

一般セッション(口頭講演) | 16 非晶質・微結晶：16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

■ 2023年9月23日(土) 9:00 ~ 11:45 | 会 A311 (熊本城ホール)

[23a-A311-1~10] 16.1 基礎物性・評価・プロセス・デバイス

岸 哲生(東工大)、徳田 誠(熊大)

9:00 ~ 9:15

[23a-A311-1] 光熱偏向分光法によるSb-Te薄膜のギャップ内準位評価

○後藤 民浩¹、澤田 航¹、飯田 碧¹ (1.群馬大理工)

9:15 ~ 9:30

[23a-A311-2] Sn-Se蒸着膜の光学的・電氣的性質

○(M2)飯田 碧¹、多胡 秀斗¹、後藤 民浩¹ (1.群馬大理工)

9:30 ~ 9:45

[23a-A311-3] アモルファスセレン薄膜の電氣的及び光学的特性に対する熱処理効果

○大嶋 悠太¹、林 浩司² (1.岐阜大院自然、2.岐阜大工)

◆ 奨励賞エントリー

9:45 ~ 10:00

[23a-A311-4] サーモリフレクタンス法を用いたGeSbTeの熱伝導率の膜厚依存性

○下田 雄太郎¹、中居 司¹、石本 康実¹、上遠野 一広¹、側瀬 聡文¹、鎌田 善己¹、高島 大三郎¹、大坊 忠臣¹ (1.キオクシア株式会社)

10:00 ~ 10:15

[23a-A311-5] Cr₂Ge₂Te₆におけるTHz電場誘起ナノスケール相変化

○金 唐逸¹、河路 瑞生¹、玉置 亮¹、草場 哲¹、王 吟麗²、双 逸³、須藤 祐司^{2,3}、片山 郁文¹、武田 淳¹ (1.横浜国大院理工、2.東北大工、3.東北大材料科学高等研究所)

10:30 ~ 10:45

[23a-A311-6] [講演奨励賞受賞記念講演] 結晶相の熱的リエントラント変化を利用した層状酸化物Sr_{2.5}Bi_{0.5}NiO₅の電気抵抗率の可逆スイッチング

○松本 倖汰¹、河底 秀幸^{1,2}、西堀 英治³、福村 知昭^{1,4} (1.東北大理、2.JST さきがけ、3.筑波大数理物質、4.東北大WPI-AIMR)

10:45 ~ 11:00

[23a-A311-7] Ag-Ge-Te系CBRAM におけるバイポーラ抵抗スイッチングの1次元モデル

○殷 ユウヒ¹、塚本 慶人¹、林 等¹、中岡 俊裕¹ (1.上智大)

11:00 ~ 11:15

[23a-A311-8] Cat-CVDで堆積した非晶質Si膜へのFLAにより形成した多結晶Si膜の低欠陥化

○王 崢¹、Huynh Tu Thi Cam¹、Ohdaira Keisuke¹ (1.北陸先端大)

11:15 ~ 11:30

[23a-A311-9] 直流パルスプラズマによるナノ粒子生成法について

○森永 智¹、依田 眞一¹、大隅 壮太²、徳田 誠² (1.京石ナノ研、2.熊大工)

11:30 ~ 11:45

[23a-A311-10] 熱酸化したZr系金属ガラスの深さ方向元素分析と表面反射率

○鷲 拓未¹、砂子 一輝¹、藤岡 巧¹、遠田 義晴¹、富樫 望² (1.弘前大院理工、2.Orbray)

光熱偏向分光法による Sb-Te 薄膜のギャップ内準位評価

In-gap level evaluation of Sb-Te films by photothermal deflection spectroscopy

群馬大院理工 ○後藤 民浩、澤田 航、飯田 碧

Graduate School of Science and Technology, Gunma University,

○Tamihito Gotoh, Wataru Sawata, Aoi Iida

E-mail: tgotoh@gunma-u.ac.jp

はじめに：Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜は、相変化メモリ材料として優れた特性をもつことから、幅広く研究が行われている。一方、欠陥や構造無秩序性に起因するギャップ内準位には未だ不明な点が残されている。我々はこれまでに光熱偏向分光法(PDS)を用い、ギャップ内準位の解明を目指し、研究を行ってきた[1]。Ge-Sb-Te 系材料のギャップ内準位を理解するためには、構成要素である Sb-Te のギャップ内準位の調査が不可欠である。そこで、Sb_{0.34}Te_{0.66} 薄膜のサブギャップ吸収を測定し、Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜との比較を試みる。

実験：真空蒸着法により Sb_{0.34}Te_{0.66} 薄膜、直流スパッタ法により Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜を作製した。これらの試料の光透過・反射率、PDS、電気抵抗を測定した。得られた結果をもとに膜厚、屈折率、光吸収係数、バンドギャップ、電気抵抗率を求めた。

結果：図に Sb_{0.34}Te_{0.66} 薄膜（青線）および Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜（赤線）の光吸収スペクトルを示す。基板として用いたサファイア基板（点線）によるバックグラウンドの影響をあわせて示している。Tauc プロットから求めたバンドギャップはそれぞれ 0.65 eV(Sb_{0.34}Te_{0.66})、0.71 eV (Ge₂Sb₂Te₅) であった。一方、Sb_{0.34}Te_{0.66} 薄膜には、1 eV よりも低エネルギー側に比較的大きなサブギャップ吸収が存在することがわかった。また、室温における Sb_{0.34}Te_{0.66} 薄膜の電気抵抗率は $3.2 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$ であった。

[1] T. Gotoh, Defect Absorption in Ge₂Sb₂Te₅ Phase-Change Films, Physica Status Solidi B 1900278 (2020).

