

Oral presentation | 13 Semiconductors : 13.2 Exploratory Materials, Physical Properties, Devices

📅 Tue. Sep 17, 2024 1:00 PM - 4:00 PM JST | Tue. Sep 17, 2024 4:00 AM - 7:00 AM UTC 🏢 B1 (Exhibition Hall B)

[17p-B1-1~11] 13.2 Exploratory Materials, Physical Properties, Devices

Kosuke Hara(Univ. of Yamanashi), Shunya Sakane(Ibaraki University)

1:00 PM - 1:15 PM JST | 4:00 AM - 4:15 AM UTC

[17p-B1-1]

Electronic structure of alkaline-earth-metal disilicides

○Motoharu Imai¹ (1.NIMS)

📌 English Presentation

1:15 PM - 1:30 PM JST | 4:15 AM - 4:30 AM UTC

[17p-B1-2]

Improvement of Carrier Concentration of As-doped BaSi₂ Grown by Molecular Beam Epitaxy

○(M1)Nurfauzi Abdillah¹, Yuka Fukaya¹, Kaoru Toko¹, Takashi Suemasu¹ (1.Univ. of Tsukuba)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[17p-B1-3]

Fabrication of BaSi₂/n⁺-Si heterojunction solar cells by sputtering

○Takumi Sato¹, Rui Du¹, Koki Hayashi¹, Yoichiro Koda², Masami Mesuda², Kaoru Toko¹, Takashi Suemasu¹ (1.Tsukuba Univ., 2.Tosoh Corporation)

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[17p-B1-4]

Introduction of HTL fabricated by sputtering for BaSi₂ solar cells

○Koki Hayashi¹, Takumi Sato¹, Rui Du¹, Yoichiro Koda², Masami Mesuda², Kaoru Toko¹, Takashi Suemasu¹ (1.Univ. Tsukuba, 2.Tosoh Corp.)

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[17p-B1-5]

Evaluation of HTL/BaSi₂ heterojunction solar cells for application to BaSi₂ solar cells

○Yuka Fukaya¹, Nurfauzi Abdillah¹, Kaoru Toko¹, Takashi suemasu¹ (1.Univ. Tsukuba)

📌 Highlighted Presentation

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[17p-B1-6]

Fabrication of Mg₂Si-PD linear-array for SWIR image sensor

Naoki Imaizumi¹, Kaito Ojima¹, Hideto Takei¹, Shunya Sakane¹, ○Haruhiko Udonon¹ (1.Ibaraki Univ.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[17p-B1-7]

Effect on SiN_x passivation layer on the dark current of Mg₂Si PD arrays

○Hideto Takei¹, Kaito Ojima¹, Syunya Sakane¹, Haruhiko Udonon¹ (1.Ibaraki Univ.)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[17p-B1-8]

Fabrication and electrical characterization of mesa-type β -FeSi₂ pn homojunction devices

○Kota Tanaka¹, Soichiro Nagatomo¹, Yoshikazu Terai¹ (1.Kyushu Inst. of Tech.)

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[17p-B1-9]

Dependence of PL and PR spectra on Ge in-plane strain in Ge/ β -FeSi₂ thin films

○Soichiro Nagatomo¹, Shintaro Ishitobi¹, Yoshikazu Terai¹ (1.Kyushu inst. of Tech)

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[17p-B1-10]

Study on wavelength-selective drying using ironsilicide narrow-band filters

○Xuanwei Zhang¹, Kyoko Namura¹, Motofumi Suzuki¹ (1.Kyoto Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[17p-B1-11]

Exploration of novel oxide/nitride crystal structures of narrow band phosphors
by deep learning generative model

○Masaya Abe¹, Hiromitsu Takaba², Masaya Miyagawa² (1.Kogakuin Univ., 2.Dept of Env.
Chem&Chem.Eng.,Kogakuin Univ.)

