

一般セッション(口頭講演) | 13 半導体：13.2 探索的材料物性・基礎物性

■ 2023年9月22日(金) 9:00 ~ 11:30 | 会場 B202 (市民会館)

■ [22a-B202-1~9] 13.2 探索的材料物性・基礎物性

寺井 慶和(九工大)、大石 佑治(阪大)

9:00 ~ 9:15

[22a-B202-1] 垂直ブリッジマン法で成長した2インチ Mg_2Si 結晶の評価○鶴殿 治彦¹、梅原 翼¹、木村 侑生¹、坂根 駿也¹ (1.茨城大)

9:15 ~ 9:30

[22a-B202-2] 4探針プローブ法を用いた Mg_2Si バルク基板のキャリア密度評価○尾嶋 海人¹、植松 達哉¹、坂根 駿也¹、鶴殿 治彦¹ (1.茨城大)

9:30 ~ 9:45

[22a-B202-3] Mg_2Si 短波長赤外線センサーのための反射防止膜の設計と作製○(D)チョウ ケンイ¹、植田 香菜¹、今泉 尚己²、名村 今日子¹、鶴殿 治彦²、鈴木 基史¹ (1.京大院工、2.茨城大院)

◆ 奨励賞エントリー

9:45 ~ 10:00

[22a-B202-4] 短波長赤外イメージセンサに向けた Mg_2Si -PDの微細加工と特性評価○今泉 尚己¹、坂根 駿也¹、鶴殿 治彦¹ (1.茨城大)

10:00 ~ 10:15

[22a-B202-5] 量産 Mg_2Si イメージセンサー向けの結晶開発とデバイス開発○小松 直佳¹、清水 悦朗¹ (1.京セラ)

◆ 奨励賞エントリー

10:30 ~ 10:45

[22a-B202-6] デバイスシミュレーションによる $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ ヘテロ接合フォトダイオードの構造パラメータの最適化○(M1)浅野 圭祐¹、勝俣 裕¹ (1.明大理工)

10:45 ~ 11:00

[22a-B202-7] p型 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜を用いたフォトダイオードの作製と特性評価○(M2)肥田 雄斗¹、勝俣 裕¹ (1.明大理工)

◆ 奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[22a-B202-8] 熱光発電に向けた Mg_2Si フォトダイオードの電流電圧特性の評価○宮後 大介¹、坂根 駿也¹、鶴殿 治彦¹ (1.茨城大院)

11:15 ~ 11:30

[22a-B202-9] 超高圧SPS装置の開発とそれで合成した Mg_2Si 熱電材料の評価○森 嘉久¹、中井 謙吾¹、山崎 大輔²、芳野 極² (1.岡理大院理、2.岡大惑物研)

垂直ブリッジマン法で成長した2インチ Mg_2Si 結晶の評価

Characterization of 2-inch Mg_2Si bulk crystals grown by VB method

茨城大 [○]鶴殿治彦*, 梅原翼, 木村侑生, 坂根駿也,

Ibaraki Univ. [○]H. Udono*, T. Umehara, Y. Kimura, and S. Sakane

* E-mail: udono@vc.ibaraki.ac.jp

【はじめに】我々は、短波長赤外受光センサの民生での普及を目指して、安価かつ低毒性の Mg_2Si 基板上に簡易な熱拡散で pn 接合フォトダイオード(PD)を開発する研究を進めている^[1,2]。最近、BN コート pBN 坩堝を利用することで坩堝と結晶の固着を回避し、小傾角粒界を含まない高品質な単結晶が成長できること^[3]、更には Ar ガス雰囲気、大気圧下の開管系の垂直温度勾配凝固(VGF)法によって直径 2 インチの Mg_2Si 結晶を成長できることを報告した^[4]。しかし、VGF 法で成長した結晶は内部に多数のクラックを生じており成長条件の改善が必要であった^[4]。今回、垂直ブリッジマン(VB)法によって結晶を成長し、成長時の引き下げ速度や冷却条件を実験的に適正化することでクラックの少ない直径 2 インチの Mg_2Si 結晶を得たので報告する。

【実験方法】成長は 3 ゾーンの抵抗加熱型電気炉を備えた垂直ブリッジマン装置を使用した。BN コートした直径 2 インチの pBN 坩堝に純度 3N の Mg と 5N の Si を化学量論比($\text{Mg}:\text{Si}=2:1$)で仕込み、融点 1085°C 以上で原料を熔融した。その後、下降速度 3-10mm/h で坩堝を融点以下に降下して結晶を成長した。成長結晶の結晶性は高分解能 X 線回折装置によってロッキングカーブ測定を行い評価した。

【結果と考察】今回の VB 成長において下降速度を 3mm/h とし、成長後の冷却条件を改善することで、既報の VGF 成長の結果^[4]と比べてクラックの発生を大幅に抑制することができた。図 1 に成長後の 2 インチ結晶を半分切断後、スライスして鏡面研磨した Mg_2Si ウエハの写真を示す。ウエハの右下部分はクラックの発生によって欠けているが、ウエハ半分には顕著なクラックや結晶粒は見られず全体が鏡面になっている。本ウエハを X 線ロッキングカーブ測定で評価したところ 220 回折ピークにおける FWHM は 30.6"と良好な結晶性を示すことがわかった。

