University of California, Berkey.

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 TlInS_2 shows a two-dimensional layered structure and has the Incommensurate phase at low temperature. Further, the optical characteristics are changed by doping. Our research clarifies how doping changes electronic structure and optical properties using First-principles calculation.

1. 背景

Tl 系化合物半導体は低次元の結晶構造を構成し、 TlInS_2 は Tl 原子が 2 次元の層状構造を示す。構造解析実験の結果から低温では Incommensurate 相が存在することが報告され [1]、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、機能性材料への応用が期待されている [2]。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. 結果および考察

計算で用いた TlInS_2 のモデルはバルク構造を拡張し 32 原子 (Tl=8, In=8, S=16) とし、ドーピングの形式は構成原子を 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。結果、置換型ではバンド構造が見られず、挿入型でバンド構造を確認した (Fig.1)。ドーピングによって価電子帯上端と伝導帯下端は Fe 原子と S 原子の結合と非結合状態によって構成され、バンドの開きは Fe - S のエネルギー準位の差によることが分かった。光学吸収スペクトルの計算結果ではバンド構造を反映して吸収端にピークが現れて実験結果を説明することを確認した。発表では Mn ドーピングについても報告する予定である。

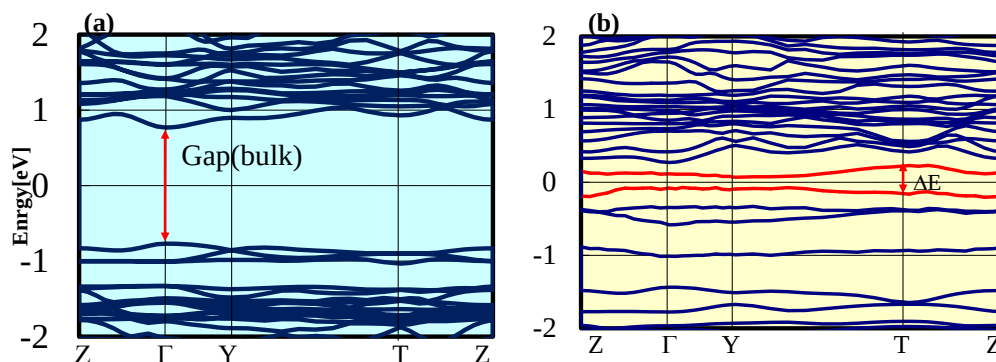


Fig.1: Calculated band structures in Incommensurate TlInS_2 . (a) bulk, (b) Fe-doped

参考文献

- 1) N. Mamedov et al, Phys.Status.Solidi **B 252**,1248 (2015).
- 2) O. Alekperov, A. Nadjafov, Jpn.J. Appl. Phys.2011, 50, 05FC07

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 裕美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. The selatatine film thickness decreased with ireseasing in concentrasation 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、禁制帯幅は約 1.4 eV 付近であり、光吸収率は 10^4 cm^{-1} 台と大きい。ため薄膜太陽電池の吸収層として適している。しかし、現在得られている CZTS の最高変換効率は 10% 台前半であり、理論値と比較し低い。我々は、CZTS 薄膜表面に様々な溶液処理を施すことで、表面や界面の異相を除去し、効率の向上がはかれると考えている。本研究では、酸化剤として期待できる硫酸に硝酸鉄(Ⅲ)九水和物を加えた溶液に CZTS 薄膜を浸漬させ、その影響を調べた。

2. 実験方法

CZTS 薄膜は、CZTS 単一ターゲットから Mo/SLG 基板上にスパッタリング法を用いてプリカーナとして製膜したのち、 H_2S を用いた硫化処理を施して作製した。その後、硫酸に硝酸鉄(Ⅲ)九水和物を加え、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

図 1 に、断面 SEM 像から得られた膜厚の変化を示す。硫酸のみでも減少するが、硝酸鉄(Ⅲ)を加えると膜厚の減少が顕著になり、濃度が増加すると膜厚がさらに減少した。このことから、Fe イオンによって、エッチング速度が加速する可能性がある。

図 2 に、EDX での測定結果を示す。硝酸鉄(Ⅲ)の濃度を増加させるとモリブデン (Mo) の濃度が増加する。室温での溶液処理で Mo が CZTS 膜中に拡散することは考えにくい。図 1 の結果も考慮すると、CZTS の膜厚が薄くなったため、裏面電極である Mo の EDX 信号が相対的に増加したためであると考えられる。

4. 結果

硝酸鉄(Ⅲ)九水和物を添加した硫酸によって CZTS 薄膜がエッチングされることがわかった。

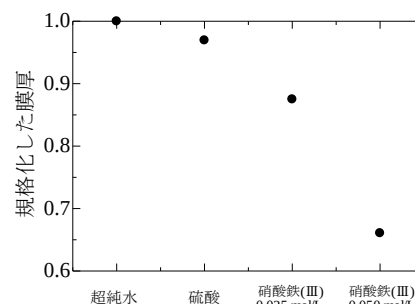


図 1. 硝酸鉄(Ⅲ)の濃度変化の膜厚の変化

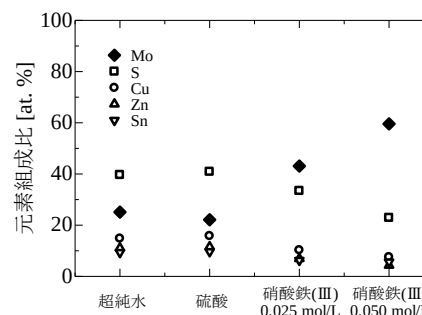


図 2. 硝酸鉄(Ⅲ)の濃度変化の EDX の結果

Cesium-induced Surface Modification on Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film using Cesium Fluoride Post Deposition Treatment without Selenium-vapor Supply

Tzu-Ying Lin^{1,*}, Ishwor Khatri¹, Matsuura Junpei¹, Kosuke Shudo¹, Mutsumi Sugiyama¹,
Chih-Huang Lai², Tokio Nakada¹

¹Research Institute of Science and Technology, Tokyo University of Science, Japan,

²Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, Taiwan,

*e-mail: shelleylin08@hotmail.com

Substantial efforts are underway to develop high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin film solar cells by alkali post-deposition treatment (PDT). Recently, the addition of heavier alkali such as Rb or Cs-PDT has successfully further promoted CIGS solar cell efficiency. However, the key factors to improve cell performance by the heavier alkali treatment is still unclear. In this study, we prepared a set of CIGS films with different Cs addition without selenium-vapor supply to understand its effect on CIGS films and the subsequent CdS buffer layer. We first deposited CIGS samples by 3-stage co-evaporation process using to molecular beam epitaxy system then conducted CsF-PDT process at the substrate temperature 350 °C. The buffer layer CdS made by chemical bath deposition was followed by CIGS surface cleaning procedure. The Cs-treated CIGS film was analyzed by transmission electron microscopy (TEM). We observed a new CsInSe₂ phase formation and Cu-depleted surface after CsF-PDT without selenium-vapor supply. The corresponding Cu-depleted region with CsInSe₂ compound at grain boundaries was identified using field-emission electron probe microanalysis (FE-EPMA) compositional mapping. From the depth profile of Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF- SIMS), the CdS buffer layer has lower impurities of Cs-treated CIGS sample. The CsInSe₂ may play the role of impurities barrier at grain boundaries through CIGS into CdS buffer layer.

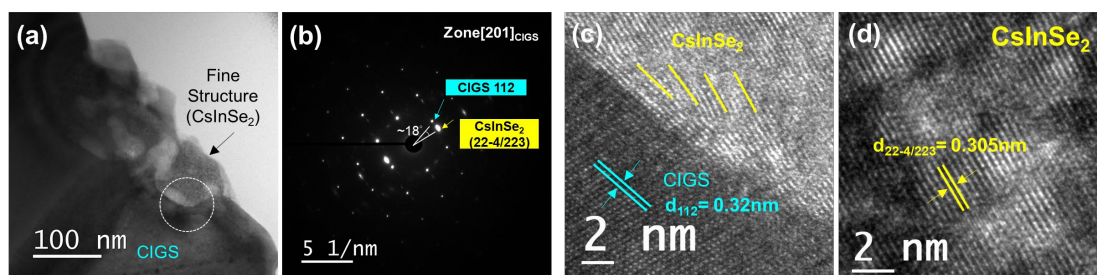


Figure 1. (a) TEM image, (b) diffraction pattern, and high resolution images of (c) CIGS/CsInSe₂ interface (d) CsInSe₂ of Cs-treated CIGS sample.

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

Recombination analysis of Se treatment on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ absorber

陳敬東¹, 王生浩¹, A. Lafuente-Sampietro¹, M. M. Islam¹, 加藤拓也², 杉本広紀², 平井義晃²,
秋本克洋¹, 櫻井岳暁¹

1. 筑波大数理, 2. ソーラーフロンティア²

J.Chen¹, S.Wang¹, A. Lafuente-Sampietro¹, M.M.Islam¹, T.Kato², H.Sugimoto²,
Y.Hirai², K.Akimoto¹, T.Sakurai¹

1. Univ.Tsukuba, 2. Solar Frontier

Abstract A world record of 22.9% efficiency has been achieved recently by Solar Frontier K.K. using Cesium treatment (Cs treatment). However, the underlying physics of this effect has yet to be fully understood. We investigated the open circuit voltage at different excitation wavelengths and intensities of CIGSSe solar cells treated with Cs to analyze the recombination mechanisms.