アルカリ土類金属ダイシリサイドの電子状態

Electronic structure of alkaline-earth-metal disilicides

(国研) 物質・材料研究機構 ○今井 基晴

NIMS ○Motoharu Imai

E-mail: IMAI.Motoharu@nims.go.jp

はじめに： 前回、3d-遷移金属ダイシリサイドにおいてFig. 1のような軌道相互作用ダイヤグラムを報告した[1]。遷移金属シリサイドの電子構造は、遷移金属d軌道とSi-p軌道の結合状態、反結合状態、および非結合遷移金属d軌道からなっている。半導体3d-遷移金属ダイシリサイドではバンドギャップ E_g が遷移金属d軌道の非結合状態と遷移金属d軌道とSi-p軌道の反結合状態の間に形成されることを明らかにした。

近年薄膜太陽電池材料として注目されているBaSi₂ではシリサイドの構成元素が遷移金属ではなくアルカリ土類金属であるため遷移金属シリサイドとは異なった軌道相互作用ダイヤグラムが構築できることが期待される。

本研究では、BaSi₂の状態密度 (DOS) と射影Crystal Orbital Hamilton Population (pCOHP)を計算し、BaSi₂の電子構造の成り立ちについて検討した。

計算法： 計算コード VASP [2]を用いて DOS の第一原理計算を行った。PBE-GGA、PAW 擬ポテンシャルを使用した。結晶構造パラメータは実験的に報告されている値を使用した。その結果をもとにLOBSTAR [3]を用いてCOHPの計算を行った。

結果及び考察： Fig.2 に BaSi₂ の全 DOS、軌道射影DOS(pDOS)、Si-Si 結合、Ba-Si 結合の pCOHP を示す。フェルミエネルギーを 0 eV としている。-pCOHP では結合状態は正の値、反結合状態では負の値で示される。pDOS から-12~0eV 以下では Si-s 状態及び Si-p 状態が主に DOS を形成されていることがわかる。pCOHP はこれらの状態が Si-Si 結合状態であることを示している。伝導帯は Ba-d、Si-p 状態から形成されている。伝導帯では Si-3p-Si-3p 反結合状態が形成されている。したがって E_g は Si-3p-Si-3p 結合状態と Si-3p-Si-3p 反結合状態+Ba-d 状態の間に形成されていることが明らかになった。当日はこれらのデータをもとに構築したBaSi₂の軌道相互作用ダイヤグラムについて報告する予定である。

参考文献： [1] 今井, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-12K-3, 2024. [2] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996). [3] Maintz et al., J. Comp. Chem. **34**, 2557 (2013).

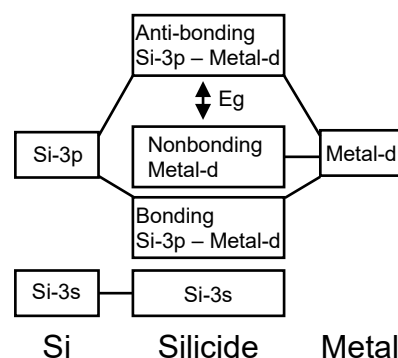
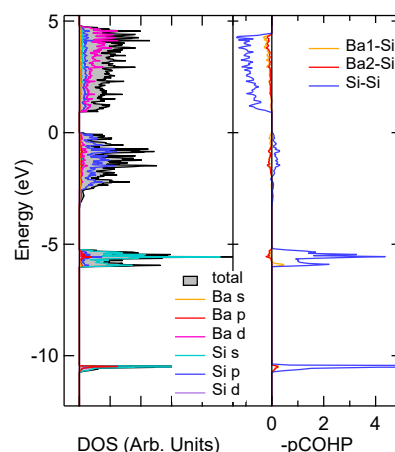


Fig. 1. Orbital interaction diagram of transition-metal disilicides [1].



Density of states and projected Crystal Orbital Hamilton Population (pCOHP) of BaSi₂.

Improvement of Carrier Concentration of As-doped BaSi₂ Grown by Molecular Beam Epitaxy

Univ. of Tsukuba¹, ^oNurfauzi Abdillah¹, Yuka Fukaya¹, Kaoru Toko¹, Takashi Suemasu¹

E-mail: s2326034@u.tsukuba.ac.jp

Introduction

Barium disilicide (BaSi₂) is one of the suitable materials for thin film solar cells due to its electrical and optical properties [1]. Currently, one of the challenges in realizing the high performing BaSi₂ homojunction solar cells is the fabrication of high-quality n-type BaSi₂ layer [1]. Previously, the fabrication and improvements of its photoresponsivity of n-type As-doped BaSi₂ thin film has been demonstrated grown by molecular beam epitaxy (MBE) using GaAs as the source of arsenic doping [2,3]. However, the carrier concentration is not well controlled. In our latest experiments, the activation ratio of doped arsenic atoms is quite low, approximately around 5 – 10%. In this study, the Ba-to-Si deposition rate ratio (R_{Ba}/R_{Si}) is increased in hope to increase more silicon vacancy (V_{Si}) for arsenic to occupy.