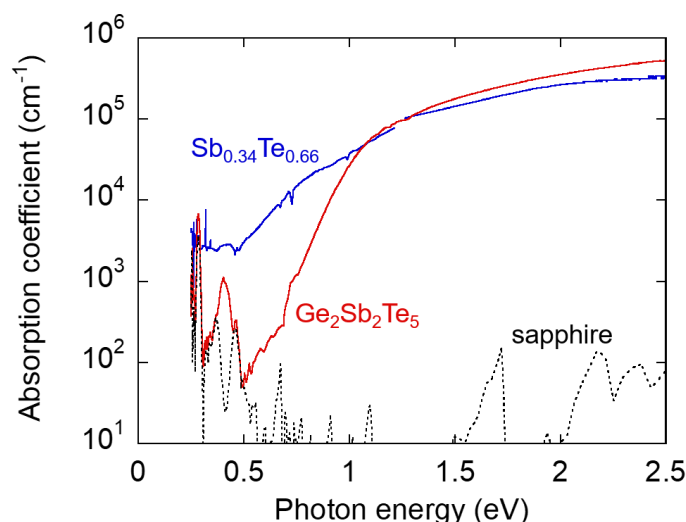


図 Sb_{0.34}Te_{0.66} および Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜の光吸収スペクトル

Sn-Se 蒸着膜の光学的・電気的性質

Optical and electrical properties of evaporated Sn-Se films

群馬大院理工 ◦飯田 碧, 多胡秀斗, 後藤 民浩

Graduate School of Science and Technology, Gunma University,

◦Aoi Iida, Shuto Tago, Tamihiro Gotoh

T221D006@gunma-u.ac.jp

はじめに：近年、不揮発性メモリの高密度化、高速動作化を実現できる相変化メモリが注目されている。相変化メモリを構成するメモリ素子やセレクトア素子には、Ge-Sb-Te 系や Ge-Si-As-Te 系などのカルコゲナイド材料が使われている。これらを二元系カルコゲナイド材料で代替できれば、より簡単に組成制御が可能になり、製造コストの低下や信頼性の向上につながると考えられる。このような背景から、我々は Sn-Se 系化合物に着目した。真空蒸着により Sn-Se 薄膜を作製し、熱処理による光学バンドギャップ、電気抵抗率、活性化エネルギーの変化を調べた。得られた結果を基に、応用可能性について検討する。

実験：真空蒸着法によりスライドガラスとサファイア基板上に Sn-Se 薄膜を作製した。蛍光 X 線測定より $\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ であることを確認した。この試料に対して 100, 150, 200, 250, 300 °Cの熱処理をおこなった。そして、光透過・反射率、電気抵抗の測定を行い、屈折率、膜厚、光学バンドギャップ、電気抵抗率を求めた。さらに、電気抵抗率の温度依存性を測定し、活性化エネルギーを調べた。

結果：図 1 に各温度で熱処理した試料の室温における電気抵抗率を示す。as-depo 膜の電気抵抗率は $2.13 \times 10^1 \Omega\text{m}$ であり、200 °Cまでの熱処理ではほとんど変化せず、250 °C以上の熱処理で大きく低下した。また、図 2 に示す電気抵抗率のアレニウスプロットにおいても 250 °C付近で電気抵抗率の急激な低下が観測された。また、加熱時の活性化エネルギーは 0.31 eV、冷却時は 0.12 eV と求められた。これらの変化の原因について検討する。

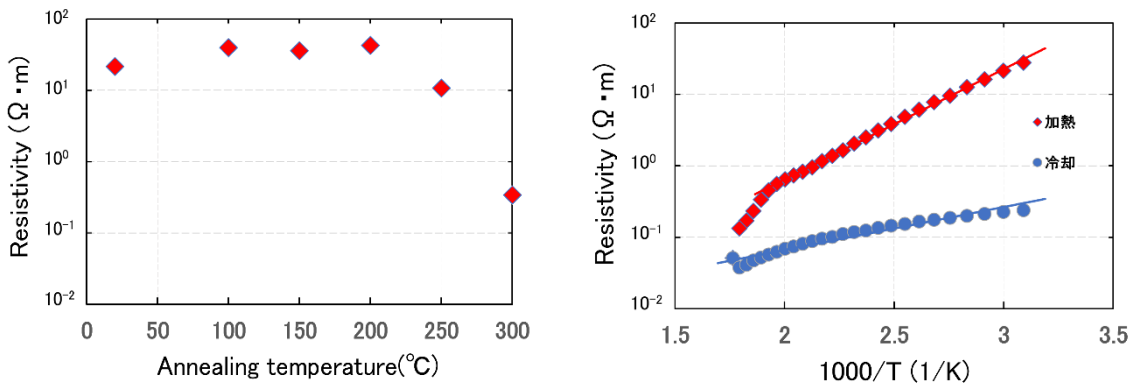


図 1 Sn-Se 薄膜の電気抵抗率の熱処理温度依存性 図 2 Sn-Se 薄膜の電気抵抗率のアレニウスプロット

アモルファスセレン薄膜の電氣的及び光学的特性に対する熱処理効果

Thermal Treatment Effects on Electrical and Optical Properties

of Amorphous Selenium Films

岐阜大院自然¹, 岐阜大工² ○(M2)大嶋 悠太¹, 林 浩司²

Gifu Univ. Grad. Sch.¹, Gifu Univ.², °Yuta Oshima¹, Koji Hayashi²

E-mail: hayashi.koji.d6@f.gifu-u.ac.jp

【はじめに】 カルコゲナイド系アモルファス半導体は、光照射により様々な光誘起現象を生じることが知られている。我々はこれまで光照射による導電率変化に対するメカニズムの解明を試み、光照射による導電率変化がダングリングボンドのような欠陥生成のみでは説明できない変化を示すことを報告してきた[1]。前回、アモルファスセレン(a-Se)薄膜において光照射による導電率変化の熱処理効果を調べ、結晶化に伴うと思われる導電率変化が見られる一方で光照射による導電率の低下が依然として観察されることを報告した[2]。今回は光照射による導電率と光学的特性変化を同時観測することで、熱処理による結晶化と導電率変化の関係を調べたので報告する。