Mg_2Si のクラックの発生は線膨張係数が比較的大きい事により、結晶の大型化に伴って冷却時に大きな熱応力が加わりやすいことが原因と考えている。これは、シミュレーションと実験によって改善できることがわかっている^[5,6]。

【謝辞】本研究の一部は、科学研究費補助金(23H01440)、JST A-STEP(JPMJTR21RB, JPMJTR22R3)の支援を受けて行なった。

【参考文献】[1] H.Udono et al., J.Phys.Chem.Sol.,**74**(2013)311. [2] 鶴殿: 応用物理 **88**(2019)797. [3] R. Masubuchi et al., J. Cryst. Growth., 571(2021)116258. [4] T. Umehara, JJAP-CP, 10(2023)011002. [5] X. Liu et al., submitted to ICCGE-20. [6] H. Udono et al., submitted to ICCGE-20.

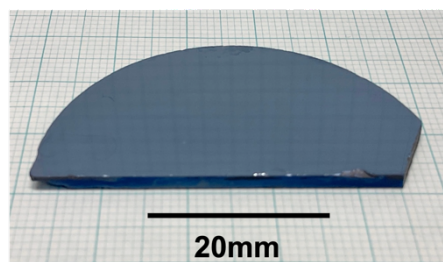


Fig. 1. A half cut 2-inch Mg_2Si wafer.

4 探針プローブ法を用いた Mg₂Si バルク基板のキャリア密度評価

Evaluation of carrier density in Mg₂Si bulk substrate by 4-point probe method

茨城大学, °尾嶋海人, 植松達哉, 坂根駿也, 鵜殿治彦*

Ibaraki Univ., °K. Ojima, T. Uematsu, S. Sakane and H. Udonο*

* E-mail: udono@vc.ibaraki.ac.jp

【はじめに】我々は、短波長赤外受光素子の民生利用での普及を目的として安価かつ低毒性の Mg₂Si に注目し、Mg₂Si 基板上への pn 接合フォトダイオード(PD)の開発を進めている^[1-3]。前回、n 型 Mg₂Si 基板に熱拡散したドナー性不純物の Al の拡散深さを 4 探針プローブ法^[4]によって評価できることを報告した^[5]。今後、拡散深さや基板厚さなどの構造をモデル化して数値解析することで測定した抵抗値から拡散領域の不純物濃度分布を評価できる可能性があるが、その前にバルク結晶における不純物濃度と抵抗率の関係を広い範囲にわたって明らかにする必要がある。今回、4 探針プローブ法によって各種キャリア密度のバルク基板結晶の抵抗率を測定した結果、広いキャリア密度の範囲で 4 探針プローブ法によって求めた抵抗率からキャリア密度を評価できることがわかったので報告する。

【実験方法】垂直ブリッジマン(VB)法あるいは垂直温度勾配凝固(VGF)法により成長した Mg₂Si バルク単結晶から大きさ 3mm 角以上、厚さ 0.5mm 以上のバルク基板結晶を切り出し、表面研磨を行なった後、探針間隔 S が 0.1mm の 4 探針プローブを用いて抵抗 R を測定し、 $\rho = 2\pi S \times R$ を用いて抵抗率 ρ を算出した。なお、測定試料サイズから補正係数は 1 とした。また同じ基板試料について van der Pauw 法による Hall 効果測定によって抵抗率とキャリア密度 n を求め比較した。

【結果と考察】4 探針プローブ法により評価した抵抗値、抵抗率測定結果を van der Pauw 法による Hall 効果測定と比較した結果を Table 1 に示す。4 探針プローブ法による抵抗率は van der Pauw 法の抵抗率と比較して 10-20%の誤差となっていた。この結果から 4 探針プローブ法により、ある程度の精度で抵抗率とキャリア密度を比較的広い範囲に渡って評価できることがわかった。

Table 1 Comparisons of resistivity measured by 4-point probe and van der Pauw method.

sample	4-point probe		van der Pauw / Hall		
	R (Ω)	ρ (Ω cm)	ρ (Ω cm)	ρ Err (%)	n (cm ⁻³)
#1	156	9.80	8.91	+10.0	1.4E15
#2	23.7	1.49	1.87	-20.3	9.6E15
#3	0.110	6.91E-3	6.25E-3	+10.6	3.8E18

【謝辞】本研究の一部は、科学研究費補助金(23H01440)、JST A-STEP (JPMJTR21RB, JPMJTR22R3) の支援を受けた。

【参考文献】 [1] H.Udonο et al., J.Phys.Chem. Sol.,**74**(2013)311. [2] 鵜殿: 応用物理 **88**(2019)797. [3] H.Udonο et al., Jpn. J.Appl. Phys., 54 (2015) 07 JB06. [4] D.K.Schroder, “Semiconductor material and device characterization” 3rd., IEEE Press, 2006. [5] 尾嶋他,2022 年春季応用物理学会 16a-PB05-4.