1. はじめに

アルカリ処理は Cu(In,Ga)(S,Se)₂(CIGSSe)化合物薄膜太陽電池の変換効率向上に効果的である。特に処理後、開放起電圧が向上する傾向がある^[1]。本研究で開放起電圧の波長依存性解析の上に、CIGSSe 光吸収層の光生成キャリアの再結合に注目して、セシウム処理後が再結合過程に与えた影響を調査する。

2. 実験方法

セレン化硫化法(SAS 法)を用いて成膜した CIGSSe 薄膜にセシウム処理を施した試料について、太陽電池を作製した(glass/Mo/CIGSSe/CdS/ZnO)。次いで、ZnO 電極をフォトリソグラフィにより円形に加工し、レンズにより集光した $\lambda = 500, 950$ nm の高強度単色光 (Supercontinuum 光源) を照射して電流-電圧特性を測定した。このとき、ND フィルタを交換することで入射光子数を制御した。500 nm と 950 nm 単色光の侵入長はそれぞれ 100 nm と 750 nm と見積られる^[2]。

3. 結果および考察

図 1 に開放起電圧の照度依存性を示す。これより、未処理の試料については 950 nm の単色光照射時の方が、500 nm 光照射時と比較して全般的に開放起電圧が低いことがわかる。セシウム処理を施した試料については、波長による開放起電圧差はほとんど見られなかった。開放起電圧の波長依存性は光生成キャリアの励起する領域による再結合過程の差から由来するものである。特に開放状態ではキャリアの輸送に働く空乏層の電界が消失するため、空乏層での欠陥がデバイスをより影響することになる。セシウム処理が空乏層での再結合を減少することにより、長波照射の光生成キャリアも有効に収集できることを示唆する。

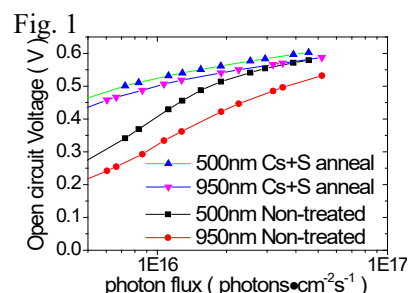


Fig. 1. Photon flux- V_{oc} curve of the Cs+S anneal and Non-treated CIGSSe solar cells under 500nm and 950nm monochromatic light.

【参考文献】[1] F. Thomas, et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **25**, 645-667 (2017). [2] A. Gupta, et al. *SOLMAT* **53**, 385-401 (1998)

【謝辞】本研究は NEDO のサポートにより実施されており、関係各位に感謝する。

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

Abstract Solar cells made of lead halide perovskites such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 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, based on the first-principles calculation.

1. はじめに

ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は、低コスト・高効率の太陽電池材料として期待されている[1]。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、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[2]。そこで本研究では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に III および V 族の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、第一原理計算を用いて検討した。

2. 計算方法

モデルには $3 \times 3 \times 3$ の unit cell 中の 1 つの Pb 原子を様々なドーパントに置換した系を、計算には密度汎関数理論に基づく第一原理計算(VASP code)も用いた。

3. 結果および考察

Fig.1(a)に、ドーパントの形成エネルギー(真空中のドーパントと $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中の Pb を交換させるエネルギー)を示す。III 族では約 2eV、V 族では約 1.5eV で、どちらも大きいため単純置換は起こりにくいことが分かる。特に IV 族原子の場合と比べることで、ドーパントの電荷不整がその原因と考えられる。Fig.1(b)、1(c)にバルク及び Bi をドーピングした系のバンド構造を示す。Bi 置換は伝導帯下にドナーバンドを作ることがわかる。As, Sb の場合も同様。一方 III 族の場合、アクセプターバンドが現れるがそのエネルギー位置は深い。これは Pb サイトの置換は p 型には不利なためと思われる。講演では、ハロゲンを Br に変えた系や、co-doping の可能性についても議論する。

参考文献

- [1] M. A. Green et al., Prog. Photovolt., **26**, 427 (2018).
[2] Y. Yamada et al., J. Phys. Chem. Lett. **8**, 5798 (2017).

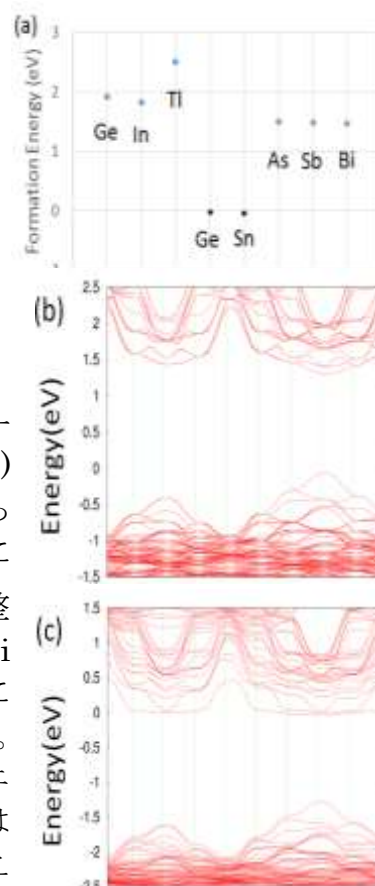


Fig.1 (a) Formation energies of dopants and (b)-(c) band structures of undoped/doped systems.

光駆動型カーボンナノチューブ浮揚体の創製

Light-driven flying balloons based on carbon nanotube films

生野 孝
東京理科大学

Takashi Ikuno
Tokyo University of Science

Abstract A light-driven flying balloon has been fabricated using multi-walled carbon nanotube (MWNT) composite films, of which thickness and density are approximately $6\ \mu\text{m}$ and $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$, respectively. The shape of the balloon is a regular tetrahedron with approximately 11 cm length on a side. By irradiating light, the balloon can be levitated like a hot-air balloon because the temperature of MWNT film is rapidly increased and the temperature of air inside the balloon is gradually increased. We confirmed that the maximum levitation height is approximately 20 cm during light irradiation.

1. はじめに

植物工場での受粉や建造物ヘルスマニタリングなどを目的とした屋内向け小型浮揚監視システムのニーズがあるが、回転翼を利用した従来型ドローン[1]は、騒音の発生、風の発生、そして落下時の衝突危険性、の観点から屋内利用が困難である。したがって、無音・無風・軽量・各種センサー搭載可能な新しい小型浮揚監視システムの実現が期待されている。本研究では、上記システムを構築するため、外場印加により浮揚可能な機能性軽量バルーンを新たに提案し、動作実証することを目的とする。

2. コンセプトと実験方法

本研究で提案するバルーン浮揚体は、軽量・高強度・電気伝導性・高い電磁波吸収特性をもつカーボンナノチューブ(CNT)により構成されており、光照射によりバルーン内空間が加熱されバルーン内外の気体の密度差により浮揚する。動作実証のため、CNT 自立膜[2]を利用したバルーンを作製した。CNT 自立膜の作製条件に対する表面形態、ガス透過性、機械強度、結晶性について評価し、大気中でバルーンに対して光照射しながらバルーンの表面温度と浮揚動作を観察した。

3. 結果および考察

作製した CNT 自立膜は MWNT が無秩序に折り重なった構造 (図(a)) から成り、典型的な自立膜の膜厚は約 $6\ \mu\text{m}$ 、膜密度は $0.50\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、 N_2 ガスの透過係数は $2.0 \times 10^{-12}\ \text{m}^4/\text{Ns}$ 、引っ張り強度は $30.3\ \text{MPa}$ であった。作製した CNT バルーン (図(a)) に光照射したところ、バルーンは光加熱され高さ 20 cm 以上の浮揚を確認した (図(b))。当日は、CNT 自立膜の各種物性と浮揚条件の詳細について述べる。

謝辞

本研究は、科研費 C (18K04892) の一部として実施された。

参考文献

[1] D. Floreano *et al.* *Nature* **521**(2015)460., [2] T. Ikuno *et al.* *Appl. Phys. Exp.* **8**(2015)115101.

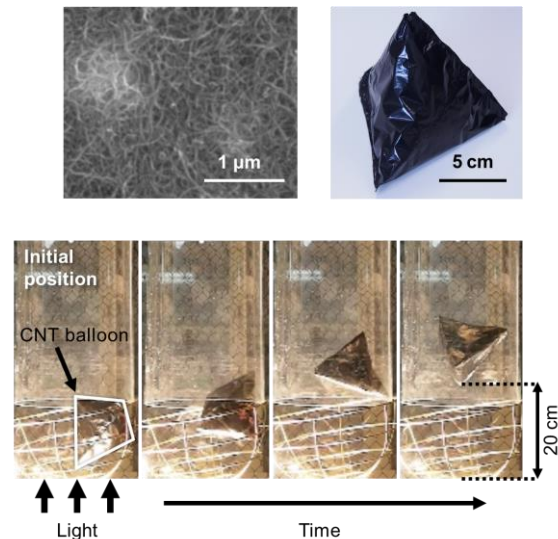


Fig. (a) SEM image of a typical CNT freestanding film and photograph of a triangular pyramid-shaped CNT balloon. (b) levitation of the CNT balloon by light irradiation.

PLD 法 CuInS_2 薄膜の S アニール温度による異相の変化

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

Hajime Shimada¹, Yong-Gu Shim², Kazuki Wakita¹

Chiba Inst. of Tech¹, and Osaka Pref. Univ.²

1. はじめに

三元半導体 CuInS_2 は 1.5 eV のバンドギャップエネルギー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おり、薄膜の組成比調整のためにターゲットの組成比を制御している。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

PLD 法により SLG 基板上に作製した CuInS_2 薄膜を 450℃ から 650℃ まで S 雰囲気中にてアニール処理を行った。薄膜は EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)、走査電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折、ラマン散乱分光法によって評価した。

3. 結果および考察

S アニールした CuInS_2 薄膜の X 線回折の結果を Fig.1 に示す。Fig.1 からすべてのアニール温度においてアニール前より異相が減少していることを確認した。

特に 600℃ でのアニールでは異相のほとんどない薄膜となった。

また、SEM によって薄膜の表面と断面を観察し、アニール温度の上昇により薄膜の結晶粒径が増大することを確認した。ラマン散乱測定では、低温でのアニールによって生じる Cu_2S のピークがアニール温度の上昇に伴い改善されていくことがわかった。さらに CuInS_2 薄膜表面のラマンマッピングデータからアニール温度による異相状態の変化を示す。