Experimental Method

In this work, As-doped BaSi₂ films were grown on top of p-Si(111) substrates using MBE method. The steps of thin-film growth are carried out as in the previous report [2]. The substrate temperature (T_s) during growth was set to 550°C and GaAs crucible temperature (T_{GaAs}) was varied between 700°C – 750°C. The R_{Ba}/R_{Si} was varied between 2.2 – 3.1. The carrier concentration and mobility were measured at room temperature using Van der Pauw method. The photoresponsivity was measured using a xenon lamp and a 25-cm focal length single monochromator (Bunko Keiki SM-1700A and RU-60N). SIMS measurements are carried out to identify the arsenic concentration incorporated into the grown films.

Results and Discussion

The trend of carrier properties against R_{Ba}/R_{Si} is shown in Fig.1. As can be seen, the carrier concentration increased from $5.95 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

($R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$) to $9.96 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($R_{Ba}/R_{Si} = 2.8$). This can be interpreted as more arsenic is electronically activated through occupying V_{Si} sites. The electron mobility shows the opposite trend of carrier concentration, meaning the dopants acting as scatterer [4]. However, at $R_{Ba}/R_{Si} = 3.1$, the observed carrier type was p-type.

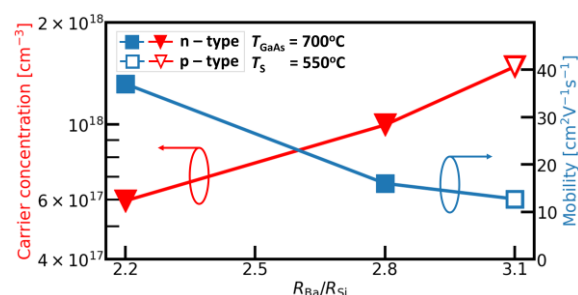


Figure 1. Carrier properties vs R_{Ba}/R_{Si} . Red marker denotes carrier concentration while blue marker denotes Hall mobility measured at room temperature.

The photoresponsivity spectra in reverse bias mode ($V_{bias} = -0.5\text{V}$) are shown in Fig. 2. The photoresponsivity at $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$ and 2.8 are quite similar while significantly lower photoresponsivity peaks are observed for $R_{Ba}/R_{Si} = 3.1$ sample.

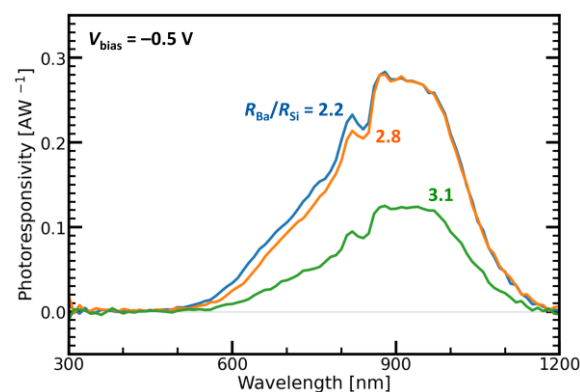


Figure 2. Photoresponsivity of grown BaSi₂ films at $R_{Ba}/R_{Si} = 2.2$, 2.8, and 3.1 measured at $V_{bias} = -0.5\text{V}$.

Reference

1. T. Suemasu and D. B. Migas, *Phys. Status Solidi A* **219**, 2100593 (2022).
2. S. Aonuki, Y. Yamashita, K. Toko, and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**(SF), SFFA01 (2020).
3. S. Aonuki, Z. Xu, Y. Yamashita, K. Gotoh, K. Toko, N. Usami, ... and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **724**, 138629 (2021).
4. B. Nag, *Springer Series in Solid-State Sciences* **11** (1980).