Mg₂Si 短波長赤外線センサーのための反射防止膜の設計と作製

Study on Design of the Anti-Reflection Coating for the Mg₂Si

Short Wavelength Infrared Sensor

京大院工¹ 茨城大院² ○(D)Xuanwei Zhang¹, 植田 香菜¹, 今泉 尚己², 名村 今日子¹,
鵜殿 治彦², 鈴木 基史^{*1}

Kyoto Univ.¹, Ibaraki Univ.², ○Xuanwei Zhang¹, Kana Ueda¹, Naoki Imaizumi², Kyoko Namura¹,
Haruhiko Udonon², Motofumi Suzuki^{*1},

*E-mail: m-snki@me.kyoto-u.ac.jp

短波長赤外 (SWIR) 光に対しては、可視光で見分けることが困難な物質の変化や差が現れることがあり、その特性を利用した SWIR センサーは食品、医療、製造業など様々な分野への応用が期待されている。中でも、Mg₂Si ($E_g=0.6$ eV) は安価で環境に優しい半導体材料として SWIR の受光素子として注目されている[1]。これまでに Mg₂Si の pn 接合を用いたダイオードが試作され、波長 1.6 μm に受光感度のピークがあることが報告されているが[2]、感度を更に高めるための反射防止膜の検討はなされていない。

本研究では Mg₂Si のバルク結晶の屈折率を測定し、Mg₂Si に最適な反射防止膜を設計・作製する。両面鏡面研磨した Mg₂Si の単結晶試料の透過率と反射率を FT-IR により測定した。試料は 550 μm 以上の厚さを持つため、試料内部での干渉を無視した多重反射による反射率と透過率の連立方程式を解いて複屈折率 n, k を求めた (図 1)。その結果、 $n \sim 3.6$ で、 k は小さいことが分かった。単層反射防止膜に求められる屈折率は、 $n \sim \sqrt{n_s}$ であるため、Y₂O₃ ($n \sim 1.89$)、ZnO ($n \sim 1.92$)、Ta₂O₅ ($n \sim 2.08$) を単層反射防止膜材料として検討することにした。図 2 は反応性 RF マグネトロンスパッタリングにより 190 nm の厚さの Ta₂O₅ を Mg₂Si 上に成膜した際の反射率スペクトルである。Ta₂O₅ 薄膜によって Mg₂Si の反射率が大幅に低減し、波長 1.7 μm 近傍では最低 1% 程度であった。他の材料の検討などの詳細は、発表の際に説明する予定である。

[1] H. Udonon et al. 2015 Jpn. J. Appl. Phys. **54** 07JB06. [2] H. Udonon et al. 2013 J. Phys. Chem. Solids. **74** 311-314.

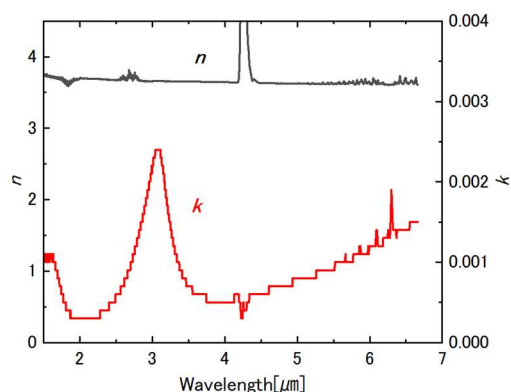


Fig.1. Complex refractive index of Mg₂Si single crystal.

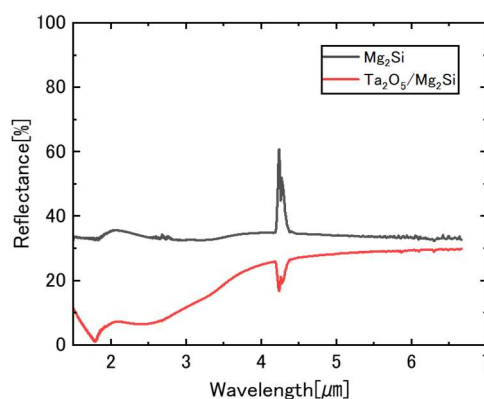


Fig.2. Reflectance spectrum of Mg₂Si and Ta₂O₅/Mg₂Si.