【実験】 評価は Eagle XG ガラス基板上に真空蒸着法によって作製した a-Se 膜を用いた。電氣的特性の測定には平面ギャップセル型(ギャップ幅 0.1mm)の Au 電極を用いた。試料の膜厚はおよそ 180nm である。光照射光源として Xe ランプを用い、熱線吸収フィルタを通した光(光強度 38mW/cm²)を試料に照射し、その透過光を用いて CCD 付ファイバー分光器で透過スペクトルの測定をした。蒸着未処理状態から光照射による導電率と光学的特性変化の同時測定を行い、熱処理温度を変え 1 時間熱処理を行った後、繰り返し光照射による変化を測定した。

【結果及び検討】 Fig.1 に蒸着未処理膜と最終熱処理温度 80°Cで熱処理後の膜に対する透過スペクトルを示す。全ての膜状態に対し、光照射中のスペクトル変化は見られなかった。熱処理効果は 50°C以上の熱処理で光吸収端が温度とともに低エネルギー側へシフトし、65°C以上の熱処理ではそれ以上のシフトは観察されなくなった。前回報告したように導電率は全ての膜状態に対して光照射による低下が見られた。熱処理効果に対しては 50°C以上の熱処理で導電率の初期値は急激に増加し、60°C以上ではそれ以上の増加は観察されなかった。今回の結果から 50°C以上の熱処理で導電率が増加するのは結晶化によるものであることは確認できたと考えられる。詳細は当日報告する。

[1] 2020 年第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 8p-26-3

[2] 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-A301-8

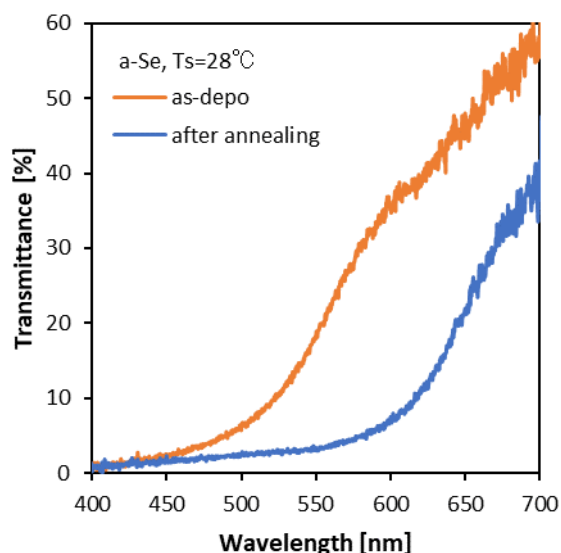


Fig.1. Transmission spectra of the selenium film as-deposited and after annealing at 80°C.

サーモリフレクタンス法を用いた GeSbTe の熱伝導率の膜厚依存性

Thickness dependence of thermal conductivity of GeSbTe using thermo-reflectance method

キオクシア ○下田 雄太郎, 中居 司, 石本 康実, 上遠野 一広, 側瀬 聡文, 鎌田 善己,
高島 大三郎, 大坊 忠臣

Kioxia Corporation, °Yutaro Shimoda, Tsukasa Nakai, Yasumi Ishimoto, Kazuhiro Katono,
Akifumi Gawase, Yoshiki Kamata, Daisaburo Takashima and Tadaomi Daibou

E-mail: yutaro1.shimoda@kioxia.com

PCM(Phase Change Memory)はジュール熱によって PCM 層の結晶状態を変化させることでデータを書き込む動作原理のメモリである。メモリセル部の放熱特性が消費エネルギーや動作速度を左右するため、PCM 層の熱伝導率を正確に把握することがメモリ動作設計上重要である。PCM 層には GeSbTe が広く用いられている。PCM 単位セル中の GeSbTe 膜厚は数 10nm であり、このような薄膜の熱伝導率を見積もることは困難であった。Aryana[1]らは、評価用試料 Ru/W/GeSbTe(5nm~40nm)/W/Si 基板全体の熱抵抗の GeSbTe 膜厚依存性を測定し、GeSbTe 膜厚に対する熱抵抗の傾きから、平均化された GeSbTe 膜の熱伝導率を算出した。しかしながらこの手法では、数 10nm 級 GeSbTe 薄膜の熱伝導率の膜厚依存性を求めることはできなかった。本研究では、キャップ層および下地層の影響を理論モデルに基づいて差し引くことで、数 10nm 領域における GeSbTe 薄膜の熱伝導率の膜厚依存性を抽出することを試みた。

