

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 1 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～ 2012

課題番号：22560024

研究課題名（和文） 光熱変換技術を用いた結晶粒界などで光散乱の多い半導体薄膜の光吸収スペクトル測定

研究課題名（英文） Optical absorption spectra of semiconductor films measured by a photothermal technique with eliminating a scattering light

研究代表者

碓 哲雄 (IKARI TETSUO)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：70113214

研究成果の概要（和文）：この研究では、高感度 PPTS 法（光熱変換分光法）を用いて、光励起キャリアの発熱緩和過程を調べるという実験手段を用いて、大きな結晶粒界や組成変動をもつ薄膜半導体光デバイス材料の光吸収スペクトルを測定する実験手法を開発し、量子井戸薄膜など種々の試料について実験を実施し、その有用性を確認した。

研究成果の概要（英文）：Optical absorption spectra of highly non-uniform samples were successfully observed by using our developed piezoelectric photothermal spectroscopy in terms of non-radiative transitions of photo excited carriers. The results showed that the present method provided an important knowledge for discussing the electronic structures of nano-structured semiconductor materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：光熱変換スペクトル・半導体薄膜材料・光散乱

1. 研究開始当初の背景

太陽電池や発光素子などに用いられる半導体光電子デバイス材料の中で、広い波長領域にわたっての光応答が期待されているのが GaInN や ZnO 系薄膜である。しかしながら現在の薄膜製造技術では良質の結晶を得ることが難しいため結晶粒界等での光散乱の影響が排除できず、デバイスの高効率化に不可欠な光学吸収スペクトルを測定することが難しい。特に、GaInN は、窒素元素が化学結合に及ぼす影響が複雑で、GaN 組成で

は良質の薄膜が得られても In を添加することで大きく結晶性が変化し、局所的な組成変動や結晶粒界面が発生する。

この様な不均質試料で吸収スペクトルを得ようとするならば、まず粒界での光散乱を考慮しなければならず、その上、薄膜では光が殆ど透過してしまうため、汎用の測定方法では光吸収スペクトルの測定が困難であった。そこで光熱変換分光(PPTS)法を用いて、散乱光が大きい不均質半導体薄膜試料の吸収スペクトルを測定する必要性が出てきた。

2. 研究の目的

半導体中でキャリア再結合の中で特に注目したものは、これまで直接測定が出来なかった無発光再結合 (non-radiative recombination) による電子遷移である。半導体に光を入射した場合、電子の緩和によって熱が発生する。一つは、励起状態から伝導帯底に緩和されるものであり、もう一方は、濃度勾配によって拡散した電子の、バンド間或いは再結合中心を介した再結合によるものである。この時発生した熱を変調した熱波に変換して圧電素子 PZT で検出するのが PPTS 法であり、これまでの継続した研究によって測定感度が飛躍的に改良できたため、半導体薄膜内部や界面の光物性測定に応用できるようになった。

そこで、従来は測定が困難であった結晶粒界や組成変動が大きい薄膜試料に対して PPTS 実験手法を摘要し、高感度で光吸収スペクトルを測定する。そして、結晶組成やその均一性が電子帯構造に及ぼす影響を解明する。これによって、ナノ構造材料一般に適用できる新しい光学的評価技術を確立する。

3. 研究の方法

広い範囲にわたる結晶性のばらつきを持つ薄膜試料の光学的性質を明らかにするために、GaInN 薄膜について、高感度 PPTS 法 (光熱変換分光法) を用いて測定を行い、結晶組成の乱れが引き起こす電子帯構造の変化について議論する。続いて種々の薄膜などナノ構造について同様の測定および議論を行い、PPTS を用いた実験手法が、結晶内での光散乱が無視できない試料の光吸収スペクトルを得る事の出来る極めて優れた測定法であることを立証する。