短波長赤外イメージセンサに向けた Mg_2Si -PD の微細加工と特性評価

Microfabrication and characterization of Mg_2Si -PDs on Mg_2Si substrate for SWIR image sensor

茨城大, °今泉尚己, 坂根駿也, 鵜殿治彦*

Ibaraki Univ., °N. Imaizumi, S. Sakane, H. Udono

*E-mail: udono@vc.ibaraki.ac.jp

【はじめに】

我々は安価で汎用普及可能な短波長赤外線域 (波長 $0.9\text{--}2.5\mu\text{m}$) の受光素子の開発に向けて、マグネシウムシリサイド基板を利用した Mg_2Si -pn 接合フォトダイオード(PD)の開発を進め^[1,2]、単素子で高い受光感度を得ていることに成功している^[3]。今後、 Mg_2Si を受光層にもつ短波長赤外イメージセンサへと応用を進めるためには、受光領域を微細化し、PD アレイ構造を作製する必要がある。今回、その製造プロセスの基礎的検討として拡散領域が $50\text{--}100\mu\text{m}$ 角の Mg_2Si -pn 接合 PD を Mg_2Si 基板上に作製し、その電気的特性を評価したので報告する。

【実験方法】

n 型 Mg_2Si 基板は垂直ブリッジマン法によって成長した結晶から切り出して準備した。n 側オーミック電極は Al を熱拡散して形成した^[1,2]。基板表面にプラズマ CVD 装置(PD-220NL, サムコ)によって SiO_2 を成膜した後、フォトリソグラフィによって、 $50\text{--}100\mu\text{m}$ 角のパターニングを行い、Ag を蒸着して熱拡散を行うことで、 $50\text{--}100\mu\text{m}$ 角の領域で pn 接合を形成した。その後、リフトオフプロセスにより、p 層上に Au/Ni 電極を形成した。

【実験結果と考察】

Fig.1 に $50\mu\text{m}$ 角の領域に Ag を熱拡散して作製した試料の光学顕微鏡写真を示す。幅 $200\mu\text{m}$ の Au 電極の中央に $50\mu\text{m}$ 角の pn 接合領域が Mg_2Si 基板上に形成できていることが確認できる。これら pn 接合ダイオードの電気的特性について電極サイズの異なる試料で拡散条件や微細加工プロセス条件を変えて評価した。その結果、既報の単一素子と同様に明瞭な整流性が得られた^[1-3]。さらに詳しい結果については、当日報告する。

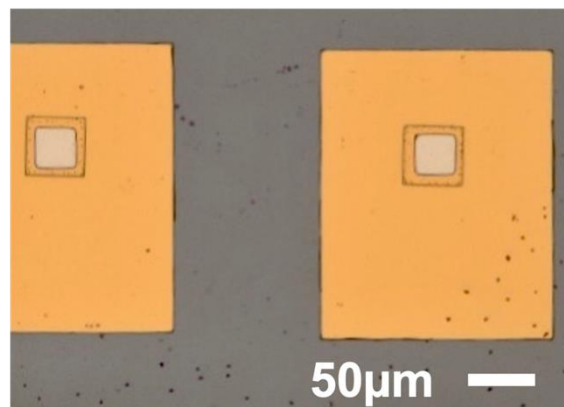


Fig. 1. Microphotograph of Mg_2Si pn-junction PDs with $50\mu\text{m}$ square junction area.

【謝辞】本研究の一部は、科学研究費補助金(23H01440)、JST A-STEP (JPMJTR21RB, JPMJTR22R3)、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業(JPMXP1223NM0031)の支援を受けた。本研究の遂行にあたり、物質・材料研究機構の津谷大樹氏及び吉田美沙氏にはご指導をいただきました。心から感謝いたします。

【参考文献】 [1] H. Udono et al., J. Phys. Chem. Sol., 74(2013)311. [2] 鵜殿、応用物理 88(2019)797. [3] 鵜殿、レーザー研究 50(2022)570. [4] 市川他 2021 年秋季応用物理学会 11p-N304-2.

量産 Mg_2Si イメージセンサー向けの結晶開発とデバイス開発

R&D of Bulk Crystals and Devices for Mass Production Mg_2Si Image Sensors

京セラ ○小松 直佳, 清水 悦朗

Kyocera Corp. ○Naoyoshi Komatsu, Etsuro Shimizu

E-mail: naoyoshi.komatsu.fj@kyocera.jp

【背景・目的】次世代型の近赤外イメージセンサーは、従来の InGaAs 製品が有する SDGs やコストの課題を解決したものでなければいけないという要求がある。これら課題の解決のため、我々は環境調和性が高く原材料も安価である Mg_2Si を基材としたイメージセンサーの開発を行っている。本講演では特に結晶開発とデバイス開発について報告する。

【結晶】製法は高周波誘導加熱方式のブリッジマン法を採用した。炉内を Ar 置換し、断熱材で囲まれた内径 25、50mm 黒鉛るつぼ(原料 Mg , Si)を加熱した。炉内圧力は炉内温度に依らず 0.1MPa とし、るつぼ内の融液中の最低の温度が 1089°C になってから成長を開始した。現在、結晶サイズは 2 インチであり、自社のデバイス開発用に使用している(図 1)。開発初期の結晶品質は、反射 XRT で観察すると小傾角粒界がウェハ全体に発生していた。現在は 2 インチ内で小傾角粒界の無い領域は 12mm^2 程度である(図 2)。