Si 基板上に W(100nm)/GeSbTe(17,28,39nm)/W(100nm)をスパッタ成膜し、250℃熱処理により GeSbTe を結晶化させた熱伝導率評価用試料を作成した。ここで W の膜厚は、ポンプ光が観察材料である GeSbTe に直接照射されるのを防ぐために 100nm と厚くしている。サーモリフレクタンス法により熱伝導率評価用試料の温度履歴曲線を測定した。Fig.1 に W(100nm)/GeSbTe(17nm)/W(100nm)基板における温度履歴曲線を示す。試料裏面にパルス幅 0.5psec の加熱用ポンプ光を 1 回照射した時間を 0 秒とする。10nsec 後に試料は最大温度に達し、50nsec 後には 8 割程度に降温する挙動が得られた。温度履歴曲線をモデル Fitting することで、試料中を熱が伝わる時間(熱拡散時間)を見積もった。そして積層構造における熱拡散時間と熱伝導率の関係式[2] を用いて、W の熱伝導率と W/GeSbTe の界面熱抵抗を分離することにより、GeSbTe 単体の熱伝導率を見積もった。Fig.2 に GeSbTe 熱伝導率の膜厚依存性を示す。GeSbTe 膜厚の減少に伴って熱伝導率が減少する傾向を見出した。これは多結晶である GeSbTe が薄膜ほど小粒径化し、フォノンの粒界散乱頻度が増えたことで熱伝導が阻害されたためと考えられる。本研究で得られた GeSbTe(17,28,39nm)の熱伝導率はそれぞれ 0.65, 0.94, 1.06 W/(m・K)である。膜厚 248nm の GeSbTe 厚膜の報告値 1.58 W/(m・K)[3]に比べて小さい値となっており、薄膜化に伴って GeSbTe 熱伝導率が減少する傾向に一致している。

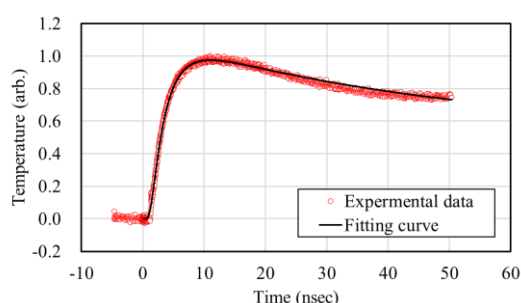


Fig.1 Thermo-reflectance signal in W(100nm)/GeSbTe(17nm)/W(100nm)/substrate

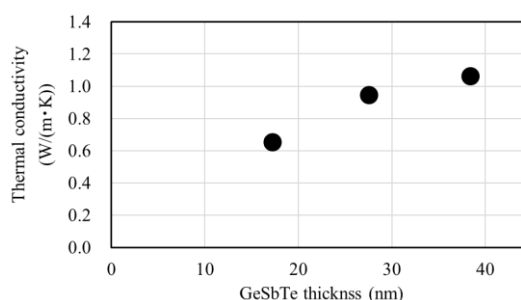


Fig.2 GeSbTe film thickness dependence of GeSbTe thermal conductivity.

- [1] K. Aryana, et al., Nature Communications, Vol.12, p.774(2021).
- [2] N. Taketoshi, et al., Rev. Sci. Instrum., 76, 094903(2005).
- [3] Ho-Ki Lyeo, et al., Appl. Phys. Lett., 89, 151904 (2006).

Cr₂Ge₂Te₆における THz 電場誘起ナノスケール相変化

Nanoscale phase change of Cr₂Ge₂Te₆ induced by THz near-fields

横浜国大院理工¹, 東北大工², 東北大材料科学高等研究所³ ○(D)キム ダンイル¹, (M2)河路 瑞

生¹, 玉置 亮¹, 草場 哲¹, 王 吟麗², 双 逸³, 須藤 祐司^{2,3}, 片山 郁文¹, 武田 淳¹

Yokohama Natl. Univ.¹, Tohoku Univ.^{2,3}, °Dangil Kim¹, Mizuki Kawaji¹, Ryo Tamaki¹, Satoshi

Kusaba¹, Yinli Wang², Yi Shuang³, Yuji Sutou^{2,3}, Ikufumi Katayama¹, Jun Takeda¹

E-mail: kim-dangil-rj@ynu.jp, jun@ynu.ac.jp

Cr₂Ge₂Te₆ (CrGT)は、電圧パルスにより非晶質⇄結晶の相変化が自在に制御でき、かつ高い結晶化温度、低い動作電圧などの優れた性質を持つことから、次世代メモリデバイスへの応用が期待されている[1]。しかしながら、電圧パルスによるジュール加熱や光による相変化では、ナノスケールで相変化過程の制御や回折限界を**超えた**高い密度で記録マークを形成することは困難である。そこで、我々は、フェムト秒レーザーにより発生させたテラヘルツ (THz) パルスと走査型トンネル顕微鏡 (STM) を組み合わせた THz-STM を活用し、トンネル接合部で生じる電場増強 THz 近接場を用いて、光の回折限界を超えたナノスケールでの記録マーク形成を実行した。

サンプルには HOPG 基板上にスパッタ法で成膜した CrGT (アモルファス相 ; 厚さ 100 nm) を用い、THz 電場を探索・サンプル間に 1 秒間 (1x10⁶ pulse) 照射し、STM 画像取得及びトンネル分光計測を行った。その過程を別位置で反復し、5 つのマークからなる Y 字を描画した。図 1 に連続的なマーク形成過程、そのラインプロファイル (黒線・黒矢印)、そしてマーク上での微分コンダクタンス (dI/dV) を示す。dI/dV が状態密度に比例することから、マーク上では負バイアスの状態密度が減少することを見出した[2]。結晶化に伴い価電子帯の最大値が減少したことが報告されており[3]、この結果から、THz 電場によりアモルファス相上にナノスケールで任意の位置に結晶マークを描画できることがわかる。