まず、新しい成長技術を用いて準備した GaInN 薄膜試料について PPTS 測定を室温以下の温度範囲で行う。PPTS 測定については、禁制帯幅の温度依存性を調べる事で、GaInN 結晶の電子帯構造に及ぼす In および N 元素の化学結合状態の影響を調べる。PPTS 実験の実施と並行して表面光起電力 (SPV) 測定実験を行う。結晶界面では Shottky 障壁が存在し、光照射でキャリアが励起されれば電場によって新たな起電力を生じる。一方の PPTS は光励起キャリアの表面あるいは界面準位との無発光再結合によるものであり、両者を比較することで、電場によってドリフトしたキャリアの蓄積による光起電力と区別し、粒界における電子遷移のメカニズムを明らかにする。

ロッドやワイアのナノ構造材料は薄膜とは異なり、界面を形成する体積が試料体積の更に大きな部分を占めるようになるため、特に積分球などを使わずに散乱光を除去できる PPTS 法の利点を活かす事が出来る。測定結果から、ナノ構造において量子効果がどの様に実験結果に反映されているのかを検討し、電子状態を決める。この結果を活用してナノロッド、ナノワイアの太陽電池への有用性について知見を得る。

GaAlAs 等の化合物半導体を用いた量子井戸太陽電池や、カルコパイライト型太陽電池は複雑な構造をしており、均質の半導体試料とは異なった物性を示す事が期待されるため、これらに対しても PPTS 実験手法の有用性を確かめる。そして、それらの研究成果を、理論的解釈 (モデル計算) を含めてまとめ、新しい概念に基づく測定技術の有用性を国際会議や国際的学術論文への投稿を通じて公表する。

4. 研究成果

本研究では、試料中に grain boundary などが存在することにより光散乱の影響が大きく、透過測定など通常の光学的測定技術ではその吸収係数スペクトルを得ることが出来ない試料に対し、PPTS 方が極めて有用な実験手段であることを明らかにした。これらの成果は多くの国際的学術論文として公表すると共に、欧州材料学会シンポジウム (E-MRS)、米国真空学会シンポジウム (AVS) などの国際会議においてほとんどを Oral で、また一部を Poster で発表し、諸外国の研究者の注目を引くことが出来た。以下のその具体例を示す。

(1) 積層型太陽電池や光ファイバー用発光素子として期待される GaAsN、GaInN や GaInNAs の組成を持つ化合物半導体薄膜は試料組成の制御が依然として十分でなく、これまで物性を深く議論することが出来なかった。また、極めて微量の窒素導入によって電子帯構造が大きく変化するため、従来の合金理論に基づく化合物半導体の理解の範疇を超えたその物性評価が急務であったが、これまでの一般的光学的実験手法ではその解明が出来なかった。そこで、PPTS 測定実験によって得られた吸収スペクトルを、量子力学的理論モデルに従った数値解析を行って調べ、禁制帯幅や励起子遷移準位を決定する事が出来た。

また特に GaAlN の試料については、スペク

トル形状だけでなく、PPT 信号強度の温度依存性を測定し、キャリアの速度方程式を解くことにより、窒素原子が不純物として働き、その不純物準位の活性化エネルギーや濃度、キャリアの捕獲面積などを求めることが出来た。この実験によって N 原子が導入される事による電子帯構造の変化と同時に、不純物準位としての窒素原子の機能を明確し、PPTS を、これらを区別することの出来る有効な実験手法として確立した。

(2)ダイヤモンド様炭素 (diamond like carbon : DLC) は、二種類の化学結合状態が複雑に混じっているが、化学的安定性、高い硬度、低摩擦性等の性質を有しているため、特に次世代の太陽電池材料として期待されている。この DLC は、ダイヤモンド構造 (sp^3 結合) とグラファイト構造 (sp^2 結合) を含むアモルファス結晶であり、その結合比によってバンドギャップが変化する特性を有する。