【デバイス】構造は図 3 に示すような表面入射型 PIN 構造フォトダイオードアレイ(ライン状)とした。n 型が Mg_2Si 基板であり、受光部幅を $100\mu\text{m}$ とした。表裏面の p^+ , n^+ 型はそれぞれ Ag , Al の熱拡散により作製した[1]。フォトダイオードの評価においては受光感度と暗電流が特に重要であるが、受光感度($@1200\text{nm}$, 300K)は画素縮小前と同程度を維持しており、更なる微細化でも感度を維持することが期待される。暗電流は、 $0.02\text{A}/\text{cm}^2@-1\text{V}$, 300K であった。暗電流の低減については、基板の巨視的な欠陥低減が課題と考えている。さらに、今後の微細化により巨視的な欠陥の無い領域に画素を作製できるので、暗電流の低減が期待される。

【結果】結晶サイズは量産の最低レベルの大きさである。デバイス特性は結晶品質改善と微細化により実用レベルへの向上が期待される。

【謝辞】本研究開発の遂行に当たり茨城大学鵜殿教授には特にデバイス評価について終始適切なご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

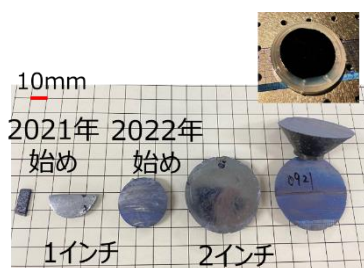
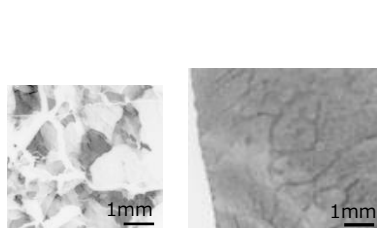


図 1. 大口径化



(a) 改善前 (b) 改善後
図 2. Mg_2Si ウエハの反射 XRT 像

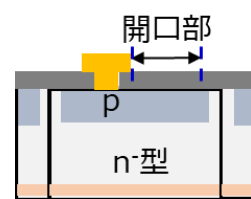


図 3 ダイオードアレイの基本構造

【参考文献】 [1] 鵜殿治彦、応用物理 第 88 巻 第 12 号 (2019) 797.

デバイスシミュレーションによる Si/Mg₂Si ヘテロ接合 フォトダイオードの構造パラメータの最適化

Optimization of Structural Parameters of Si/Mg₂Si Heterojunction Photodiodes Using Device Simulation

明大理工 °浅野 圭祐, 勝俣 裕

Meiji Univ., °Keisuke Asano, Hiroshi Katsumata

E-mail: ce231003@meiji.ac.jp

【はじめに】

Mg₂Si は 0.6-0.8eV のバンドギャップをもつ間接遷移半導体であり、短波赤外 (SWIR) 領域の赤外受光素子として期待されている。これまでにデバイスシミュレーションによって、n-Si/p-Mg₂Si ヘテロ接合フォトダイオードの外部量子効率 (External Quantum Efficiency: EQE) や受光感度の p-Mg₂Si 厚さ依存性に関する評価結果が報告されており、波長 500-600 nm において約 88.98% の EQE が得られている[1]。本研究ではシミュレーションソフト AFORS-HET Ver. 2.5 を用いて、Si および Mg₂Si の電気伝導型が EQE に与える影響およびそれらの光照射面依存性を評価した。

【実験方法】

まず p-Si および n-Mg₂Si の膜厚・ドーピング濃度を各々 500 μm・6.3×10¹⁷ cm⁻³ および 0.5 μm・1×10¹⁷ cm⁻³ とした。次に n-Si および p-Mg₂Si の膜厚・ドーピング濃度を各々 500 μm・6.3×10¹⁷ cm⁻³ および 0.5 μm・1×10¹⁷ cm⁻³ とした。両条件において波長 500-2000 nm 出力 0.002 W/cm² の単一波長の光を照射し、得られる短絡電流から受光素子としての EQE を求めた。次に両条件において片方の層のドーピング濃度を 1×10¹⁷ cm⁻³ に固定し、他方を 1×10¹⁵ - 1×10¹⁹ cm⁻³ と変化させて波長 1500 nm の光を照射し、EQE のキャリア濃度依存性を調査した。光照射面は Mg₂Si 面あるいは Si 面の 2 通りとした。

【結果と考察】

Fig. 1(a)および(b)に各々 p-Si/n-Mg₂Si および n-Si/p-Mg₂Si ヘテロ接合の光照射面を Si 面または Mg₂Si 面とした場合の EQE の波長依存性を示す。Fig. 1(a)より p-Si 面に光を照射した場合は、波長 1000 nm で最大の EQE の 25.9% が示された。n-Mg₂Si 面に光を照射した場合は、どの波長帯でも 0.4% 未満の低い EQE が得られた。一方 Fig. 1(b)では Fig. 1(a)と比較して、光照射面によらず EQE の増大が見られた。EQE の最大値は、n-Si 面から波長 1200 nm の光を照射した場合の 92.5% となった。また Fig. 1(a)では、波長 1000 nm を超えると EQE が急激に減少しているが、Fig. 2(b)では 1000-1600 nm の波長帯においても EQE が 70% 以上に保たれている。以上の結果より、SWIR 領域においてより高い EQE を得るためには、光照射面は Si 面が適しており、n-Si/p-Mg₂Si ヘテロ接合が顕著に優れた構造であることが示された。