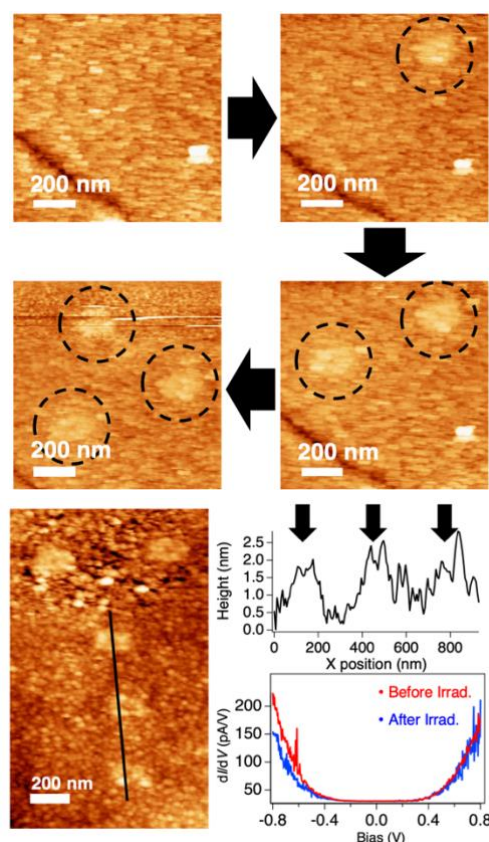


Figure 1. STM images of amorphous CrGT. Upper 4 images show the original surface and irradiation marks. According to the sequential irradiation of THz pulses, we can produce a Y-shaped array mark. The line profile of three marked area indicated by a black bar shows the THz-induced mound. The dI/dV spectrum before and after THz irradiation.

[1] S. Hatayama *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 2725 (2018).

[2] キム他、22p-A301-3、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022) .

[3] S. Hatayama *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, 43320 (2019).

結晶相の熱的リエントラント変化を利用した 層状酸化物 $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ の電気抵抗率の可逆スイッチング

Reversible switching of electrical resistivity via thermally reentrant crystalline phase
change in layered oxide $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$

東北大理¹, JST さきがけ², 筑波大数理物質³, 東北大 WPI-AIMR⁴

○松本倅汰¹, 河底秀幸^{1,2}, 西堀英治³, 福村知昭^{1,4}

Tohoku Univ.¹ JST PRESTO², Univ. Tsukuba³

○Kota Matsumoto¹, Hideyuki Kawasoko^{1,2}, Eiji Nishibori³, Tomoteru Fukumura¹

E-mail: kouta.matsumoto.p7@dc.tohoku.ac.jp

ストレージクラスメモリとして注目される相変化メモリでは、カルコゲナイド物質の結晶相やアモルファス相の熱的スイッチングによる電気抵抗率の変化が用いられる [1,2]。一方、遷移金属酸化物は、化学組成制御などにより電気抵抗率を大きく変調できる物質群としてさかんに研究されてきたが [3]、結晶相の熱的スイッチングで電気伝導性を変調した例はない。

最近、我々は、岩塩層 $(\text{Sr}_{1.5}\text{Bi}_{0.5})\text{O}_2$ とペロブスカイト層 SrNiO_3 からなる $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ のバルク多結晶において、大気中アニールで岩塩層の Sr/Bi 配列の秩序度が系統的に変化することを見出した (Fig. 1)。600 °C 以下の低温アニールでは秩序相 (Fig. 1a and b) から無秩序相 (Fig. 1c and d)へと変化し、700–900 °C の中温アニールでは、ダブルペロブスカイト構造の立方晶相

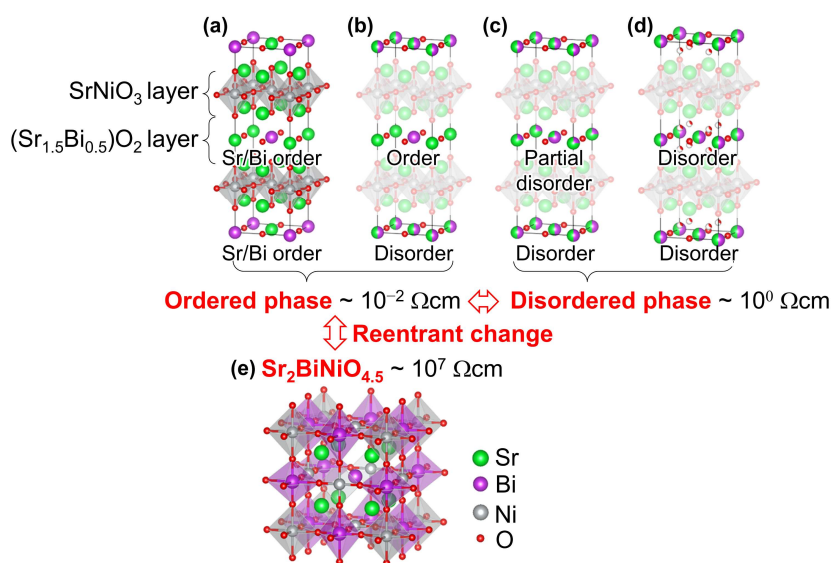


Fig. 1 Crystalline phases and corresponding electrical resistivity for $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$.

$\text{Sr}_2\text{BiNiO}_{4.5}$ (新物質) に変化し (Fig. 1e)、950 °C 以上の高温アニールでは、元の秩序相 (Fig. 1a and b)に戻るリエントラントな変化を見出した。そして、秩序相と無秩序相の $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ 間で室温の電気抵抗率は 10^2 倍となり、秩序相 $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_5$ と $\text{Sr}_2\text{BiNiO}_{4.5}$ 間で室温の電気抵抗率はさらに 10^9 倍に増加した。講演では、結晶相変化のサイクル特性についても報告する [4]。

[1] M. L. Gallo *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **53**, 213002 (2020).