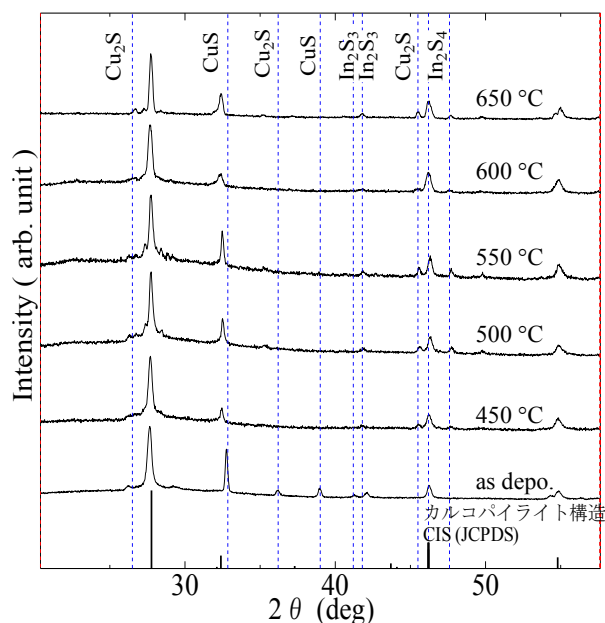


Fig. 1 S アニール CuInS_2 薄膜の X 線回折

CuInSe₂ の合成と物性評価

Preparation and investigation of CuInSe₂

西村拓哉、米田 稔、久保徹郎

岡山理科大学 理学部 応用物理学科

Takuya Nishimura, Minoru Yoneta, Tetsuro Kubo

Department of Applied Physics, Okayama Univ. 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

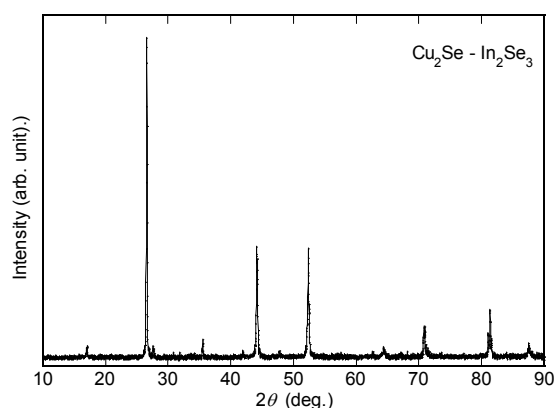
I-III-VI₂ 族系化合物半導体は、バンドギャップの制御が可能であると共に、光吸収係数が大きいことから薄膜太陽電池材料として注目されている。また、優れた放射線耐性や低い経年劣化から汎用性や経費性にも期待されている。その中で、Cu(In,Ga)Se₂ 化合物半導体は高い変換効率を有する太陽電池材料として研究開発が行われて実用化に至っている。一方、I-III-VI₂ 族系化合物半導体をベースとする化合物太陽電池の更なる高効率化を目指すには、キャリア再結合過程の理解のみならず、化合物半導体自体の組成制御や様々な結晶欠陥に関する知見を深めることが必要である。

一般に半導体の基礎物性を理解するには、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]。今後、こうした高品質なバルク結晶を用いた物性研究が広く実施されることで、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ように、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. 実験と考察

Cu₂Se 化合物粉末と In₂Se₃ 化合物粉末を出発原料として、同じモル数を乳鉢で混合した後、内面にカーボンコートをした石英管に真空封入した。その後、電気炉で 1050°C、約 40 時間熱処理した。左図の X 線回折パターンより鋭い複数の回折線を観察することができ、回折ピーク位置より、概ね CuInSe₂ の結晶が得られることが分かった。



合成粉末の X 線回折スペクトル

参考文献

- 1) 三宅秀人, 杉山耕一: 日本結晶成長学会誌, Vol.19, p217(1992).

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

1. はじめに

四元系半導体 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (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エネルギーは約 1.5 eV であり、太陽電池吸収層の最適地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。これまでの研究で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組成比の均一性の高い CZTS 薄膜を報告したが²⁾、高い変換効率を有する組成比率まで十分組成比制御できず、Cu-rich, Zn-poor, S-poor であった。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、 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 1.0$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.4$ となり、以前報告した薄膜と比較して改善した。

2. 実験方法

本研究では固相反応法による CZTS 多結晶の作製と評価を行った。CZTS 多結晶は、Cu, Zn, Sn, S 粉末を $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S} = 2:1:1:4$ のモル比率で粉碎混合した粉末試料を加圧成形し、石英管へ真空封入を行った後、電気炉を用い 950°C で 96 時間の焼結を行って作製した。次に、組成比率調整の際に CZTS 多結晶と今回は ZnS, SnS 粉末だけでなく新たに S 粉末を添加して組成比調整した粉末試料を加圧成形し、石英管に真空封入を行った後、電気炉を用い 400°C で 1 時間の焼結を行って作製した。CZTS 薄膜では Nd:YAG レーザー(波長: 266nm, パルス幅: 10ns)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、ガラス基板上へ成膜した。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

今回作製した多結晶ターゲットでは、CZTS 多結晶と ZnS, SnS 粉末だけでなく新たに S 粉末を添加して組成比率調整を行った。結果として、組成比率は $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.57$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.1$, $\text{S}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 1.38$ となり、Cu-poor, Zn-rich, S-rich である組成比率を有する多結晶ターゲットの作製に成功した。このターゲットを用いて、薄膜を作製した結果、 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 1.0$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.4$ となった。前回作製した薄膜 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 1.14$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.04$ と比較して改善した。作製した CZTS 多結晶ターゲットおよび CZTS 薄膜では、EPMA による組成分析を実施し、評価を行った。Fig. 1 は、今回作製した CZTS 薄膜の組成分析(マッピング)を示す。このマッピング結果から、組成比の均一性が確認された。Fig. 2 は、今回作製した CZTS 薄膜の X 線回折パターンの結果を示す。X 線回折パターン結果から、前回作製した薄膜と比較して SnS, Unknown の異相が減少し、異相の改善がみられた。

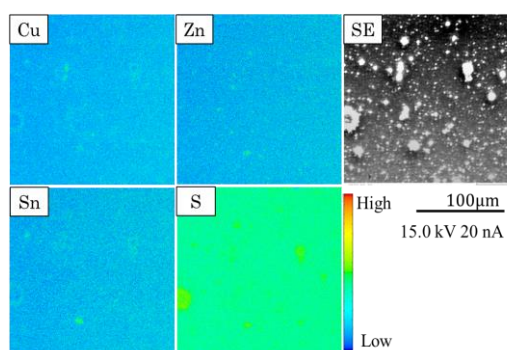


Fig. 1 Element mappings of EPMA on CZTS thin-film.

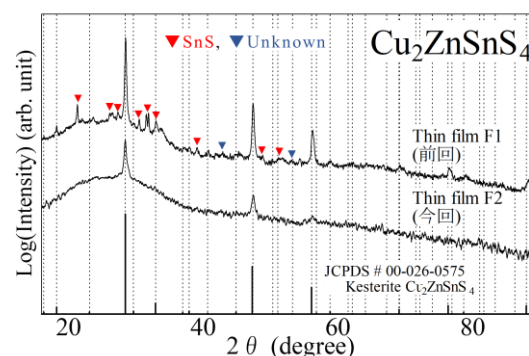


Fig. 2 XRD patterns of CZTS thin-films.

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).

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.

我々は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ バルク結晶を用いた太陽電池デバイスの実現に向けたアプローチを試みている。ここでは、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ バルク結晶の物性評価を報告する。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ バルク結晶は、放電プラズマ焼結法(Spark Plasma Sintering : SPS)法で作製した。粉末 XRD パターンでは、112 回折ピークに代表される三強線などと共に、正方晶の kesterite 特有の回折ピークも確認された。また、ordered または disordered kesterite モデルと、六方晶の CuS、立方晶の ZnS、直方晶の SnS の結晶構造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では、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ は 98 vol.%以上を示した。

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。図 1 にキャリア密度とホール移動度を示す。ホール移動度は極めて低い。

熱処理による PL スペクトルの変化は、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ており、熱処理によるキャリア密度の増減は CuInS_2 と同様に説明することができると、我々は考えている。

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, 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。

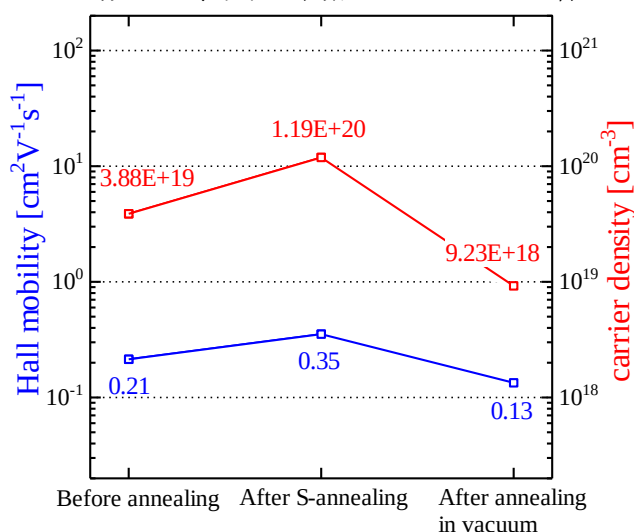


Fig.1 Effects of annealings on the carrier density and the Hall mobility of a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk crystal.