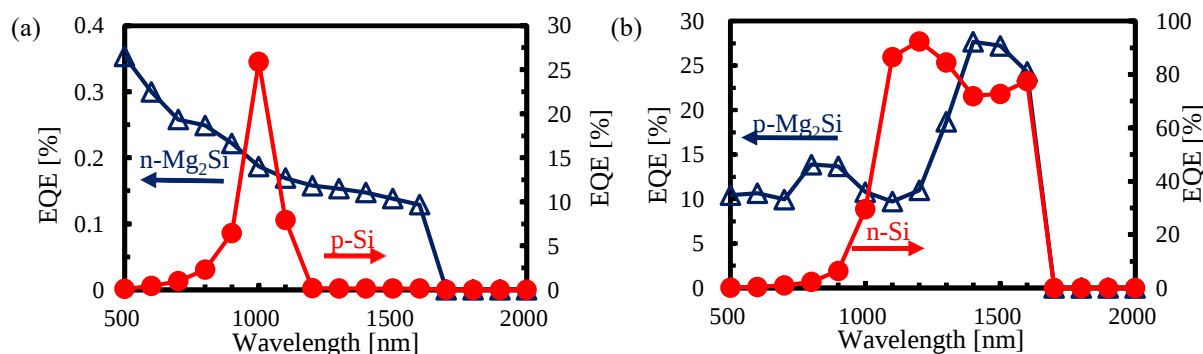


Fig. 1 Wavelength dependence of EQE of two types of heterojunctions: p-Si/n-Mg₂Si heterojunctions (a) and n-Si/p-Mg₂Si heterojunctions (b), with different incident light surfaces, entering from either Si side or Mg₂Si side.

[1] Hong Yu et al., Sensors, **21**, 5559 (2021).

p 型 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜を用いたフォトダイオードの作製と特性評価

Fabrication of Photodiodes Using p-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ Thin Films and Their Characterizations

明大理工, °(M2)肥田 雄斗, 勝俣 裕

Meiji Univ., Yuto Hida, Hiroshi Katsumata

E-mail: ce221064@meiji.ac.jp

【はじめに】

IoT 社会の発展に伴い需要が増している赤外線センサーには主に、InGaAs, Ge, PbS などの毒性・希少性のある元素を含む材料が使用されている[1]。代替材料として無毒で資源が豊富な Mg や Si を使用した Mg_2SiSn は、組成比を変えることによってバンドギャップを 0.3-0.7 eV(4.13-1.77 μm)まで制御することができるため、近赤外-中赤外のセンサーとして期待される。先行研究からの課題として p 型 Mg_2SiSn 薄膜の正孔密度が 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} 台と高いことが挙げられる[2]。高正孔密度の原因として格子間酸素と Mg 空孔が考えられる。これらを低減するためにスパッタ条件の適正化を図り、p 型 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜を用いたフォトダイオードの作製と特性評価を行った。

【実験方法】

Mg_2Si ターゲット(3N, ϕ 3 inch)および Sn ターゲット(4N, ϕ 3 inch)に放電電源として各々 RF および DC 電源を接続して、2 元同時スパッタリング法により $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜を約 200-400 nm 成膜した。成膜後 Ar/H₂(3.0 vol%)雰囲気下で 200°C, 30 min + 350°C, 30 min の 2 ステップアニールを行い、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 三元固溶体薄膜を形成した。膜中酸素量を低減するために、スパッタリング時の Ar ガス流量を先行研究の 30 sccm から 60 sccm に増加した (Double Ar flow rate)。Mg 組成比を改善するため、成膜時の動作圧力を 1→3 Pa に上昇させた。n 型(100) Si 基板(3-5 $\Omega \cdot \text{cm}$)上に p 型 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜を成膜し、両面に楕型 Al 電極を蒸着して赤外受光素子を作製し、I-V 測定 (暗時および光照射時) を行った。

【結果考察】

Fig. 1 に異なる圧力で成膜した試料の I-V 測定の結果 (暗時) を示す。3 Pa の素子の整流比 R (Rectification ratio@ $\pm 1 \text{ V}$) は 1 Pa の整流比の約 2 倍を示した。この整流性の向上は、成膜時の動作圧力を 1 Pa から 3 Pa にすることで Mg/(Si+Sn)の組成比が Mg-poor から Mg-rich となり、正孔密度が 1Pa の試料の約 60%程度に低減できたことに起因すると考えられる。Fig. 2 に Fig. 1 に示した試料の暗時および薄膜側から白色 LED 光を照射した時の I-V 測定結果の原点付近の拡大図を示す。先行研究では光電流を観測することはできなかったが、本研究では 3Pa で成膜した、高い R を示した試料において、64 μA の光電流を得ることができた。しかし、赤外光 (1500 nm) 照射時には光電流を得ることはできなかった。