[2] S. Mori *et al.*, Nat. Commun. **11**, 85 (2020).

[3] M. Imada *et al.*, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998). [4] K. Matsumoto *et al.*, submitted.

Ag-Ge-Te 系 CBRAM におけるバイポーラ抵抗スイッチングの 1 次元モデル

One dimensional model of bipolar resistive switching in Ag-Ge-Te based CBRAM

上智理工

○殷 熠霏, 塚本 慶人, 林 等, 中岡 俊裕

Sophia Univ.

○Yifei Yin, Keito Tsukamoto, Hitoshi Hayashi, Toshihiro Nakaoka

E-mail: y-yin-9b2@eagle.sophia.ac.jp

はじめに 導電性フィラメントの成長、切断により抵抗スイッチする CBRAM は次世代不揮発メモリのみならず、ニューロモルフィックコンピューティング、リザバーコンピューティングを担う素子として注目されている。我々は RF 波入力可能な Ag-Ge-Te 系 CBRAM を作成し、RF 波による CBRAM の特性変化を報告してきた。RF 波の周波数依存性はイオンダイナミクスの重要性を示唆している[1]。本研究では、Ag-Ge-Te 系 CBRAM の設計、解析を行うためのイオンダイナミクスを含む 1 次元計算モデルを構築し、バイポーラ抵抗スイッチングを再現したので報告する。

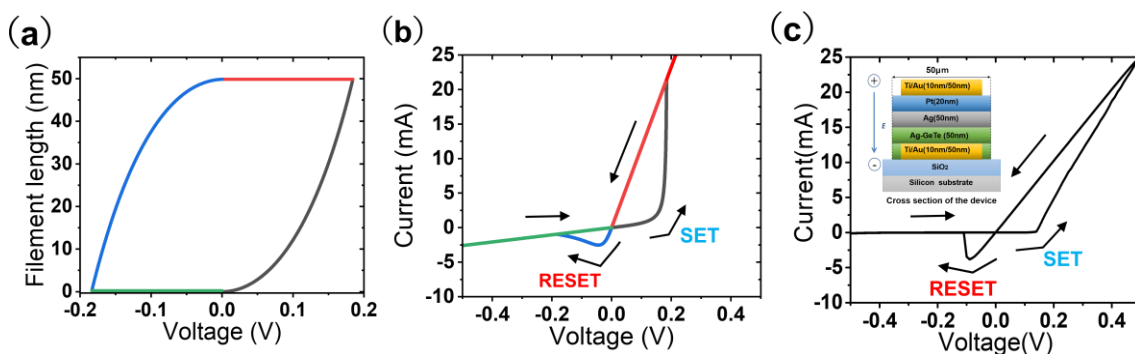


Fig.1. (a) Filament growth during bipolar resistive switching. (b) Simulated bipolar resistive switching for the Ag-GeTe CBRAM with a lateral size of $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ and a length of 100 nm with an Ag diffused conductive area of 50 nm. (c) Experimental bipolar resistive switching of an Ag-GeTe CBRAM with similar dimensions.

結果と考察 COMSOL Multiphysics の electrodeposition multiphysics module を使用し、有限要素法シミュレーションを実施した。Nernst-Planck 式および Butler-Volmer 式に基づく "Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck" module と電極の法線メッシュ速度及び局所電極電流密度を使って求める "Deformed Geometry" module を組み合わせて 1 次元のフィラメント成長をシミュレーションした。電流は電圧印加に伴い時間発展する Ag フィラメント[Fig. 1(a)]と母体 (GeTe) の直列回路の電子電流と電極のイオン電流の総和として求めた。振幅 0.5V 周期 1 sec の三角波の電圧印加による I-V を[Fig. 1(b)]に示す。典型的な素子における I-V[Fig. 1(c)]とほぼ同様の SET/RESET 電圧を持つバイポーラ抵抗スイッチングを再現した。講演では正弦波印加による抵抗スイッチングの変化も紹介する予定である。

参考文献 [1] Y. Yin, C. Uchida, K. Tsukamoto, K., H. Hayashi, and T. Nakaoka, Electron. Lett. 58, 804 (2022).

Cat-CVD で堆積した非晶質 Si 膜への FLA により 形成した多結晶 Si 膜の低欠陥化

Reduction of defects of polycrystalline Si films formed by FLA on Cat-CVD amorphous Si films formed by

北陸先端大 °(D3)Wang Zheng, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介

JAIST, °Zheng Wang, Huynh Thi Cam Tu, Keisuke Ohdaira

Email: s2120008@jaist.ac.jp

はじめに: 低コスト化と Si 原料の高い利用効率の観点から、薄膜結晶 Si 太陽電池が注目されている。最近我々は、テクスチャ構造を形成したガラス基板上に堆積した前駆体 n 型水素化非晶質 Si (n-a-Si:H)膜にフラッシュランプアニール(FLA)を行うことで形成した n-poly-Si 膜の太陽電池応用の可能性を調べるために、簡易裏面電極型 Si ヘテロ接合セルの作製を試み、太陽電池動作を確認した[1]。しかし、その発電性能は不十分であり、膜内のクラックや粒界の欠陥がキャリアの再結合を引き起こしていると予想される。FLA は短時間熱処理法のため、結晶化しても膜内の水素が脱離しない[2]。そこで、触媒化学気相堆積(Cat-CVD)装置を使用して、n-a-Si:H 前駆体の堆積条件を変化し、FLA を行った試料に電気炉により窒素(N_2)またフォーミングガス(N_2+H_2)雰囲気中で熱処理を行い、膜内や雰囲気中の水素を利用して、クラックや粒界の欠陥の修復効果を調査したので報告する。