スパッタ法による $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ ヘテロ接合型太陽電池の作製Fabrication of $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ heterojunction solar cells by sputtering筑波大学¹, 東ソー株式会社²,○佐藤 匠¹, Du Rui¹, 林 洸希¹, 幸田 陽一朗², 召田 雅実², 都甲 薫¹, 末益 崇¹Univ. Tsukuba¹, Tosoh Corporation²○T. Sato¹, R. Du¹, K. Hayashi¹, Y. Koda², M. Mesuda², K. Toko¹, T. Suemasu¹,E-mail: s2320276@u.tsukuba.ac.jp

【背景・目的】

本研究では新規薄膜太陽電池材料として BaSi_2 に注目している。 BaSi_2 は豊富な元素で構成され、太陽電池の理想値に近いバンドギャップ(E_g)、大きな光吸収係数と優れた少数キャリア特性を併せ持つ^[1, 2]。また、先行研究では Ba 及び BaSi_2 ターゲットの同時スパッタ法により Ba/Si の組成比を制御し、高品質な undoped n- BaSi_2 光吸収層の形成に成功した^[3, 4]。 BaSi_2 の電子親和力は 3.2 eV であり、Si の 4.0 eV よりも小さいため、図 1 に示すように Si が ETL として機能すると予想される。したがって、高品質の BaSi_2 吸収層/ $\text{n}^+\text{-Si}$ 上に HTL を形成することにより、 BaSi_2 薄膜太陽電池を作製することができる(図 1)。しかし、このようなヘテロ接合とその太陽電池動作は実現されていない。本研究の目的は、スパッタ法で $\text{n}^+\text{-Si}$ 上に高い分光感度を有する BaSi_2 膜を堆積し、太陽電池を作製することである。

【実験】

CZ- $\text{n}^+\text{-Si}$ (111)基板($\rho < 0.01 \Omega \text{ cm}$)上に膜厚 350 nm の BaSi_2 膜を Ba ターゲットと BaSi_2 ターゲット(東ソー(株)製)の同時スパッタ法により堆積した。堆積時には基板温度を 600 °C と 750 °C に、Ar ガス圧力を 0.5 Pa、 BaSi_2 と Ba の堆積レート比 $R_{\text{BaSi}_2}/R_{\text{Ba}}$ を 5.8 に設定した。 BaSi_2 膜の堆積後、酸化防止のため *in situ* で a-SiC キップ層を 3 nm 堆積した。最後に、試料表面に直径 1 mm、厚さ 80 nm の ITO 電極を、裏面に厚さ 150 nm の Al 電極を堆積した。作製した試料の構造を Fig. 2 に示す。

【結果・考察】

Fig. 3 にバイアス電圧 0.5 V 印加時の分光感度スペクトルを示す。750 °C の試料の分光感度は 600 °C の試料よりもはるかに高く、 BaSi_2 の E_g に対応する 1000 nm 付近の波長で増加し始めた。この結果は、高い成長温度が分光感度を著しく向上させ、 BaSi_2 膜中の光生成キャリアがバイアス電圧によって取り出されたことを示している。また、分光感度は波長 790 nm で 15.4 A W^{-1} に達した。この値は MBE 法を含む undoped BaSi_2 膜において最高値である。Fig. 4 に 750 °C の試料の AM1.5G 下での J - V 特性を示す。スパッタ法による undoped $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ ヘテロ接合型太陽電池の動作を初めて実証した。本構造上に HTL 層を積めば、光生成キャリアの分離を著しく高め、変換効率が向上すると考えられる。

【参考文献】

- [1] T. Suemasu and N. Usami, J. Phys. D **50**, 023001 (2017).
- [2] T. Suemasu and D.B. Migas, Phys. Status Solidi A **219**, 2100593 (2022).
- [3] K. Kido *et al.*, Thin Solid Films. **758**, 139426 (2022).
- [4] R. Koitabashi *et al.*, AIP Adv. **12**, 045120 (2022).

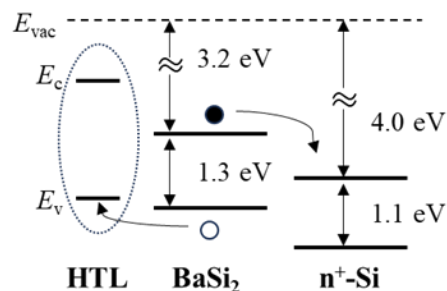


Fig. 1 Band alignment of HTL/ $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ with respect to the vacuum level E_{vac} .