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 Otogawa, 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)は薄膜太陽電池光吸収層として用いられている。しかし、バンドギャップエネルギーは 0.92 - 1.02 eV 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 と Si を反応させた CTSiS 薄膜であれば、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 を持つことがわかっている^[1]。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。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、基板の上にスピコート法により塗布することで CTSi プリカーサを作製した。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。作製したサンプルは XRD、EPMA、SEM、ラマン分光法により各種評価した。

3. 結果および考察

Figure 1 は作製されたサンプルの XRD パターンである。CTSiS とみられるピークが現れている。ラマン分光法、SEM、EPMA などの結果の詳細は当日報告する。なお、サンプル中には多くの異相が存在していた。高品質な CTSiS 薄膜作製のためには、作製条件の改善が必要である。

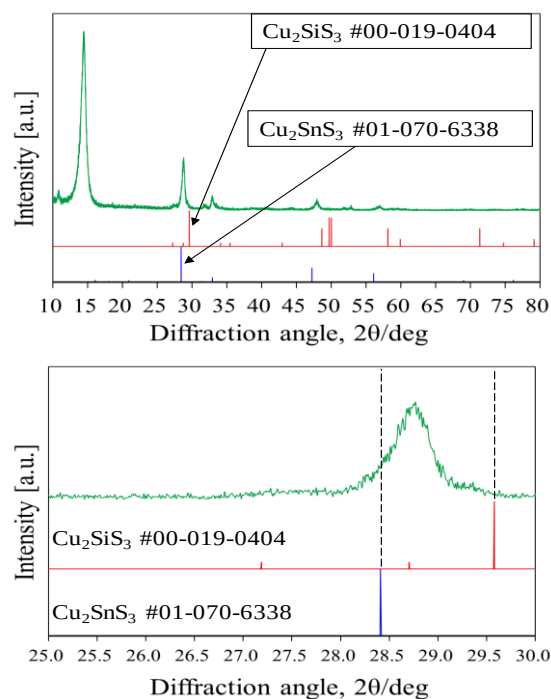


Fig. 1 XRD pattern of CTSiS.

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) Kotoba Toyonaga and Hideaki Araki, Jpn. Phys. Status Solidi C 12, No. 6, 753–756 (2015).

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 create 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 $0.9 \sim 2.6\text{eV}^{[1]}$ 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使用できる可能性が高い。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。次いで、薄膜を XRD、EPMA および SEM によって評価した。

3. 結果および考察

作製した CTSiS 薄膜の XRD 結果を図 1 に示す。 Cu_2SnS_3 (CTS) と Cu_2SiS_3 (CSiS) のメインピークの間 CTSiS とみられるピークが現れている。図 1 より薄膜に不純物が多く存在していることが分かった。EPMA と SEM の結果は当日に報告する。

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).

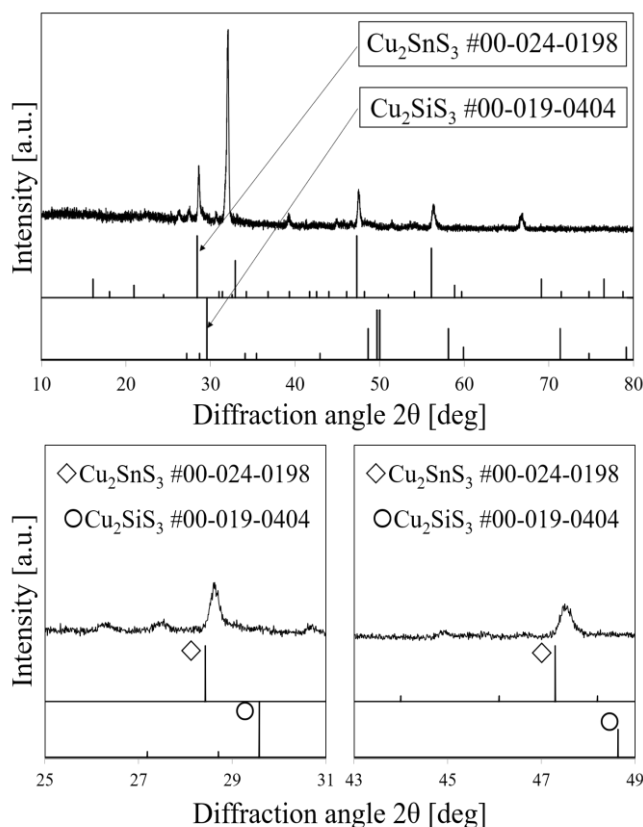


Fig. 1 XRD result

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, Kunihiko 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 a $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS) thin films by sol-gel sulfurization method were 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 a CTS peak.

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⁾ よって太陽電池に適しているものの、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

Cu, Sn, Ge 溶液は酢酸銅(1 水和物)および第二塩化錫(5 水和物)の溶液と酸化ゲルマニウムの溶液を混合して作製した。スピコート法によってその溶液からプリカーサを作製し硫化水素を含む雰囲気下で加熱処理することで硫化を行った。硫化は硫黄の吸収、CTGS 成長のために二段階で行った。最初の硫化は $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 60 min, 200°C , 二度目の硫化は $60^\circ\text{C}/\text{min}$, 0 sec, $450\sim 600^\circ\text{C}$ とした。作製したサンプルは XRD, EDX, EPMA により解析した。

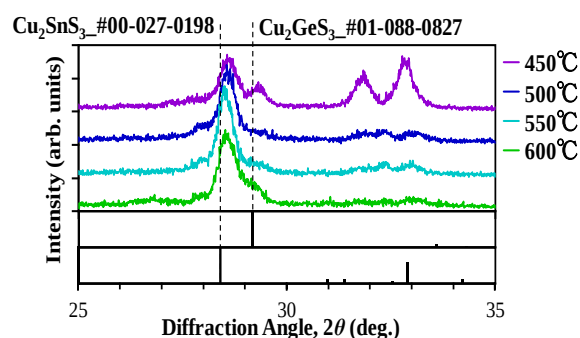


Fig. 1 XRD pattern.

3. 結果および考察

Figure 1 に作製したサンプルの XRD パターンを示す。サンプルの各ピークでは温度が低い程 CTS の XRD ピークから Cu_2GeS_3 のピークへ向けてのシフトが大きくなったことから高温ほど Ge が抜けていると推測している。また、シフト量が 0.2° であることから文献 2 との比較の結果 $x=0.2$ であると考えている。²⁾

参考文献

- 1) H. 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

真空装置を使用した太陽電池は作製コストが高い点が問題となっている。また、現在主流となっている太陽電池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。そこで本研究では、ミスト CVD 法という真空装置を使用しない製膜方法を採用し、かつレアメタルを使わない 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 CVD 法を用いて 400°C で加熱した SLG 基板の上に、純水を溶媒とし、塩化錫(SnCl_4)と塩化銅(CuCl_2)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プリカーサを作製し、硫化水素+窒素混合ガス雰囲気下で加熱処理して硫化させることで薄膜を作製した。作製したサンプルは XRD、EPMA、SEM、分光光度計により評価した。

3. 結果および考察

Figure 1 に作製したサンプルの XRD 観測結果を示す。単斜晶系 CTS の(111)、(220)、(311)のピークが観測された。しかし、同時に SnO_2 の(101)のピークも観測された。これは製膜加熱時に SnO_2 が基板上に形成され、硫化時に O と S の置換が完全に起こっていないことが原因であると考えている。そのため硫化条件の改善が必要である。

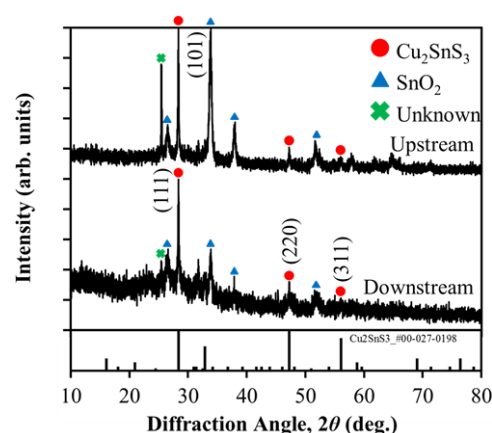


Fig. 1 XRD pattern of Cu_2SnS_3 .

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) Gincy Sunny, Titu. Thomas, D.R. Deepu, C.Sudha Kartha and K.P. Vijayakumar. Optik. **144** (2017)263-270.

Low temperature hydrothermal preparation and characterization of Cu_2SnS_3 powder

Mohamed S. Abdel Latif^{1,2}, N. M. Shaalan^{1,3} and A. Abdel Moniem¹

1: Dept. of Material Science and engineering, Egypt-Japan university of science and technology, Egypt.

2: Engineering Physics and Math. Dept., Faculty of Engineering, Tanta University, 31521 Tanta, Egypt.

3: Physics Department, Faculty of Science, Assiut University, 71516 Assiut, Egypt.

Abstract

Cu_2SnS_3 flower-like nanoparticles consisted of nano-flakes were successfully produced using hydrothermal technique at 120°C for 12 h. The precursors used in this process were $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and thiourea with dimethyl sulfoxide (DMSO) as a solvent. The results showed that the as-obtained product was Cubic Cu_2SnS_3 with secondary phases CuS and SnS, and after sulfurization process, a pure cubic was obtained. The physical and optical properties have been investigated.

1. Introduction

In this study, we have obtained a reproducible copper tin sulfide (CTS) nanoparticles using hydrothermal technique at low temperature. The lowest temperature used in creating CTS using water was 180°C. Hydrothermal technique is very suitable for solar cell layer nanoparticles fabrication because the reaction takes place in closed clean environment, cheap and faster than other chemical techniques as controlling temperature and pressure together [1]. Hence, synthesis of CTS nanoparticles with lower defects and higher crystallinity will help in expanding its area of applications in creating highly efficient solar cells.

2. Experimental details

50% DMSO and 50% Distilled water of solution's total volume used are mixed together. 2 mmol of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 3 mmol of Thiourea is added to the solvent. After being completely dissolved, a homogeneous milky white solution can be gained. Then the mixture solution was transferred into a Teflon lined stainless-steel autoclave. The autoclave was sealed and maintained at 120°C for 12 h, after cooling to room temperature naturally, the residual black powder was collected and washed several times with distilled water and alcohol to remove the by-products, and then dried at 60°C for 6 h. The as-obtained powder and sulfur were inserted inside a thermal tube furnace to be annealed at 500°C for 10 min in sulfur atmosphere under low argon flow. The heating rate was 20°C/min and cooled down naturally. The resulted powder was pure cubic CTS.

3. Results: Structural analysis

Fig.1 shows XRD patterns of as-prepared and annealed Cu_2SnS_3 . In case of as-prepared sample, the XRD diffraction shows that CTS phase in addition to second ones CuS and SnS. Upon this result, the sample has been annealed at 500°C in sulfur atmosphere. As a consequence, a cubic CTS single phase has been successfully obtained with narrow peaks which gives indication of high crystallinity.