しかしながら、太陽電池材料としての物性評価がほとんど行われていない。なかでも、膜中の sp^3 比 $[=sp^3/(sp^2+sp^3)]$ による光学的特性に関する報告は極めて少なく、未だ十分な知見が得られておらず、 sp^3 比と光学的特性、太陽電池特性との関連付けが、DLC を太陽電池として製品化するためには不可欠であった。

この実験では、 sp^3 比の違いによる禁制帯幅の変化を測定する事を第一の目的とした。この試料は、異なる化学結合を持った異種の結晶層が複雑にからみ合っている存在している為、その結晶粒界における光の散乱が大きく、通常に光学的実験手法では、禁制帯を測定することが出来なかったが、我々は PPTS 手法を用いて実験を行い、化学結合状態 (sp^3 比など) が及ぼす禁制帯幅への影響を評価することが出来た。この事は、PPTS 手法の有意性を示しており、今回の実験プロジェクトによってそれが証明できた。

(3)シリコン太陽電池よりも低コストで、色や形状の自由度が高くフレキシブルな色素増感太陽電池(DSC)が注目されているが、変換効率の向上と耐久性の改善が重要課題となっている。TiO₂ 多孔質電極作製時に添加するポリエチレングリコール(PEG)分子量を増加させることで変換効率が増加する事が分かっているが、光吸収後の非発光再結合過程を検出可能な PPTS 法を用いて、TiO₂ 多孔質薄膜の粉末混合比と PEG 分子量変化による光学特性を調べることでその理由を解明した。

アナターゼ割合増加に伴って禁制帯幅が増加する傾向を見だし、試料の表面積増加

に伴う表面の酸素空孔に起因した信号も測定した。そして、多孔質化による表面積の増加が色素の吸着割合の増加に繋がっており、これが PEG 分子量の増加による DSC の変換効率向上をもたらしているものと結論づけた。この様に、複雑な化学的構造を持った半導体試料の光学吸収スペクトルを、PPTS 法を用いることによって始めて精度良く測定することが可能となり、粒界による散乱の大きい試料に対する PPTS 実験手法の有効性を確認出来た。

(4)太陽電池材料として実用化が進むカルコパイライト型化合物半導体 Cu(In,Ga)Se₂(以下、CIGS)は、光吸収係数がシリコンより二桁大きく低コストであるばかりでなく、Ga 組成比 ($=Ga/(Ga+In)$) を変化させることで禁制帯を約 1.04–1.68eV の範囲で制御出来る。そのため、高 Ga 比領域での良質な CIGS 薄膜の作製が課題となっていた。本研究では、Ga 比を変化させて作製した CIGS 薄膜に PR 法と PPTS 法、そして、PL 法を適用し、得られた結果から CIGS 薄膜のバンド構造について Ga 組成依存性の観点から解明した。

このカルコパイライト型薄膜太陽電池材料は薄膜の深さ方向に組成分布があり、その不均一性に伴うバンドギャップの変化が却って光電変換効率を上げる要因になっている。この試料については、透明トランスデューサーを用いる方法を新たに導入し、吸収スペクトルを得ることが出来た。そして試料内の深さ方向へのバンドダイアグラムの変化を始めて明らかにする事が出来た。この事は、PPTS 実験手法の有効性を明確に示すものであり、従来は、X 線構造解析などの原子組成から予想するしかなかった電子帯構造の変化を、光学的測定データから直接的に行う事が出来るようになった。

(5)高効率な太陽電池実現のための量子井戸太陽電池は、光吸収層に量子井戸を挿入することで、飛躍的な変換効率の向上が期待されている。しかしながら、従来型セルと比較して十分な特性改善が得られておらず、実証実験が不足しているのが現状である。

我々は PPT 法を InGaAs/GaAsP 歪補償量子井戸太陽電池薄膜に摘要し、量子化されたサブバンド間遷移に付随する励起子ピークの温度低下に伴う信号強度変化について議論した。更に、量子井戸挿入による優位性について詳しく調べるために、積層や温度変化についても測定した。

