

平成30年6月12日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14233

研究課題名(和文) 半導体に添加された希土類イオンを用いた次世代太陽電池用高効率波長変換材料の開発

研究課題名(英文) Development of highly efficient wavelength-conversion materials for next-generation solar cells using rare-earth ions doped in semiconductors

研究代表者

藤原 康文 (FUJIWARA, Yasufumi)

大阪大学・工学研究科 教授

研究者番号：10181421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は母体により光吸収されたエネルギーが希土類イオンに効率よく輸送される希土類添加半導体を新しい波長変換材料として位置づけ、その機能を明らかにすることを目的とした。スパッタリング援用MOCVD法により作製したTm,Yb共添加ZnOにおいて、紫外線照射下でYbイオン、Tmイオンそれぞれに起因する発光の観測に成功した。Yb/Tm混合比1:1ターゲットではYbイオンからTmイオンへのエネルギー輸送(アップシフト)が、混合比1:5ターゲットではTmイオンからYbイオンへのエネルギー輸送(ダウンシフト)が生じることを明らかにした。また、このエネルギー相互輸送は各イオンの直接励起によっても確認された。

研究成果の概要(英文)：For wavelength conversion for Si solar cells, we have investigated the epitaxial growth and the optical properties of Tm,Yb-codoped ZnO thin films by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition. The characteristic light emission due to the intra-4f shell transitions of Tm³⁺ and Yb³⁺ ions in the ZnO host is observed at 4K by using photoluminescence (PL) characterization. The time-resolved PL measurements on the Tm and Yb emission reveals that the carrier decay time of each ion can vary by changing the concentration of both Tm and Yb ions, which depends on a mixing ratio of Tm₂₀₃ and Yb₂₀₃ in a sputtering target. The energy transfer from Tm to Yb ions occurs in the sample with the high mixing ratio, and the reversed energy transfer process occurs with the lower mixing ratio. These results indicate that the concentration, and thus the carrier dynamics of Tm and Yb ions in the host, can be controlled by altering the mixing ratio of the sputter target and the frequency power.

研究分野：電子材料学

キーワード：希土類添加半導体 太陽電池 波長変換

1. 研究開始当初の背景

(1) わが国では低炭素化社会の実現に向けて、2050年には国内の一次エネルギー需要の5~10%を太陽光発電で賄うことを目標に種々の取り組みが行われている。その目標達成に向けて、モジュール変換効率40%の実現が一つの目安となっており、「光学的整合」、「光キャリア生成」、「キャリア分離」、「キャリア収集」等、様々な角度から検討されている。なかでも、「材料に太陽光スペクトルを整合させる」スペクトル・シェイピングは重要な概念であり、ダウンコンバージョンやアップコンバージョンを示す波長変換材料の研究が盛んに行われている。

(2) 我々は過去数年間に渡り、『原子レベルでの結晶成長・不純物添加技術』と『マイクロ構造の直接的評価技術』を連携して、半導体中で希土類元素を原子のレベルで操ることにより、新しい物性・機能を効果的に発現させるとともに、それらを有効に活用した新規デバイスを開発することを目指している。この一貫した研究の過程で、Yb添加ZnOが紫外光を吸収して、特定の局所構造を有するYb³⁺イオンがSi太陽電池に最適である、高効率な赤外発光(980nm)を示すことを見出している。一方、Tm,Yb共添加酸化亜鉛絶縁体YPO₄において、467nm光が980nm光に変換される、量子フォトンカッティングによるダウンコンバージョン(変換効率173%)が報告されている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では希土類添加半導体の波長変換材料としての次世代太陽電池への応用可能性を明らかにすることを最終目標とする。

(2) 具体的には、Tm,Yb共添加ZnOを取り上げ、[1] Tm,Yb共添加条件の最適化、[2] 波長変換機能の観測と理解、[3] 波長変換機能の最適化デザイン、を行う。

3. 研究の方法

(1) Tm,Yb共添加ZnOは独自に開発したスパッタリング援用有機金属気相堆積(sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition: SA-MOCVD)装置により作製した。本装置は高品質ZnO成長を可能とするMOCVDとTm,Yb共添加を可能とするスパッタリングからなっている。試料作製にあたり、ターゲット組成および成膜条件(成長圧力、成長温度、RFパワー)や成膜後の熱処理条件がパラメータとなる。

(2) 得られた試料の発光特性は現有のフォトルミネッセンス(PL)装置により評価した。

4. 研究成果

(1) 【Tm,Yb共添加条件の最適化】 ①独自に開発したSA-MOCVD法によりTm,Yb共添加ZnOを作製した。スパッタリングターゲッ

トには、Yb混合比を変化させた3種類の混合ターゲット(Yb₂O₃:Tm₂O₃=1:1, 1:2, 1:5)を用いた。

②Tm濃度およびYb濃度のRF電力依存性では、いずれもRF電力とともに添加濃度が増加する傾向が観測された。

③混合ターゲット1:1を用い、RF電力を変化させることにより作製したすべての試料において、c軸配向したウルツ鉱型ZnOが成長していることが確認された。また、RF電力40Wにおいて最もチルト分布が少なく、c軸配向性が高いZnO薄膜が得られることが明らかになった。