References

[1] C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen, Nanotechnology, 16 (2005) 1454.

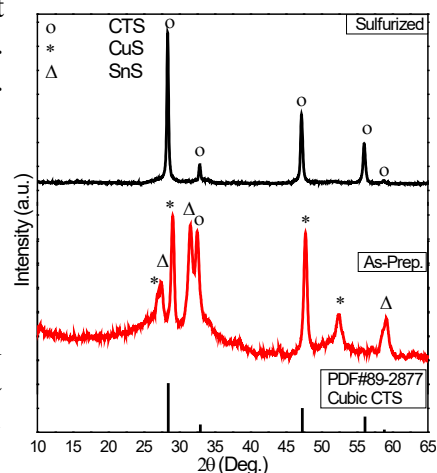


Fig. 1 XRD pattern

熱処理雰囲気が SnS 薄膜に与える影響 Influence of annealing 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、材料であるスズ(Sn)と硫黄(S)が地殻中に多く存在し、太陽電池の光吸収層の材料として適したバンドギャップ(1.3eV)や高い光吸収係数(>10⁴ cm⁻¹)を持つ[1]ことから、次世代太陽電池の光吸収層の材料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 4.36%[2]であり理論変換効率と大きくかけ離れているのが現状である。SnS 太陽電池の効率の向上のためには、Sn-S 化合物の安定物質である Sn₂S₃、SnS₂等の異相を抑制する必要がある。そこで、異相の抑制に向け、熱処理時の雰囲気の違いが SnS 薄膜の表面に与える影響を検討した。

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 を堆積した。その後、S、SnS、および S+SnS パウダーを用いて各雰囲気中で 620°C で 5 分間の熱処理を行い、共焦点ラマン分光法及び EDX により評価した。

3. 結果および考察

一例として Fig.1 に 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 Sn₂S₃に起因する波数の空間マッピングを示す。SnS 雰囲気熱処理において、表面に均一ではなくグレイン単位で異相が形成することを確認した。

【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, *et al.*, pss B **135**(1986)299. [2] P. Sinsermsuksakul, *et al.*, Energy Mater. **4**(2014)1400496.

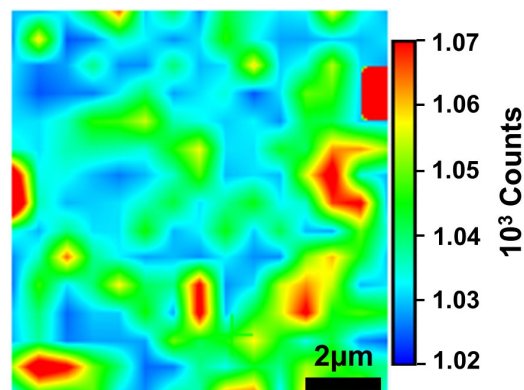


Fig.1 Confocal Raman mapping on the Sn₂S₃ intensity distribution in a special window between 270 and 320cm⁻¹.

Br ドープ n 型 SnS 単結晶育成と物性評価

Single crystal growth of Br doped n-type SnS

井上 和俊, Rizky, 梶 俊智, 柳 博

山梨大学大学院 医工農学総合教育部 工学専攻応用化学コース

Kazutoshi Inoue, Rizky, Masatomo Kunugi, Hiroshi Yanagi

University of yamanashi, Integrated Graduate School of Medicine, Engineering and Agricultural Sciences, Applied chemistry course

Abstract Tin Sulfide is attractive material for next generation solar cell materials. Tin sulfide is an earth abundant, non-toxic and low cost material with high absorption coefficient and suitable bandgap energy for high efficiency solar cells. In this study, we report the way to growth of Br doped SnS single crystals. Hall measurement results indicated n-type conduction.

1. はじめに

資源豊富で毒性の低い太陽電池材料として SnS が注目されている。SnS は光吸収係数が高く薄膜化が可能であり、太陽電池に適したバンドギャップを有する。しかし、現在得られている最大変換効率は 4.36% と低い[1]。SnS は通常は p 型半導体であるため n 層には異種材料を用いるため、ヘテロ接合界面における格子のミスマッチなどがその原因と考えられる。変換効率の向上にはホモ接合が求められるが SnS の n 型化の報告例は少なく、Pb をドープした報告[2]はあるが毒性元素を含むことから優位性が失われてしまう。当研究室では Cl をドーピングし n 型化を達成し、単結晶を育成している[3]。我々は Br ドープにより SnS の n 型に成功した。本研究では Br ドープ n 型 SnS 単結晶育成法について報告する。

2. 実験方法

Br ドープ SnS は SnBr_2 を溶媒としたフラックス法育成した。N₂ 置換グローブボックス内で Sn, S, SnBr_2 を秤量し、石英管内に入れ真空封管を行った。その後、電気炉で 520℃ で 24 時間焼成し、210℃ まで 36 時間の徐冷を行った。得られた試料を水とエタノールで洗浄することによりフラックスを除去した。得られた結晶について構造解析（単結晶 XRD）、組成分析（WDX-EPMA）、電気特性評価（Hall 測定）を行った。

3. 結果および考察

育成した結晶を Fig. 1 に示す。結晶の一辺の長さが ~3mm の板状結晶が得られた。単結晶構造解析の結果から Br ドーピングによる格子定数のシフトは見られなかった。元素マッピングから SnS の面内に Br が均一に分布していることが分かり、その値は 0.4-0.5 at.% を示した。得られた結晶全てにおいてホール係数が負の値であり、育成した結晶は n 型伝導を示すことが確認された。

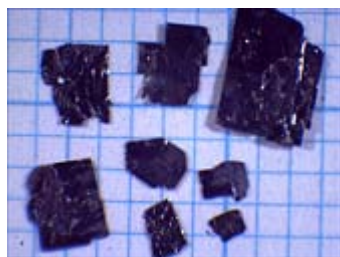


Fig. 1 Photomicrograph of Br dope single crystals

参考文献

- 1) P. Sinsermsuksakul, *et. al.*, Adv. Energy. Mater., **4** 15 1400496 (2014).
- 2) F. R. Yong, *et. al.*, and T. Kamiya, Sci. report., **5** 10428 (2015).
- 3) Y. Iguchi, *et. al.*, Inorg. Chem., **57** 12 (2018).

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 Influence of Br doping on SnS thin films prepared by CSS technique

Rizky, 柳博

Rizky, Hiroshi Yanagi

山梨大学大学院医工農学教育部応用化学コース

Yamanashi University, Graduate School of Medicine, Engineering and Agriculture,
Applied Chemistry Course,

Abstract Br-doped SnS thin films were fabricated by close spaced-sublimation (CSS) technique. The SnS thin films synthesized with a 3.5 at % Br-doping concentration showed a very high electron mobility of $64,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ due to the large size of the formed crystal. The orthorhombic structure was also confirmed for all samples by XRD peaks.

1. はじめに

SnS は次世代太陽電池の光吸収層として注目を集めているが、p 型伝導しか示さず、ヘテロ接合で構成された SnS 薄膜太陽電池の効率は 4.36% に留まっている¹⁾。n 型 SnS の実現はホモ接合への道を拓き変換効率の向上を期待させる。本研究では、Br 添加 SnS 薄膜を近接昇華法により作成し、得られた薄膜の特性について発表する。

2. 実験方法

スズ、硫黄および臭化スズをグローブボックス内で秤量、混合し、石英ガラス管に封入し、 520°C で 27 時間焼成した。得られた試料粉末を Fig. 1 に示す近接昇華製膜装置に設置し、 $600\text{--}700^\circ\text{C}$ で 5 分間加熱した。得られた薄膜試料は XRD、EPMA、ホール測定により評価を行った。

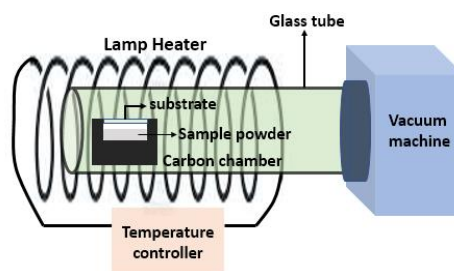


Fig 1. Schematic diagram of CSS system

3. 結果および参考

XRD 測定により、異相のない格子定数 $a = 11.18$ 、 $b = 3.982$ 、 $c = 4.329$ を持つ斜方晶構造の SnS が得られたことを確認された。EPMA による組成分析の結果薄膜中に Br は確認されず、ホール測定の結果全ての薄膜が p 型伝導を示すことが明らかとなった。 700°C で製膜した薄膜のホール移動度は、 600°C 、と 650°C で製膜した試料の値より高く、これは高温で製膜した薄膜の結晶粒サイズが大きいためであると考えられる²⁾。

参考文献

- 1) P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.S.B. Kim, C. Yang, et al., Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–7 (2014).
- 2) J. N. Roy, D. N. Bose et al., Grain size dependence of mobility in polycrystalline n-indium phosphide. *Journal of Applied Physics* **54**. 847 (1983)

近接昇華法を用いた SnS 薄膜の作製と評価

Fabrication and characterization of SnS thin films prepared by CSS method

佐藤 孝一, 井上 和俊, Rizky, 大岩 正和, 柳 博

山梨大学大学院 医工農学総合教育部 工学専攻応用化学コース,

Koichi Sato, Kazutoshi Inoue, Rizky, Masakazu Oiwa, Hiroshi Yanagi

University of Yamanashi Integrated Graduate School of Medicine Engineering and
Agricultural Sciences Applied chemistry course

Abstract SnS comes to be recognized as a new candidate for a next generation thin film solar cell material. It has a bandgap of 1.1eV, which is nearly ideal value for getting high conversion efficiency. In this study, SnS thin films were deposited by close spaced sublimation (CSS) method. Electrical properties were evaluated using Hall measurement: The highest carrier mobility of $\sim 32.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ has been achieved.