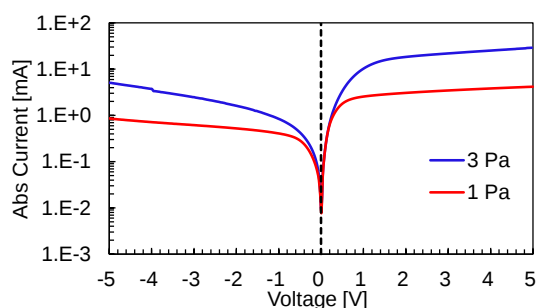


Fig. 1 Dark I-V curves for two samples formed at different pressures of 1 Pa and 3 Pa.

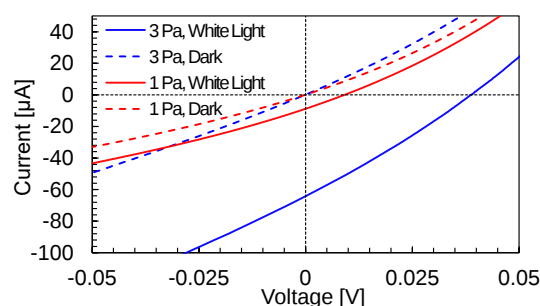


Fig. 2 Dark and light I-V characteristics for two samples formed at different pressures.

[1] Benjamin R. Conley et al., Appl. Phys. Lett., **105**, 221117 (2014).

[2] 上藤 健太, 明治大学大学院理工学研究科電気工学専攻, 2021 年度修士論文 (2022).

熱光発電に向けた Mg_2Si フォトダイオードの電流電圧特性の評価

Evaluation of I - V characteristics of Mg_2Si photodiodes for thermo-photovoltaic power generation

茨城大 ○宮後 大介, 坂根駿也, *鶴殿 治彦

Ibaraki Univ. ○Daisuke Miyago, Shunya Sakane, *Haruhiko Udonon

*E-mail: udonon@vc.ibaraki.ac.jp

【はじめに】熱光発電(TPV)とは、高温の物体から放出される熱輻射(熱エネルギー)を光電効果によって電気エネルギーに変換する発電方法である^[1,2]。発電原理は太陽電池と同じ光電効果であるが、熱源の温度(一般には $900^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$)が太陽よりも低いためにTPVセルの材料にはGe(0.67eV)やGaSb(0.72eV)、InGaAs(0.74eV)など、Si(1.1eV)よりも禁制帯幅の小さい半導体材料が用いられる。特に近年では、太陽光や風力、原子力発電などの余剰電力を熱として蓄熱し、必要な時に熱源から電気エネルギーを取り出せる TPV システムの研究が活発化しており^[1,2]、従来に比べて高温の熱源(2400°C)ではあるが変換効率が40%を超える InGaAs 系のタンデム型 TPV セルなども報告されている^[1]。

これまで我々は、地殻中資源が豊富な元素で構成される Mg_2Si (0.6eV)を用いた短波長赤外フォトダイオード(PD)の開発を進めてきた^[3,4]。今回、 Mg_2Si による TPV セル応用の可能性を検討するために、 Mg_2Si -PD の光照射時の電流電圧特性評価を行なったので報告する。

【実験方法】n 型 Mg_2Si 基板上に p 型不純物の Ag を熱拡散して pn 接合を形成し、その後 Au 電極を p 層上に形成して Mg_2Si -PD を作製した^[3,4]。電流電圧特性は、波長 1310nm と 1550nm のレーザダイオード(LD)を照射し、ソースメジャーユニット(Keithley 2401)を用いて測定した。

【結果と考察】 Mg_2Si -PD の電圧電流特性は、照射する LD の出力に応じて短絡電流密度および開放電圧の増加がみられた。図1に結果の一例を示す。波長 1310nm および 1550nm において、短絡電流密度はそれぞれ約 100 および約 $90\text{mA}/\text{cm}^2$ と比較的大きな電流密度が得られた。さらに入射光パワー依存性など詳細特性についての評価結果は当日報告する。

【謝辞】本研究の一部は、科学研究費補助金(23H01440)および JST A-STEP (JPMJTR21RB, JPMJTR22R3)の支援を受けて行なった。

【参考文献】

- [1] A. LaPotin et al., Nature (2022)604, 287. [2] M.M.A. Gamel et al, Materials, 14 (2021)4944.
[3] H. Udonon et al., J. Phys. Chem. Sol., 74(2013)311. [4] H. Udonon, Oyo-Buturi, 88 (2019)797.