実験方法: 基板には、19.8 mm 角の Corning Eagle ガラスを使用した。反応性エッチング(RIE)により、ガラス表面にテクスチャを形成した。Cat-CVD を用いて、基板温度 350 °C で、80 nm の窒化 Si (SiN_x)を堆積した後に、圧力 0.93 Pa、基板温度 450 °C で、膜厚 5 μm 、P 濃度 $\sim 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の n-a-Si:H を堆積した。その後、FLA により結晶化させ、450 °C で、 N_2 ガス、または N_2 希釈 H_2 濃度 1.99% の N_2+H_2 ガス雰囲気中で 45 min で熱処理した。太陽電池応用のため、p-a-Si:H/i-a-Si:H 積層パッシベーション膜を Cat-CVD により堆積した。少数キャリア寿命をマイクロ波光導電減衰法(μ -PCD)により評価した。

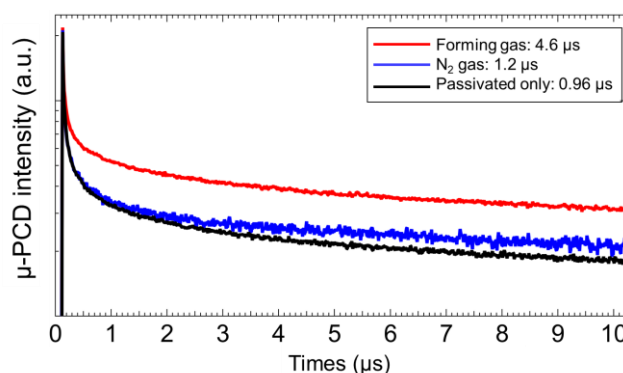


Fig. 1. μ -PCD decay curves for passivated n-poly-Si films.

結果: Fig. 1 に、熱処理なし (パッシベーション膜のみ)、 N_2 雰囲気、 N_2+H_2 雰囲気を行った n-poly-Si 膜の μ -PCD の減衰曲線を示す。熱処理なしの試料と比べると、 N_2+H_2 ガス雰囲気中に熱処理することにより、顕著なキャリア寿命の向上が確認された。これは、アニール中に膜中や雰囲気中の水素が n-poly-Si 膜内の粒界やクラックのダングリングボンドを終端したためと考えられる。この結果から、n-poly-Si 膜への熱処理は、太陽電池特性の向上に有用であると考えられる。長時間、高温度の熱処理は水素脱離が発生し、ダングリングボンドの増加が懸念されていることから[2]、適切な熱処理条件の選定により、さらなるキャリア寿命の向上が期待される。

謝辞: 本研究の一部は、JSPS 二国間交流事業 JPJSBP120193511 の助成を受けて行われた。

参考文献 :[1] Wang Zheng 他, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 22p-F408-3 (2022).

[2] K. Ohdaira *et al.*, Appl. Phys. Express. 2, 061201 (2009).

直流パルスプラズマによるナノ粒子生成法について

Nano particle production by DC pulse plasma generation method

京石ナノ研¹、熊大工²、[○]森永 智¹、(M1) 大隅 壮太²、徳田 誠²、依田 眞一¹

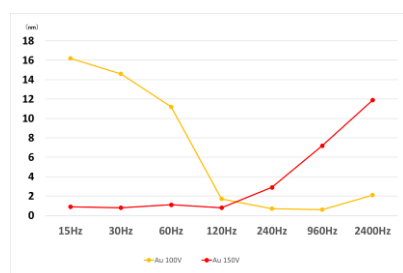
KYOSEKI SANGYO CO.,LTD¹、[○]Satoshi Morinaga¹、Kumamoto University²、Souta Osumi²、
Makoto Tokuda²、Shinichi Yoda²

E-mail: s_morinaga@kyosekisangyo.co.jp

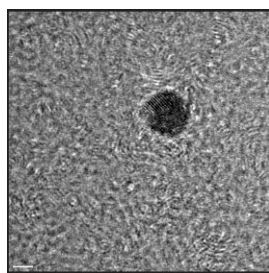
近年 10nm 以下の微細ナノ粒子を用いた量子ドットなどで実用化おりナノ粒子への需要が高まっている。ナノ粒子の生成は、ビルドダウン及びビルドアップ方式があるが微細ナノの生成では、後者が有利である。本稿では、ナノ粒子生成を直流電源でのパルスプラズマにより、1nm から 10nm 程度まで連続的に粒子径を変化させ生成する方法について述べる。この方法は、試料である 3φ 程度の電極を対向させ、この電極間に電圧を負荷して一定速度で電極を近づけることから、放電を発生させプラズマ状態を生成する。尚これらの一連のシステムは、液中（純水）で行い生成するため、ナノ粒子イオンコロイド溶液となる。

これまで、交流電源¹⁾を用いてパルスプラズマ生成によるナノ粒子を生成していたが、ナノ微細粒子の径は、5nm 程度に留まっていた。交流を直流に変えることから電圧の立ち上がり及び立ち下がり速度を急速とし、断熱状態に近い加熱及び冷却を達成して高温プラズマを発生させる。これによって急速冷却を通じて均一核生成を達成する事から 1nm 程度の微細ナノ粒子を得ることが可能となる。図 1 に電圧 100V 及び 150V を用いてパルス周波数を変化させる事から、1nm から 10nm 程度までのナノ粒子生成の結果を示す。尚、ナノ粒子サイズが 3nm 程度以上では、1nm から 2nm 程度の粒子が集合した凝集体であることが図 2 に示す電子顕微鏡透過写真から分かった。