1. はじめに

現在太陽電池に用いられる化合物半導体には毒性元素やレアメタルが含まれているものが多い。そこでレアメタルフリーかつ環境に優しい SnS に注目した。SnS はバンドギャップ 1.1eV と太陽電池材料として適した値を有している。今回は一般的な製膜方法よりも安価な近接昇華法を用い SnS 薄膜の作製と評価を行った。

2. 実験方法

スズと硫黄を 1:1 で秤量後、石英管に真空封入($\sim 5\text{Pa}$)し 520°C で 12 時間加熱することで製膜の蒸発源となる SnS 粉末を合成した。合成した粉末をカーボンで作製した台座に詰め合成石英ガラス基板をその上に置いたものを石英管にいれ真空排気($\sim 10\text{Pa}$)した。これを赤外線ゴールドイメージ炉内で $600\sim 750^\circ\text{C}$ の範囲で加熱することにより製膜を行った。試料は X 線回折測定、ホール測定により評価を行った。

3. 結果および考察

X 線回折測定の結果から合成した粉末から異相のピークは確認されず単相の SnS 粉末が得られたことが明らかとなった。作製した薄膜では粉末に比べて 200、400、800 面のピークが強くなっており 100 面方向に配向していると考えられる。製膜では 2 分程度から基板に膜が付きはじめ、時間の増加に従って粒径が大きくなったが、4 分以降は粒径に変化が見られなかった。加熱温度を高くすることで粒径は大きくなったが、 700°C を超えると膜は再蒸発して消滅した。以上の結果から最大粒径が得られる製膜条件は加熱温度 700°C 、加熱時間 4 分であることが明らかとなった。ホール測定の結果から全ての薄膜は p 型伝導を示すことが明らかとなり、キャリア移動度は 700°C -4 分の条件で作製した薄膜が最大($32.2\text{m}^2/\text{Vs}$)となった。粒径が大きくなり粒界が少なくなるほど移動度が向上すると考えられる。

参考文献

- 1) Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies Volume 3C 2006
- 2) Fundamentals of Semiconductors (Physics and Materials Properties) | Yu. Cardona |

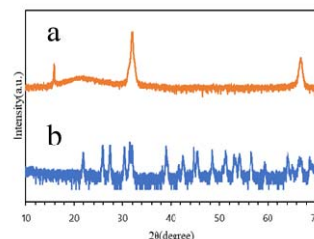


Fig.1 XRD results (a) film (b) powder

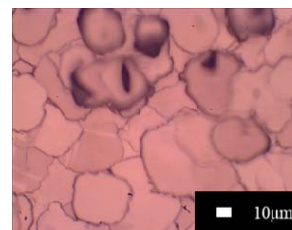


Fig.2 SnS thin film(700°C 4min)

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

High voltage conversion of dye-sensitized solar cell with TMDC nanostructure thin film

東理大, 藤本 康平, 小久保 裕貴, 金子 恵太, 生野 孝

Tokyo Univ. of Sci., K. Fujimoto, H. Kokubo, K. Kaneko, and T. Ikuno

Abstract Dye-sensitized solar cells (DSC) can be expected as a power source for indoor IoT devices. Since high voltages are required for the operation of the IoT device, it is a problem to increase DSC voltage. Therefore, in this study, we propose DSC that permits long wavelengths to pass through at the optical pole and absorbing light reaching the counter electrode with semiconductors, so that high voltage can be expected by bipolar power generation. Actually, DSC was prepared using WS₂ for the counter electrode and D131 for the dye.

1. はじめに

色素増感太陽電池 (DSC) は, 屋内 IoT デバイスの電源として期待できる. IoT デバイスの動作には高電圧が求められるため, DSC の高電圧化が課題である. そこで, 本研究では, 光極において長波長を透過させ, 対極に到達した光を半導体で吸収することで, 両極発電による高電圧化が期待できる DSC を提案する. 実際に, 対極に WS₂, 増感色素に D131 を用いて DSC を作製した.

2. 実験方法

WS₂ の前駆体として WO₃ を用いた. WO₃ は, MOD 液 (高純度化学研究所, SYM-W05) を用い硫黄雰囲気中で硫化した. 光増感作用をもつ色素 D131 が吸着した TiO₂ 多孔質膜と, FTO 基板上に形成した WS₂ を, 電解液を介して接合することで DSC を作製した.

3. 結果および考察

対極に WS₂ を用いて作製した DSC は, 対極に Pt を用いた DSC と比べて, 短絡電流密度・開放電圧ともに増加した (Fig. 1). これは, 色素が吸着した TiO₂ 多孔質膜と電解液を透過した長波長光により, 対極の WS₂ において励起キャリアが生成したためであると考えられる.

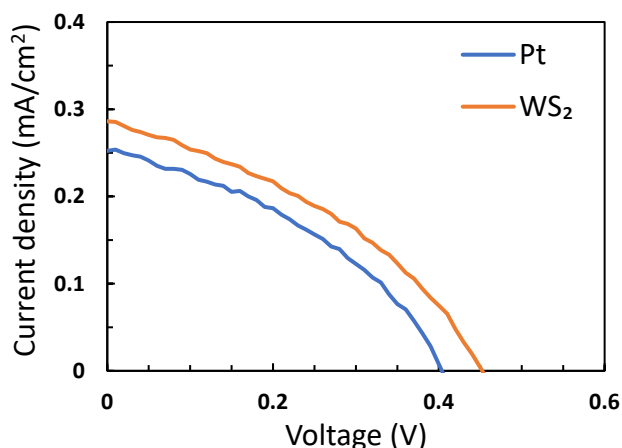


Fig.1 J-V characteristic curves of fabricated DSC with WS₂ as the counter electrode

フレキシブル基板への TiO_2 多孔質膜の転写技術

A method for transferring porous TiO_2 films to flexible substrates

大久保 匠, 矢野 稔貴, 生野 孝

東京理科大学 基礎工学部 電子応用工学科

Sho Okubo, Toshiki Yano, Takashi Ikuno

Department of Applied Electronics, Tokyo University of Science

Abstract Substrates that can withstand high temperature processes are necessary for fabricating porous TiO_2 films. However, it is difficult to form on flexible substrates with low heat resistance. Therefore, we developed a method for transferring porous TiO_2 films from highly heat resistant substrates to flexible substrates.

1. はじめに

TiO_2 多孔質膜は光触媒, 人工光合成, 色素増感型太陽電池などに利用されている. これらの素子を任意の場所に設置をし, さらに軽量化するためには, フレキシブル基板上に TiO_2 多孔質膜を作製する必要がある. 一方で, 一般にフレキシブル基板は融点が低く TiO_2 多孔質膜の焼成条件に耐えることが困難である. そこで, 我々は TiO_2 多孔質膜をフレキシブル基板上に形成するために, セルロースナノファイバー (CeNF) を犠牲層に用いた室温転写技術を提案し, TiO_2 多孔質膜をフレキシブル基板に作製し評価を行った.

2. 実験方法

一般的な TiO_2 多孔質膜は, ガラス基板上に TiO_2 ペーストを塗布した後に 450°C で焼成し作製するが, TiO_2 多孔質膜とガラス基板の接着が強いため, フレキシブル基板に転写することは困難である. そこで, 我々はガラス基板と TiO_2 多孔質膜との相互作用を弱めるため, 犠牲層として CeNF 薄膜を導入した. CeNF 薄膜は大気中 450°C で焼失するため, 相互作用の低減が期待できる. スプレー法により CeNF 薄膜を作製し, その後 TiO_2 多孔質膜を作製し, 450°C でポストアニールした. 最後に, フレキシブル基板に転写を試みた.

3. 結果および考察

Fig.1 に, 一般的な紙表面に転写した TiO_2 多孔質膜の写真を示す. 均一な TiO_2 多孔質膜が転写できた. 当日は, 転写技術の詳細とメカニズムの説明を行い, 素子への適用事例を示す.

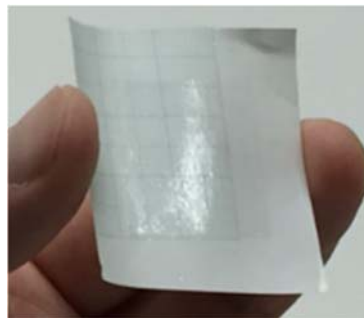


Fig.1 porous TiO_2 films / CeNF / Paper

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

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]や透明薄膜トランジスタ(TTFT)[2]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℃で相転移する材料であり、室温では赤外光を透過し、68℃以上になると赤外光を遮蔽する特性を持つ。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 上にて透過率可変 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 ターゲットで RF スパッタ法により SLG 上に VO₂ 薄膜を堆積した。パラメータとして、酸素ガス分圧[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℃にした。堆積した薄膜に対して、XRD 測定と、赤外光透過測定を試料が 23℃及び 73℃の状態で行った。また、NiOTTFT の作製を行った[2]。

3. 結果および考察

一例として Fig.1 に赤外光透過率と温度の関係を示す。73℃において赤外光領域で透過率の減少を確認した。これは VO₂ を相転移温度以上に加熱したことに伴い、絶縁体層から金属層へ変化したことで赤外光が遮蔽されたと考えられる。RF スパッタ法による VO₂ ターゲットを用いて高品質 VO₂ 薄膜を堆積することができた。

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]Our group. JAP **116** (2014) 163108. [2] Our group. JSAP Fall Mtg (2018) 19pPB132.

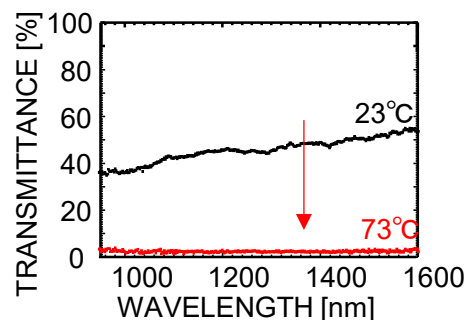


Fig. 1 Temperature dependence of infrared transmittance of VO₂ thin film.