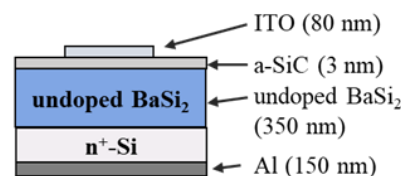


Fig. 2 Schematics of the fabricated undoped $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ heterojunction structure.

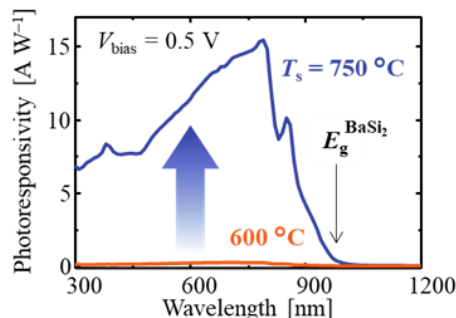


Fig. 3 Photoreponse spectra of the undoped $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ heterojunction solar cell under a bias voltage of 0.5 eV.

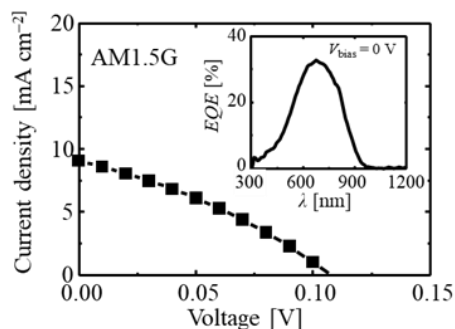


Fig. 4 J - V characteristics of the undoped $\text{BaSi}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ heterojunction solar cell under AM1.5G illumination.

BaSi₂ 太陽電池への応用に向けたスパッタ法による HTL の導入 Introduction of HTL fabricated by sputtering for BaSi₂ solar cells

筑波大学¹, 東ソー株式会社²

○林洗希¹, 佐藤匠¹, Du Rui¹, 幸田陽一郎², 沼田雅実², 都甲薫¹, 末益崇¹

Univ. Tsukuba¹, Tosoh Corporation²

○K. Hayashi¹, Takumi Sato¹, R. Du¹, Y. Koda², M. Mesuda², K. Toko¹, T. Suemasu¹

E-mail: s2420313@s.tsukuba.ac.jp

【背景・目的】本研究では薄膜太陽電池の新規材料として BaSi₂ に注目した¹⁾。先行研究では、Ba 及び BaSi₂ ターゲットを用いた同時スパッタ法により、Ba/Si 組成比を制御し、高品質な n-BaSi₂ 光吸収層の形成を達成した²⁾。しかし、n-BaSi₂ 光吸収層を太陽電池に応用した例は少なく、変換効率も小さい値にとどまっている。また、ガラス基板上でも Si 基板上に匹敵する分光感度を記録しており、実用化に向けた研究も進んでいる³⁾。そこで本研究では、結晶 Si 太陽電池で報告例のある MoO_x をホール輸送層 (HTL) として用いて、ガラス基板上に BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池の作製を目指した³⁾。大きな内蔵電位を得るために、HTL には n-BaSi₂ (～3.5 eV) と比較して大きな仕事関数が求められる。また、MoO_x は酸化数 x が大きいほど仕事関数が増大する⁴⁾。そこで本研究では、大きな仕事関数の取得を目指して、MoO_x 膜の作製条件の変調による酸化数の制御を試みた。そして、MoO_x/BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池を作製し、光学特性を調査した。