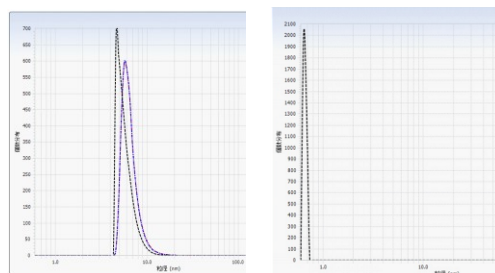
図 3 に示す様に交流電源と直流電源で生成したナノ粒子分布幅について比較し直流電源で生成した場合には粒度のバラツキが約 1/10 程度と極めて小さくなることが分かった。



(図 1) パルス周波数、
電圧と粒径の相関



(図 2) 電顕写真



(図 3) 交流を直流電源に変えた粒度分布

参考文献

Weijian Ma et al : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884220320939?via%3Dihub>

熱酸化した Zr 系金属ガラスの深さ方向元素分析と表面反射率

Elemental Depth Profile and Surface Reflectance of Thermally Oxidized Zr Bulk Metal Glass

弘前大院理工¹, Orbray² ◯鷲 拓未¹, 砂子一輝¹, 藤岡 巧¹, 遠田義晴¹, 富樫 望²

Hirosaki Univ.¹, Orbray²,

◯Takumi Sagi¹, Kazuki Sunako¹, Takumi Fujioka¹, Yoshiharu Enta¹, Nozomu Togashi²

E-mail: h22ms102@hirosaki-u.ac.jp

はじめに 金属ガラス(BMG)は、高強度、高耐食性、精密転写性などの優れた機械的特性を持つことから、精密部品や外装部材としての応用が期待されている。また Zr 系 BMG は、熱酸化により ZrO₂ 酸化膜が形成され、青色に発色し表面硬度も増す。本研究は、組成の異なる 2 種類の Zr 系 BMG 合金に対し、酸化温度を様々に変えた試料を準備し、深さ方向元素組成と発色に関する表面反射率について解析し、両者の関連性を明らかにした。

実験方法 試料は、Zr55 (Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅)および Vit105 (Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅)合金で、射出成形により作製し表面研磨後、300~400°C、30 分減圧酸素雰囲気中で熱処理した。脱脂洗浄後、オージェ電子分光(AES) 装置に導入、Ar⁺スパッタにより深さ組成分析した。得られた元素分布に基づきフレネルの式による可視光反射率を導出し、実際の発色と比較した。

実験結果 図 1 は、各試料の写真で、未酸化試料 (左) は銀色金属色であるが、酸化により黄金、紫、青へと変色している。高温ほど ZrO₂ 膜厚は厚いが、同じ温度では 340°C までは Vit105 が、それ以上では Zr55 のほうが厚い結果になった。ZrO₂ 膜とバルクとの 2 層構造による反射率を計算した結果、340°C までは試料の変色過程を再現できた。一方 360°C 以上では、ZrO₂ 膜厚が大きく増大しているにも関わらず、ほとんど青系色から変化しなかった。

深さ組成分析の結果から、酸化膜の組成において特徴的な振る舞いを示すことがわかった。図 2 は銅(Cu)の深さ分布である。340°C までは、Cu の出現深さと ZrO₂ 膜/バルク界面の位置はほぼ一致した。一方 360°C 以上では、ZrO₂ 膜の領域にも、Cu が出現した。そして、Cu が出現し始める深さは、ZrO₂ 膜厚に依らずほぼ変化しないことがわかった。このことが、360°C 以上では色の変化が僅かである理由と考えられる。

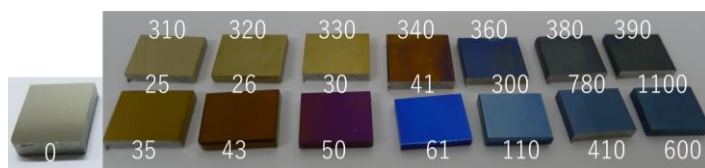


Fig. 1 Photographs of Zr55 (upper) and Vit105 (lower) samples as well as non-oxidized sample (left). The numbers at top, middle, and bottom show oxidation temperature (°C), oxide thickness (nm) for Zr55, and that for Vit105, respectively.

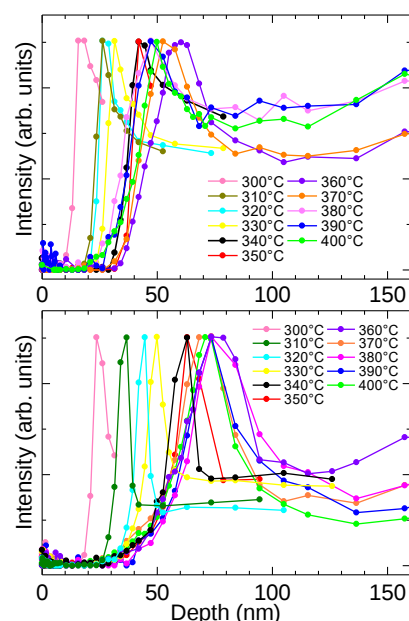


Fig. 2 Depth profiles of Cu in Zr55 (top) and Vit105 (bottom) samples by AES measurements.