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

Resistance of bending and electron beam irradiation
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 and electron beam irradiation 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

我々は p 型の酸化ニッケル(NiO)と n 型の酸化亜鉛(ZnO)を組み合わせる事によって可視光透過型太陽電池の試作を行ってきた[1]。ワイドバンドギャップ半導体を用いた NiO 系太陽電池は長期安定性・耐久性が期待される一方で、劣化・環境耐性の報告は少ないのが現状である。そこで NiO 系太陽電池の劣化・環境耐性の検討のために、曲げ試験と電子線照射試験を行い、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

RF スパッタ法を用いて Ag/NiO:Li/ZnO/ITO/Capton 構造及び Ag/NiO:Li/ZnO/ZnO:H/IZO/Glass 構造の NiO 系太陽電池を作製した[2]。得られた太陽電池に対して、曲げ試験前後及び電子線照射試験前後の太陽電池特性の変化を調査した。

3. 結果および考察

NiO 系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 V_{oc} と短絡電流密度 J_{sc} の変化割合を Fig.1 に示す。曲げ半径が減少するにつれ、 J_{sc} は大きく減少したが、 V_{oc} の変化は小さかった。一般的に太陽電池の V_{oc} は pn 界面の欠陥に依存し、 J_{sc} はバルク全体の欠陥に依存して変化する。太陽電池を曲げた際に、pn 界面は劣化せず、表面のバルクに欠陥が生じたため、 J_{sc} が減少したと推測される。

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] Our group, JJAP **52** (2013) 021102.

[2] Our group, JJAP **57** (2018) 071101.

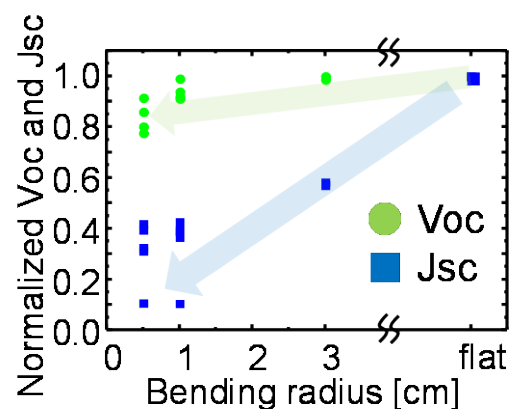


Fig.1. Normalized V_{oc} and J_{sc} values of bended NiO-related solar cells as a function of bending radius.

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。そこで本研究では透明 n 型半導体に ZnO ナノロッドを用い、その隙間を透明 p 型半導体の $\text{CuBr}_{1-x}\text{I}_x$ (CuBrI) で埋めることで pn 接合を作製した。

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、スピコート法を用いて FTO 基板の上に堆積させて 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, 透過反射スペクトル, EDX, I-V 特性により評価した。

3. 結果および考察

Figure 1 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。

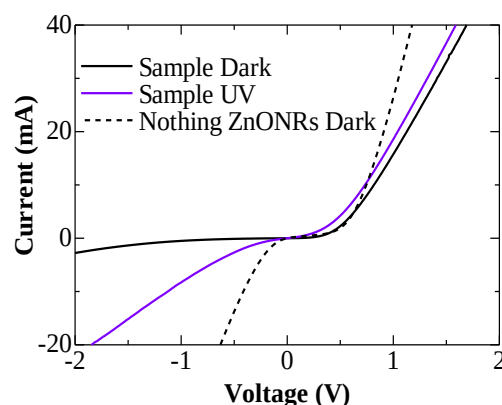


Fig. 1 I-V measurement.

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。

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 CuI と CuBr の混晶である CuBr_{1-x}I_x について研究を行った。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。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。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作製し、組成比による PL の変化を調査した。

2. 実験方法

原料溶液は、2-メトキシエタノールとモノエタノールアミンに、CuI 粉末と CuBr 粉末を溶解させ作製した。原料溶液をスピコート法により、石英ガラス基板に塗布し、電気炉でアニールすることでサンプルを作製した。組成比 x を 0.00~1.00 まで変化させて CuBr_{1-x}I_x 薄膜を作製し、PL 観測を行った。

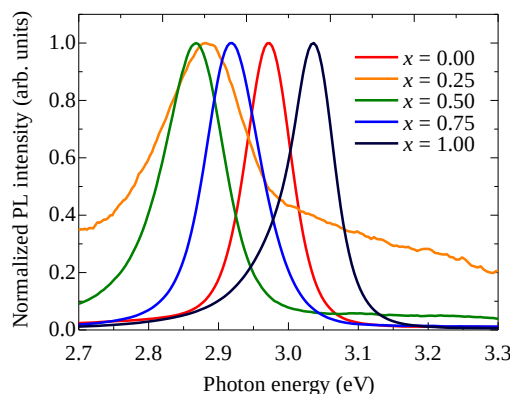


Fig. 1 PL of CuBr_{1-x}I_x thin films.

3. 結果および考察

Figure 1 に組成比 x を変化させた CuBr_{1-x}I_x 薄膜の PL 観測結果を示す。 $x = 0.00$ (CuBr_{1.00}I_{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、I : Br = 1 : 1 となる組成が最も低エネルギー側にシフトした。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ており、励起子束縛エネルギーを考慮したとしても $x = 0.50$ (CuBr_{0.50}I_{0.50}) で最もバンドギャップが小さくなることが確認できた。

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.* **209**, 339 (1998).

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、無機 3 元タリウム化合物の光照射による局所的かつ巨大な変化が見出された[1]。この現象を用いた、光制御の駆動機構や光学素子などへの応用展開が考えられ、これら応用や現象の原因解明に向けて、光誘起変形の過渡応答特性に関する情報が重要となる。ここでは、 TlGaSe_2 のミリ秒オーダーの過渡応答特性を調べた。

2. 実験方法

バルク単結晶の TlGaSe_2 (E_g : 2.1 eV) 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、パワーを制御可能な半導体レーザー (λ : 406 nm) を用いた。ポンプ光スポット直径は約 0.5mm とした。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[2]。また、FEM シミュレーションによる解析を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 は、1 パルスのポンプ光エネルギーを一定 ($300 \mu\text{J}$) とし、パルス幅 (5, 10, 15 msec) を変化させた際の光誘起変形の過渡応答特性を示す。パルス幅が小さくなると、変形量が大きくなり、時定数が小さくなった。これは、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とそれに伴う熱膨張が生じたためと考えた。これらの実験結果は、シミュレーション計算結果と良い一致を示した。

本研究により、ミリ秒パルス光照射で変形が大きくなる条件を明らかにした。また、光照射による熱流入に起因する熱膨張が本現象の主たる要因であることを示した。

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) M. A. Olmstead *et al.*, Appl. Phys. A **32**, 141-154 (1983).

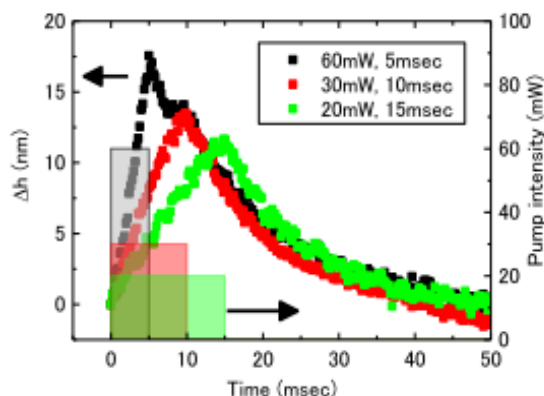


Fig. 1 Transient response of photo-induced deformation

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

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¹⁾、これまで、層状構造を持つ 3 元タリウム化合物の(001)面(層に平行面)に対して光照射時の表面形状変化の特性を評価してきた²⁾。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。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。

2. 実験方法

層状 3 元タリウム化合物である TlGaSe_2 ($E_g: 2.1\text{eV}$) のバルク単結晶を用い、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)、パワー: 10-70mW、スポット径: 400-600 μm) を用いた。測定面に垂直方向の変形量(膨張量: Δh) をレーザー変位計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。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.1)。

3. 結果および考察

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 $Y_{(100)}$ と $Z_{(100)}$ の比較を Fig. 1 に示す。 $Y_{(100)}$ が $Z_{(100)}$ に比べよりブロードな変形を示した。層面に垂直な(100)面では、光誘起変形の形状が異方性を示すことがわかった。これは、層面内方向と層間方向での熱伝導率の異方性が主たる要因と考えられ、有限要素法を用いたシミュレーション計算結果においても同様の傾向を確認した。その他、光学特性の異方性に起因した本現象の偏光方向依存性も明らかにした。

参考文献

- 1) N. Mamedov, *et al.*, Thin Solid Films **517**, 1434 (2008).
- 2) 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).

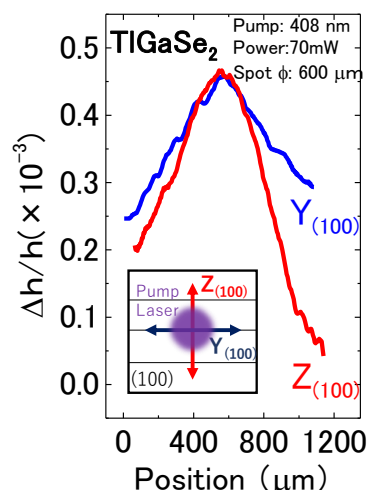


Fig.1 Anisotropic profile of photo-induced deformation.