【実験】Ar と O₂ ガスを導入した反応性スパッタ法により MoO₃ ターゲットを用いて FZ-n-Si(111) 基板 (抵抗率 $\rho > 1000 \Omega\text{cm}$) 上に MoO_x 膜を室温下で 10 nm 堆積した。この時、投入電力を 50 W、全体のガス流量を 100 sccm で固定し、O₂ ガスの割合を 0–5% の範囲で変調した。X 線光電子分光法により Mo 3d 軌道の XPS スペクトルを測定し、MoO_x 膜の酸化数を算出した。続いて、MoO_x/n-BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池を作製した。まず、ガラス基板上にスパッタ法を用いて TiN 導電膜 (250 nm) を堆積した。次に、BaSi₂ (東ソー(株)製) ターゲットと Ba ターゲットを用いた同時スパッタ法により、BaSi₂ 膜 (約 400 nm) を堆積した。この時、基板温度を 700 °C、BaSi₂、Ba ターゲットそれぞれの堆積レートを 3 nm min⁻¹, 0.1 nm min⁻¹ に設定した。BaSi₂ 膜を堆積した後に、酸化防止のため a-SiC キャップ層を 3 nm 堆積した。その上に、上記の方法で MoO_x 膜を形成した。表面に厚さ 80 nm の ITO 電極を堆積し、AM1.5G 照射下の J - V 特性により太陽電池特性を評価した。

【結果・考察】Fig. 1 に O₂ ガス割合の変調に対する MoO_x 膜の酸化数の変化を示す。スパッタ時の O₂ ガスの導入により MoO_x 膜の酸化数は大幅に増加し、化学量論比に近い値を示した。この結果より、MoO_x 膜の仕事関数の増大が示唆される⁴⁾。Fig. 2 に O₂ ガス割合を変調して作製した MoO_x/n-BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池の AM1.5G 照射時の J - V 曲線を示す。O₂ ガス割合 1% の試料において最も良い変換効率 (0.0113%) が得られた。大きな酸化数が仕事関数の増大に寄与し⁴⁾、内蔵電位が大きく、表面の酸化が抑制されたからだと考えている。今後は他のパッシベーション層についても調べる計画である。

【参考文献】

- 1) T. Suemasu and N. Usami, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 023001 (2017).
- 2) K. Kido *et al.*, Thin Solid Films **758**, 139426 (2022).
- 3) R. Koitabashi *et al.*, J. Phys. D. **54**, 135106 (2021).
- 4) M. T. Greiner *et al.*, Adv. Funct. Mater. **22**, 4557 (2012).

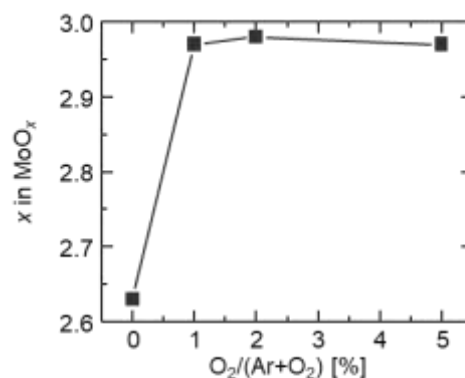


Fig. 1 Effect of oxygen gas flow ratios on x in MoO_x

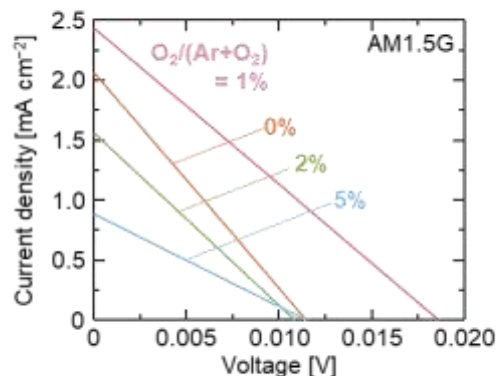


Fig. 2 J - V curves of MoO_x/n-BaSi₂ solar cells formed at different oxygen gas flow ratios of 0–5% under AM1.5G.

BaSi₂ 太陽電池への応用に向けた HTL/BaSi₂ 構造の作製と評価

Evaluation of HTL/BaSi₂ heterojunction solar cells for application to BaSi₂ solar cells