更に、キャリアの井戸からの熱的放出、井

戸内の非発光再結合、そしてトンネルによるキャリアの輸送などを、速度方程式を用いた理論曲線と比べることで解明できることを始めて公表した。また、量子井戸太陽電池の効率についての定量的議論が、光学的測定結果を基に実施できることを示し、効率改善のための具体的な方策を指摘することが出来た。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件) 全て査読有り

(1)T. Mori, Y. Motono, W. Ding, A. Fukuyama, T. Yamaguchi and T. Ikari

Study of bandgap energies of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by a sequential evaporation method using piezoelectric photothermal spectroscopy Japanese Journal of Applied Physics 51, pp. 07GA07-1-4 (2012). 10.1143/JJAP.51.07GA07

(2)K. Kashima, A. Fukuyama, Y. Nakano, M. Inagaki, H. Suzuki, M. Yamaguchi, and T. Ikari

Nitrogen related deep levels in GaAsN films investigated by a temperature dependence of piezoelectric photothermal signal Materials Science Forum 725, pp. 93-96 (2012). 10.4028/www.scientific.net/MSF.725.93

(3)A. Fukuyama, Y. Nakano, T. Aihara, H. Fujii, M. Sugiyama, Y. Nakano and T. Ikari

Non-radiative carrier recombination mechanism in the InGaAs/GaAsP strain-balanced quantum well solar cells with different number of stacks by using a piezoelectric photothermal method AIP Conference Proceedings 1477, pp. 185-188 (2012).

(4)A. Fukuyama, D. Ishibashi, Y. Sato, K. Sakai, H. Suzuki, K. Nishioka and T. Ikari

Investigation of the photovoltaic performance of the polycrystalline silicon p-n junction by a photothermal measurement Journal of Non-Crystalline Solids 358, pp. 2206-2208 (2012). 10.1016/j.noncrysol.2011.11.016

(5)W. Ding, Y. Nakano, R. Yamamoto, K. Sakai, H. Nakazawa, A. Fukuyama, and T. Ikari

Temperature dependence of the optical gap of diamond-like carbon films investigated by a piezoelectric photothermal spectroscopy Energy Procedia 10, pp. 66-70 (2011). 10.1016/j.egypro.2011.10.154

(6)K. Kashima, A. Fukuyama, K. Sakai, H. Yokoyama, M. Kondow, and T. Ikari

Determination of exciton binding energy of GaInNAs quantum well structures by

piezoelectric photothermal spectroscopy compared with photoreflectance measurements Japanese Journal of Applied Physics, 50, pp. 06GH09-1-4 (2011). 10.1143/JJAP.50.06GH09

(7)A. Suzuki, A. Fukuyama, T. Ikari, Ji-Hyun Paek, and M. Yamaguchi

Effect of silicon doping on the photoluminescence and photoreflectance spectra of catalyst-free molecular beam epitaxy-vapor liquid solid grown GaAs nanowires on (111) Si substrate Japanese Journal of Applied Physics 50, pp. 06GH08-1-4 (2011). 10.1143/JJAP.50.06GH08

(8)K. Sakai, Y. Hirashita, T. Aihara, A. Fukuyama, T. Ikari, K. Kukita, and S. Furukawa

Effect of the molecular weight of a polyethylene glycol on the photoluminescence spectra of porous TiO₂ films for dye-sensitized solar cells Thin Solid Films 519, pp. 5760-5762 (2011). 10.1016/j.tsf.2010.12.205

(9)T. Mori, Y. Motono, W. Ding, A. Fukuyama, T. Yamaguchi, and T. Ikari

The study of bandgap energies of Cu(In, Ga)Se₂ thin films grown by a sequential evaporation method using a photothermal spectroscopy Proc. Ultrasonic Electronics Symposium, vol. 32, pp. 61-62 (2011).