(2) 【波長変換機能の観測と理解】 ①O₂アニール(600°C, 30分)を施した試料において、紫外線照射下でYb³⁺イオンに起因する発光(978nm)とTm³⁺イオンに起因する発光(795nm)の両方を観測することに成功した(図1)。このことは、TmイオンとYbイオンへZnO母体の励起を介したエネルギー輸送(間接励起)が生じていることを示唆している。

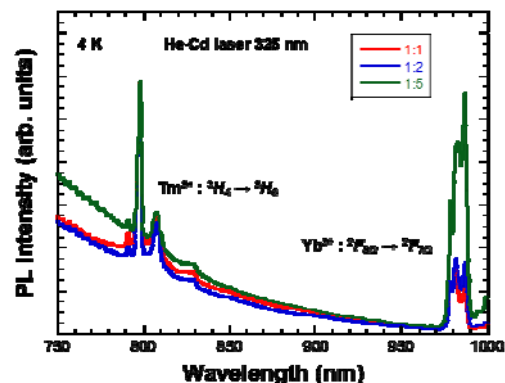


図1 組成が異なるターゲットにより作製したTm,Yb共添加ZnOからのPLスペクトル

②各種混合ターゲットを用いて作製した試料において、TmおよびYb発光の発光寿命を調べた。Tm発光寿命はTm添加濃度が増加するにしたがい、またターゲットのYb混合比が増加するにしたがって短くなることが分かった(図2)。一方、Yb発光寿命に関しては逆の傾向を示した。Tm、あるいはYb単独添加試料における発光寿命との比較より、混合比1:1ターゲットではYbイオンからTmイオンへのエネルギー輸送(アップシフト)が、混合比1:5ターゲットではTmイオンからYbイオンへのエネルギー輸送(ダウンシフト)が生じることが明らかになった。

③TmイオンとYbイオン間のエネルギー相互輸送を直接的に実証するために、これらイオンの4f殻内励起を可能とする波長可変レーザを励起源としてフォトルミネッセンス測定を行った。その結果、Tmイオンの直接励起による978nmのYb発光(7F_{5/2}→7F_{7/2}準

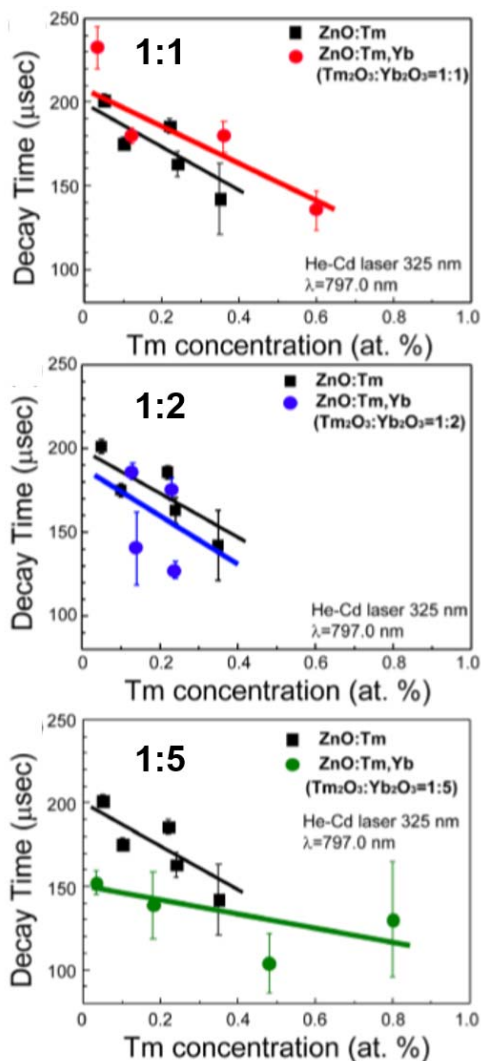


図2 各種混合ターゲットを用いて作製した Tm,Yb 共添加 ZnO における Tm 発光寿命の Tm 濃度依存性

位間の遷移)、Yb イオンの直接励起による 795 nm の Tm 発光 ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 準位間の遷移) を観測することに成功した (図 3)。また、励起波長に依存して観測される発光スペクトルが変化することから、特定のイオン間でエネルギーカップリングが生じていることを直接的に明らかにした。