筑波大¹, °深谷 友香¹, Nurfauci Abdillah¹, 都甲 薫¹, 末益 崇¹

Univ. Tsukuba¹, °Yuka Fukaya¹, Nurfauci Abdillah¹, Kaoru Toko¹, Takashi Suemasu¹

E-mail: s2420317@u.tsukuba.ac.jp

【背景】 BaSi₂ は太陽電池に適する諸特性を有する¹⁾。近年, n-BaSi₂ 膜の光学特性が飛躍的に向上した。高品質な n-BaSi₂ 膜を光吸収層に応用した太陽電池の作製には, 光生成した正孔の輸送を担うホール輸送層(HTL)が不可欠である。先行研究では MoO_x を HTL として n-BaSi₂ 膜とのヘテロ接合を検討し, 太陽電池動作を実証したが, 高効率動作には至っていない²⁾。BaSi₂ は酸素と非常に結びつきやすいため, MoO_x の酸素組成が減少し, MoO_x 膜の仕事関数も低減すると予想される³⁾。MoO_x の仕事関数が減少すると BaSi₂ との内蔵電位が減少し, 太陽電池特性の劣化に直結する。本研究では HTL 材料である MoO_x 膜の酸素組成を制御するため, MoO_x / BaSi₂ 界面に a-Si:H 層の挿入を検討した。

【実験手法】 Si(111)基板上に MBE 法により BaSi₂ を 500 nm エピタキシャル成長した後, in situ で 3 nm の a-Si を堆積した。その後, RF プラズマを用いて a-Si 層へ原子状水素を照射した。このときの水素供給時間 $t_{a-Si:H}$ を 0–30 min の間で変調した。また, RF 投入電力は 70 W, 水素供給量は成長チャンバー内の真空度により制御し, 1.0×10^3 Pa に設定した。その後, 蒸着法により 1 nm min^{-1} の成長速度で 10 nm の MoO_x を堆積した。比較として, 同条件で MoO_x(10 nm)/ a-Si:H(3 nm)/ Si(111)基板の構造を作製した。本研究では, XPS 測定を用いて MoO_x 膜の酸素組成を評価した。

【結果・考察】 Figure 1(a), (b)に各構造における Mo 3d 軌道の XPS スペクトルを示す。これらの XPS スペクトルを Mo⁶⁺(236.2, 233.1 eV), Mo⁵⁺(235.1, 231.9 eV)のピーク⁴⁾によりフィッティングを行い, MoO_x 膜の酸素組成を算出した。MoO_x 膜の酸素組成を $t_{a-Si:H}$ の関数として Fig. 1(c)に示す。どちらの構造においても $t_{a-Si:H}$ が増加するにつれ酸素組成が増大した。よって, 水素供給により MoO_x 膜内から外への酸素拡散を抑制したと言える。一方, BaSi₂ 層を挿入すると, 酸素組成は著しく低下した。これは, BaSi₂ 膜が酸素と非常に結合しやすいためであると考えられる。

【参考文献】

- 1) T. Suemasu and D. B. Migas, Phys. Status Solidi A **219**, 2100593 (2022).
- 2) W. Du *et al.*, Appl. Phys. Lett. **106**, 122104 (2015).
- 3) L. Cao *et al.*, Prog. Photovolt. **31**, 1245 (2023).
- 4) T. Zhang *et al.*, AIP Conference Proceedings **1999**, 040027 (2018).

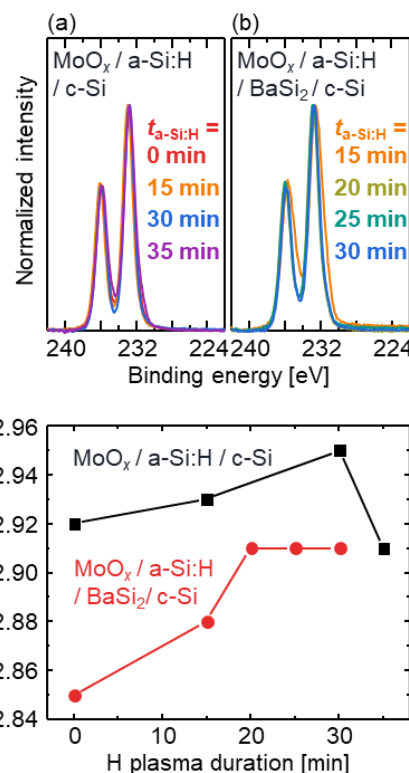


Fig. 1 Normalized Mo 3d core level XPS spectra of the MoO_x / a-Si:H / c-Si (a) with or (b) without BaSi₂ films. (c) Oxygen composition x in MoO_x films of each structure as a function of H plasma duration.