(10)H. Tamura, A. Fukuyama, K. Sakai, and T. Ikari

Detection of Thermal Energy Loss of the photoexcited Carriers in Polycrystalline Silicon p-n Junction Interface Region by a Piezoelectric Photothermal Study Proc. Ultrasonic Electronics Symposium, vol. 31, pp. 31-32 (2010).

[学会発表] (計 24 件)

(1)T. Aihara and T. Ikari (7名中7番目)

Non-radiative carrier recombination in InGaAs/GaAsP strain-balanced superlattice solar cell American Vacuum Society 59th Int. Symposium & Exhibition (AVS 59th), Oct. 28 - Nov. 2, 2012, Tampa, USA

(2)T. Ikari and A. Fukuyama (7名中1番目)

Piezoelectric photothermal spectra and carrier nonradiative recombination in InGaAs/GaAsP superlattice structured solar cells American Vacuum Society 59th Int. Symposium & Exhibition (AVS 59th), Oct. 28 - Nov. 2, 2012, Tampa, USA

(3)A. Suzuki and T. Ikari (4名中4番目)

The effect of substrate on the GaN on Si substrate by photorefectance and photoluminescence
Int. Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2012), Oct. 14 - 19, 2012, Sapporo, Japan

(4)W. Ding and T. Ikari (6名中6番目)
Photoluminescence and photorefectance spectra of C60 and Si co-doped GaAs layers
Int. Conf. on Diamond and Carbon Materials (ICDCM2012 or Diamond2012), Sept. 2 - 6, 2012, Granada, Spain

(5)A. Suzuki and T. Ikari (5名中5番目)
Effect of Be doping on the optical properties of catalyst free MBE-VLS grown GaAs nanowires on Si (111) substrate
Int. Conf. on Superlattices, Nanostructures, and Nanodevices (icsnn 2012), July 22-27, 2012, Dresden, Germany

(6)T. Ikari and D. Fournier (5名中1番目)
Effect of grain boundaries on the thermal and electron diffusivity of multi-crystalline silicon investigated by a photothermal microscopy
The European Materials Research Society Spring Meeting 2012 (E-MRS 2012)
May 14-18, 2012, Strasbourg, France

(7)W. Ding and T. Ikari (7名中7番目)
Photoluminescence and piezoelectric photothermal spectra of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by a sequential evaporation method
The European Materials Research Society Spring Meeting 2012 (E-MRS 2012), May 14-18, 2012, Strasbourg, France

(8)A. Fukuyama and T. Ikari (7名中7番目)
Effect of N composition on temperature dependence of band gap energies of GaAsN thin films grown by Chemical Beam Epitaxy
The European Materials Research Society Spring Meeting 2012 (E-MRS 2012), May 14-18, 2012, Strasbourg, France

(9)Y. Nakano and T. Ikari (7名中7番目)
Non-radiative carrier recombination mechanism in the InGaAs/GaAsP strain-balanced quantum well solar cells with different number of stacks by using a piezoelectric photothermal method
8th International Conf. on Concentrating Photovoltaic Systems (CPV-8), April 16-18, 2012, Toledo, Spain

(10)S. Yamamoto and T. Ikari (7名中7番目)
Effects of growth method on localized state of nitrogen atoms in GaAsN thin films
21th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), November 28 - December 2, 2011, Fukuoka, Japan

(11)K. Kashima and T. Ikari (9名中9番目)
Nitrogen related deep levels in GaAsN films investigated by a temperature variation of piezoelectric photothermal signal amplitude
14th International Conference on Defects - Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (DRIP14), Sept. 25 - 29, 2011, Miyazaki, Japan

(12)Wen Ding, and T. Ikari (6名中6番目)
Temperature dependence of the optical gap of diamond-like carbon films by piezoelectric photothermal and photoluminescence spectroscopies
22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides (Diamond 2011), Sept. 4 - 8, 2011, Garmisch-Partenkirchen, Germany