(3) 【波長変換機能の最適化デザイン】 ① Tm,Yb イオン間の相互エネルギー輸送による波長変換機能の最適化に取り組んだ。これまで、Tm,Yb 共添加 ZnO はサファイア基板上に直接堆積していたが、その界面に無添加 ZnO ナノワイヤ構造を挿入し、Tm および Yb 発光特性への効果を調べた。ナノワイヤ作製にあたり、基板温度をパラメータとしたが、650°Cにおいて良質な ZnO ナノワイヤが形成されることを見出した。

②その上に形成した Tm,Yb 共添加 ZnO において、Tm および Yb 発光強度が 2 倍程度、増大することを明らかにした。さらに、紫外

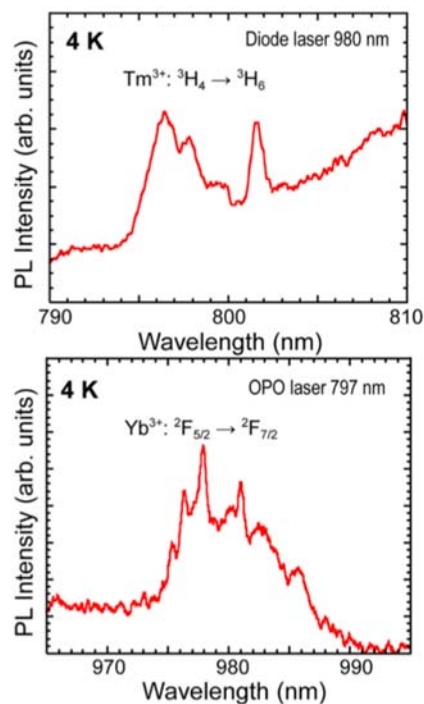


図3 Yb イオン、Tm イオンをそれぞれ直接励起した場合に得られる PL スペクトル

光から近赤外光へのダウンコンバージョンの要となる Tm イオンからの青色発光 ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 準位間遷移) の観測に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① J. Tatebayashi, G. Yoshii, T. Nakajima, H. Kamei, J. Takatsu, D. M. Lebrun, and Y. Fujiwara: “Control of the energy transfer between Tm^{3+} and Yb^{3+} ions in Tm,Yb-codoped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics* **123** (2018) pp. 161409/1-6. DOI: 10.1063/1.5011270

[学会発表] (計 2 件)

- ① 中島徳仁、吉居玄哉、亀井勇人、舘林潤、藤原康文: “新規波長変換材料を目指した Tm,Yb 共添加 ZnO における Tm^{3+} - Yb^{3+} イオン間相互エネルギー輸送制御” 日本材料学会平成 29 年度第 4 回半導体エレクトロニクス部門委員会第 1 回講演会・見学会、P17、徳島大学常三島キャンパス工業会館メモリアルホール、徳島市、1 月 27 日 (2018).
- ② G. Yoshii, H. Kamei, T. Nakajima, and Y. Fujiwara: “Emission via resonantly excited Tm^{3+} and Yb^{3+} ions in Tm,Yb-codoped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition,” 29th

International Conference on Defects in Semiconductors, **ThP-65**, Matsue, Japan, July 31-August 4 (2017).

- ③ 吉居玄哉、亀井勇人、児島貴徳、藤原康文: “SA-MOCVD 法で作製した Tm,Yb 共添加 ZnO 薄膜中での Tm³⁺,Yb³⁺イオン間のエネルギー輸送評価” 日本材料学会平成28年度第5回半導体エレクトロニクス部門委員会第1回講演会・見学会、**P-6**、鳥取大学鳥取キャンパス、鳥取市、1月28日(2017).
- ④ H. Kamei, S. Takano, G. Yoshii, T. Kojima, and Y. Fujiwara: “Controllable energy transfer between Tm³⁺ and Yb³⁺ ions in Tm,Yb-codoped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition,” 26th Annual Meeting of MRS-J, International Symposium A-3 “Advanced Functional Oxide Materials,” **A3-O20-005**, Yokohama Port Opening Plaza, Yokohama, Japan, December 20-22 (2016).
- ⑤ H. Kamei, S. Takano, G. Yoshii, T. Kojima, A. Koizumi, and Y. Fujiwara: “Controllable energy transfer between Tm³⁺ and Yb³⁺ ions in Tm,Yb-codoped ZnO grown by sputtering-assisted MOCVD,” 35th Electronic Materials Symposium, **Th1-11**、ラフォーレ琵琶湖、滋賀県守山市、7月6-8日(2016).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

① ホームページ：
<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse6/>

② 受賞：

・中島徳仁: "新規波長変換材料を目指した Tm,Yb 共添加 ZnO における Tm³⁺-Yb³⁺イオン間相互エネルギー輸送制御"、日本材料学会平成29年度第4回半導体エレクトロニクス部門委員会第1回講演会・見学会 学生優秀講演賞(2018年2月7日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者
藤原 康文 (FUJIWARA, Yasufumi)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10181421

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし

(4) 研究協力者
なし