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 大貴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)は量子サイズ効果に加え、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ている[1, 2]。本研究では、積層数を制御した多積層膜を用い、半導体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およびそのサイズ依存性を実験的に明らかにした。

2. 実験方法 水熱合成法[3]により作製した粒径の異なる半導体ナノ粒子(nc-CdTe, nc-CdSe)をLayer-by-Layer法[4]によりガラス基板上に多積層させたものを測定試料として用いた。測定は室温で分光エリプソメータにより行い、表面ラフネスを考慮した解析を行うことで、ナノ粒子の誘電率スペクトルを算出した。

3. 結果および考察 解析により得られた nc-CdTe (直径 3.17nm) の誘電率スペクトル虚部の積層数依存性を Fig.1 に示す。吸収端励起子遷移(E_1 遷移)は、積層数の増加に伴い波動関数の重なり (量子共鳴相互作用) の影響を受けレッドシフトしていた(Fig.1 挿入図)[1]。一方、4eV 以上の高エネルギー側では積層数の増加に伴い、スペクトル形状が大きく変化し、絶対値の減少に加え、全体的なレッドシフトが見られた。これは、高エネルギー側では、波動関数の広がり大きな電子準位が関係する複数の光学遷移が混在しており、それぞれが量子共鳴相互作用を受けるため、積層による影響が顕著に現れたと考えられる。本研究によりナノ粒子間相互作用が、吸収端領域だけでなく、高エネルギー側の電子準位にも大きな影響を及ぼし、誘電率スペクトルが複雑に変化することを実験的に示すことができた。

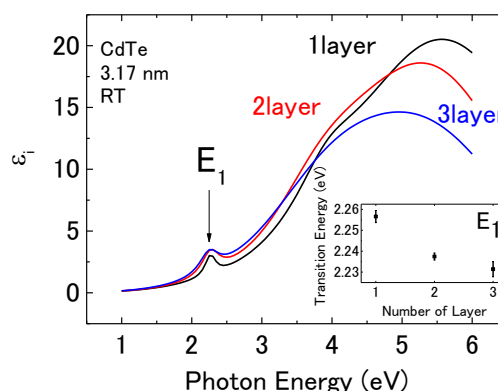


Fig. 1 Imaginary part of the dielectric function spectra of nc-CdTe multilayered films. Inset: Layer number dependence of E_1 energy.

- 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] H. B. Bu, *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 2903 (2013).
 [4] G. Decher, Science **277**, 1232 (1997).

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

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 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 in order to clarify the difference between the chemical and optical reduction processes.

1. はじめに

リン酸塩蛍光体材料である KSrPO₄:Eu, KBaPO₄:Eu に添加された Eu は通常 3 価で安定するため, 2 価を得るためには水素ガス雰囲気での熱処理が必要である. 一方で, 我々はレーザーを照射することにより Eu が還元されることを見出し, この還元効果にはレーザーのパラメータに対する依存性がみられた^[1]. レーザーによる光還元のメカニズムを明らかにするために, KSr_{1-x}Ba_xPO₄:Eu 混晶系を作製し, 還元効率の違いを調べた.

2. 実験方法

ターゲット材料を脱イオン水中に分散させ, 攪拌させながら, 紫外線パルスレーザーを照射した. 実験後は遠心分離により試料を回収し, フォトルミネッセンス測定により還元効果を評価した.

3. 実験結果

KSrPO₄:Eu における光還元過程は 2 光

子プロセスであることが示唆された. しかし, KBaPO₄:Eu で得られた還元効果に 2 光子による過程はみられなかった. この違いが材料の[Eu³⁺-O²⁻]電荷移動エネルギーに関わっていると我々は考えている. 当日は KSr_{1-x}Ba_xPO₄:Eu 混晶系に対する結果についても報告する.

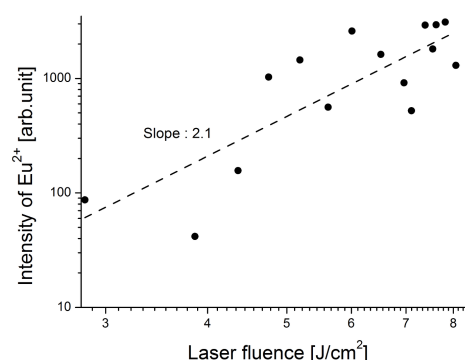


Fig.1 Fluence dependence of reduced Eu²⁺ emission of KSrPO₄:Eu

参考文献

- [1] 蔦 他: 第 79 回応用物理学会秋, 21a-PA3-2, (2018 年 9 月).

Structural and Electrical Properties of Zr doped ms-BiVO₄

I. Abdellaoui¹, K. Tajima¹, M. Remeika¹, S. Ikeda², T. Kawaguchi², M.M. Islam¹, T. Maeda³, T. Kusumoto³, T. Wada³, C. Budich⁴, T. Sakurai¹

1. Univ. Tsukuba, 2. Univ. Konan, 3. Univ. Ryukoku, 4. Tokyo Instruments

Abstract In this work we demonstrate enhancement of photocatalytic activity of ms-BiVO₄ by doping with Zr. Structural and electrical properties of Zr doped ms-BiVO₄ powder were investigated. Comparison to Mo doped BiVO₄ reveals similar effects on crystal and electrical structure. The result suggests that the origin of improved performance is increased majority charges density.

1. Introduction

Monoclinic scheelite bismuth vanadate (ms-BiVO₄) is a promising material for water oxidation [1]. It is attractive due to its direct band gap of ~ 2.4 eV, favorably positioned band edges for O₂/H₂O redox potential, and nontoxicity. Recently, ms-BiVO₄ crystal doped with zirconium (Zr) has led to increased efficiency [2] and thus motivated us to study the structural and electrical properties of this crystal. We aim to elucidate the origin of the improved photocatalytic activity of Zr doped ms-BiVO₄.

2. Experimental

BiVO₄ powder was prepared in an aqueous solution containing Bi(NO₃)₃ and V₂O₅. 1% (%molar) Zr was incorporated into BiVO₄ powder during synthesis by adding an appropriate amount of ZrO(NO₃)₂ precursor. XRD, Raman scattering, diffuse reflectivity measurement, photoemission yield spectroscopy (PYS) and impedance analysis were used to study the effect of Zr on the structural and electrical properties of BiVO₄. In parallel, molybdenum (Mo) doped BiVO₄ was studied as reference sample. Mo is one of the most common dopants for BiVO₄, it was often reported to increase its performance

3. Results and Discussion

XRD measurements of undoped, Zr doped, Mo doped BiVO₄ indicated the monoclinic phase. Observation of bordering and merging of peaks at $\sim 35^\circ$ for doped samples suggests that doping triggers phase transformation from monoclinic to tetragonal BiVO₄. Raman spectra of all samples show a good match for monoclinic BiVO₄. A slight shift of VO₄ symmetric stretching mode from 826 to 822 cm⁻¹ was observed for doped BiVO₄ samples, indicating that Zr and Mo dopants affect the configuration or the coordinate surround V-O bond. PYS combined with diffuse reflectivity measurement revealed that the VBM remain fixed (7 eV vs. vacuum level) whereas the CBM changes upon doping with Zr or Mo. Since CBM of ms-BiVO₄ consists of V 3d orbitals only, PYS results confirm variation of the configuration surround V atoms. Impedance analysis indicated an improved conductivity for doped BiVO₄ samples. The result likely suggests that both Zr and Mo are n-type dopants for BiVO₄, and the origin of enhanced performance is increased majority charges density.

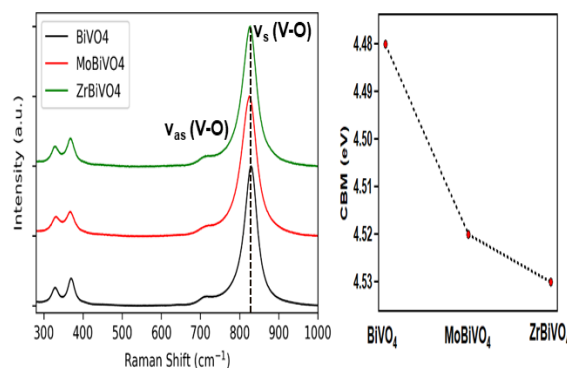


Fig. 1 (left) Raman spectra of undoped, Zr doped and Mo doped BiVO₄. (right) CBM variation upon Zr and Mo doping

References

- 1) Kudo Akihiko, keiko Omori, and Hideki Kato, J. Am. Chem. Soc, **121**, 49 (1999)
- 2) Shigeru Ikeda, M. M. Islam, Takeaki Sakurai et al., Front. Chem. **6** :266 (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。 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. 1 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) 結晶場 (Fig. 2) により 3 本に分裂する。これらの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 405nm 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

3 本に分裂したエネルギー (E_+ , E_0 , E_-) の温度依存性を Fig. 3 に示す。また、SOM (simple overlap model)^[1] を仮定して得られた結晶場パラメーターの温度依存性を Fig. 4 に示す。

参考文献

[1] O. L. Malta, Chem. Phys. Lett. **87**, 27-29 (1982).

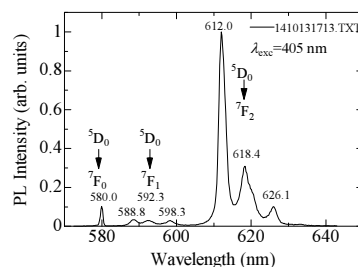


Fig. 1 PL spectrum of $[\text{Eu}(\text{fod})_3]_2(\text{bpm})$ complex

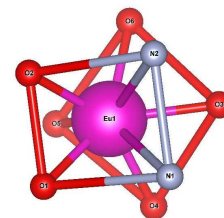


Fig. 2 Distorted square antiprism structure of Eu^{3+} -ligands

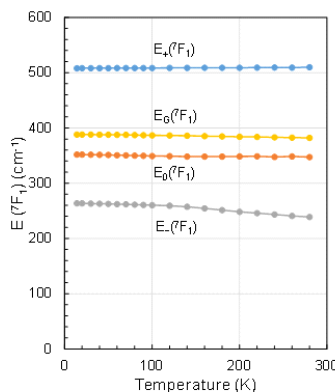


Fig. 3 Temperature dependence of the $^7\text{F}_1$ states energies

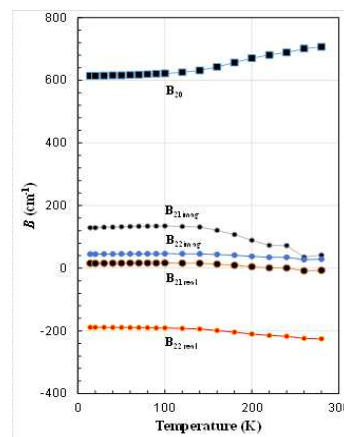


Fig. 4 Temperature dependence of the crystal field parameters