(13)A. Fukuyama and T. Ikari (8名中8番目)
Investigation of the photovoltaic performance of the polycrystalline silicon p-n junction by a photothermal measurement
24th International Conference on Amorphous and Nano-Crystalline Semiconductors (ICANS24), August 21-26, 2011, Nara, Japan

(14)A. Suzuki and T. Ikari (6名中6番目)
Photoluminescence and photorefectance spectra of silicon related impurity levels in catalyst free MBE-VLS grown GaAs nanowires on (111) Si substrate
19th Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS15) joint with international conference on Electric Properties of Tow-Dimensional Electron Systems (EP2DS19/MSS15), July 25 - 29, 2011, Tallahassee, Florida, USA

(15)K. Sakai and T. Ikari (7名中7番目)
Photoluminescence studies of vacancy complex in p-type Li and Ni co-doped ZnO samples grown by a pulsed laser deposition
The European Materials Research Society Spring Meeting 2011 (E-MRS 2011), May 9 - 13, 2011, Nice, France

(16)W. Ding and T. Ikari (8名中7番目)
Temperature dependence of the optical gap of diamond-like carbon films by using a piezoelectric photothermal spectroscopy
The European Materials Research Society Spring Meeting 2011 (E-MRS 2011), May 9 - 13, 2011, Nice, France

(17)K. Kashima and T. Ikari (9名中9番目)

Investigation of deep trap centers by a temperature variation of the signal amplitude in the piezoelectric photothermal spectra
The European Materials Research Society Spring Meeting 2011 (E-MRS 2011), May 9 - 13, 2011, Nice, France

(18)A. Suzuki and T. Ikari (6名中6番目)
Photoluminescence and photoreflectance studies of a silicon related impurity levels in catalyst free MBE-VLS grown GaAs nanowires on (111) Si substrate
The European Materials Research Society Spring Meeting 2011 (E-MRS 2011), May 9 - 13, 2011, Nice, France

(19)S. Yamamoto and T. Ikari (8名中8番目)
Effect of N composition on temperature dependence of band gap energies of GaAsN thin films grown by Chemical Beam Epitaxy
The European Materials Research Society Spring Meeting 2011 (E-MRS 2011), May 9 - 13, 2011, Nice, France

(20)T. Mori and T. Ikari (7名中7番目)
Photoluminescence and piezoelectric photothermal spectra of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by a sequential evaporation method
The European Materials Research Society Spring Meeting 2011 (E-MRS 2011), May 9 - 13, 2011, Nice, France

(21)K. Sakai and T. Ikari (4名中3番目)
Low-temperature photoluminescence of phosphorous-doped ZnO nanowires synthesized by nanoparticle-assisted pulsed-laser deposition
Premier Technical Conference of IEEE Region 10 (TENCON 2010), November 21 - 24, 2010, Fukuoka, Japan

(22)K. Sakai and T. Ikari (6名中5番目)
Effect of the molecular weight of a polyethylene glycol on the photoluminescence spectra of porous TiO₂ films for dye-sensitized solar cells
The European Materials Research Society Spring Meeting 2010 (E-MRS 2010), June 7 - 11, 2010, Strasbourg, France

(23)T. Ikari and M. Kondow (5名中1番目)
Effect of rapid thermal annealing on well width dependences of exciton binding energy in GaInNAs/GaAs single quantum wells
The European Materials Research Society Spring Meeting 2010 (E-MRS 2010), June 7-11, 2010, Strasbourg, France

(24)A. Fukuyama and T. Ikari (6名中2番目)
Determination of the band gap and its exciton binding energy of 100nm thick GaInNAs films by

using a piezoelectric photo-thermal and a photo-reflectance spectroscopy
The European Materials Research Society Spring Meeting 2010 (E-MRS 2010), June 7 - 11, 2010, Strasbourg, France

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.cc.miyazaki-u.ac.jp/mdeee03/ikari/IK_main01.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

碓 哲雄 (IKARI TETSUO)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：70113214