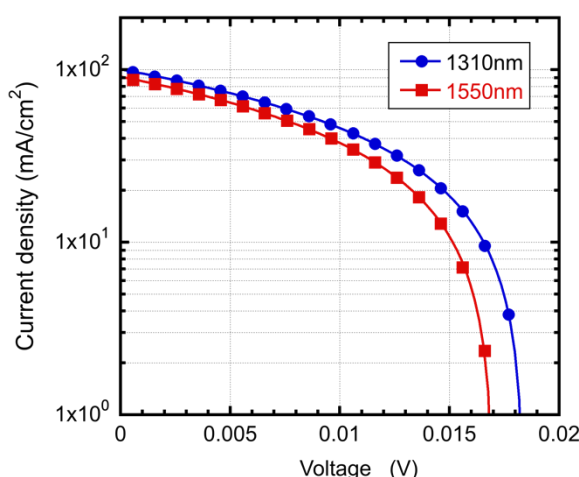


Fig 1 J-V output of Mg_2Si -PD under LD

超高圧 SPS 装置の開発とそれで合成した Mg_2Si 熱電材料の物性

Development of HP-SPS apparatus and physical properties of Mg_2Si thermoelectric materials synthesized by this apparatus

岡理大院理¹, 岡大惑物研² ○ 森 嘉久¹, 中井 謙吾¹, 山崎 大輔², 芳野 極²

Okayama Univ. of Sci.¹, Okayama Univ.²

○Yoshihisa Mori¹, Kengo Nakai¹, Daisuke Yamazaki², Takashi Yoshino²

E-mail: yoshihisa-mori@ous.ac.jp

SPS プロセスは、100 MPa 程度の機械的 1 軸圧力とパルス通電によって粉末を高温高压加工する方法であり、焼結や合成、接合、表面処理などをより短時間、より低温の条件で効率的に加工できるため、粉末冶金の分野を中心に積極的に活用されている。更に、新しい機能性材料の開発装置として、近年 SPS と 10 GPa 程度の高压を組み合わせた高压 SPS 装置の開発もされている。合成時に超高圧を印加することによって、粒成長や粒界制御、構造安定性、化学反応性などのさまざまなパラメータが調整できるため、ナノ材料や航空宇宙、軍事産業など様々な先端科学分野における機能性材料の開発装置として期待される。しかしながら 5 GPa 以上の超高圧状態を実現することは容易ではないため、実際には高压科学を専門とする研究室のみが超高圧 SPS 装置を所有していることになる。そこで我々は、現在流通している汎用 SPS 装置への組み込みが可能でその発生圧力が 5 GPa を超える高压セルの開発を行っている。本研究では、その装置の概要を説明するとともに、超高圧 SPS 装置で合成した Mg_2Si 熱電材料の評価結果も合わせて報告する。

SPS 装置に組み合わせた高压発生装置は、Fig.1 に示したように圧媒体でサポートされたピストンシリンダー装置で、径の異なる WC アンビルを積み重ねることでマッシュアップサポートを得ている。上段アンビルの先端径は 4.0 mmφ で、4.5 GPa 程度の強度がある。この高压セルに適応した断熱材 (ZrO_2) や圧力媒体 (MgO , pyrophyllite) のパーツを設計・製作し、組み上げた高压セル構成での耐荷重を確認したところ、8 ton の荷重 (先端圧は約 6.0 GPa) に対して使用できることを確認した。一方、試料部の温度測定については、高压セル内の動径方向に熱電対を複数箇所配置し、その温度測定からセル内の温度分布曲線を作成して試料部の温度を類推した (Fig.2)。この高压セルを SPS 装置 LABOX-300 (Sinter land co ltd.) に設置し、0.8, 1.2, 2.4 GPa の圧力下で Mg_2Si 熱電材料の高压 SPS 合成を実施した結果、Fig.3 に示すようなサイズ (0.7 mmφ×0.8 mm) の合成試料が回収できた。また、それら合成物に対して微小領域 XRD を行うことで、圧力による合成状態の変化が理解できた。

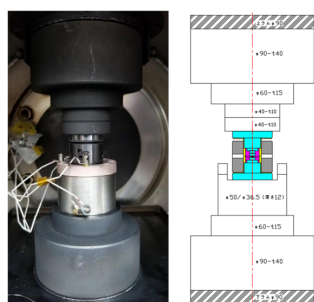


Fig 1. Photograph (Left) and Schematic image (Right) of high-pressure SPS equipment.

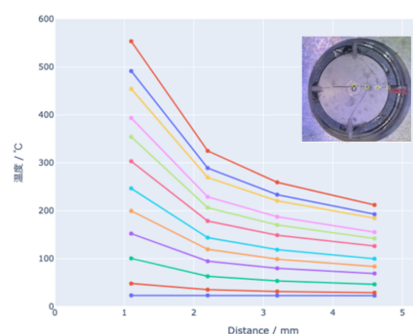


Fig 2. Temperature distribution curve in a high-pressure cell.

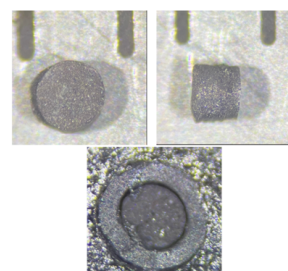


Fig 3. Photograph of a Mg_2Si compound synthesized by high-pressure-SPS.