短波赤外イメージセンサに向けた Mg_2Si -PD リニアアレイの試作

Fabrication of Mg_2Si -PD linear-array for SWIR image sensor

茨城大院 理工学研究科 今泉尚己、尾嶋海人、武井日出人、坂根駿也、[○]鵜殿治彦*

Ibaraki Univ., N. Imaizumi, K. Ojima, H. Takei, S. Sakane, [○]H. Uono*

*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赤外波長 (SWIR) 域 (波長 $0.9\text{--}2.5\mu\text{m}$) のイメージセンサの開発に向けて、マグネシウムシリサイド (Mg_2Si) 基板を利用したフォトダイオード (PD) アレイの開発を進めている [1-3]。これまで、 Mg_2Si の反応性イオンエッチング (RIE) [4] やイオン注入 [5] などの要素プロセスについて報告し、これらプロセスを組み合わせることで作製した受光領域が $50\text{--}100\mu\text{m}$ 角の Mg_2Si -pn 接合 PD の電気的特性について報告した [6]。今回、リニアイメージセンサへの適用を目指して Mg_2Si -PD リニアアレイを試作したので報告する。

【実験方法】 Mg_2Si 基板は、グラファイトるつぼを用いて垂直ブリッジマン法によって成長した n 型単結晶 ($n=1\times 10^{15}\sim 1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$) から切り出して準備した [2,3]。裏面の n 側オーミック電極は Al を熱拡散して形成し、基板表面にプラズマ CVD 装置によって SiO_2 を成膜した後、フォトリソグラフィーによってパターニングを行い、拡散源の Ag を電子ビーム蒸着またはスパッタによって堆積した。その後、熱拡散によって pn 接合を形成し、リフトオフプロセスと CF_4 エッチングガスを用いた RIE により、p 層上に Au/Ni リング電極を形成して PD アレイを作製した。

【実験結果と考察】一例として Fig.1 に画素サイズ $80\mu\text{m}$ 角、ピッチ $200\mu\text{m}$ で試作した 8 画素/列の PD リニアアレイの一部光学顕微鏡写真を示す。均質な PD アレイが試作できている。個々の PD を I - V 測定および分光感度測定により評価したところ、単一 PD と同様な暗電流密度と整流性、分光感度特性が得られる事がわかった。

以上の様に、 Mg_2Si 基板上に熱拡散と汎用の微細加工プロセスを使って SWIR 域に感度をもつ Mg_2Si -PD リニアアレイを初めて試作することに成功した。

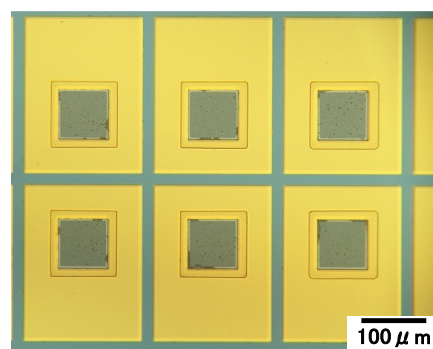


Fig. 1. Microphotograph of Mg_2Si pn-junction PD array with $80\mu\text{m}$ square pixels.

【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」事業の支援を受けた。

【参考文献】 [1] H. Uono 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] 中村他 2021 年秋季応物 11p-N304-3, R. Nakamura et al., SSRN-3972607 (Preprint, Unpublish). [5] 中村他 2022 年春季応物 23p-F308-11. [6] 今泉他 2023 年秋季応物 22a-B202-4.

Mg₂Si-PD アレイの窒化シリコン絶縁膜の暗電流への影響

Effect of SiN_x passivation layer on the dark current of Mg₂Si PD arrays

茨城大学 ○武井日出人, 尾嶋海人, 坂根駿也, 鵜殿治彦*

Ibaraki Univ. °Hideto Takei, Kaito Ojima, Syunya Sakane, Haruhiko Uono*

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

【はじめに】我々は、Mg₂Si を用いた短波赤外（SWIR）域の受光素子の開発を進めており^[1,2]、これまでに作製した単一の pn 接合フォトダイオード（PD）素子で高い受光感度を実現している^[3]。今後 Mg₂Si を用いた短波赤外イメージセンサへと応用するため、PD アレイの作製プロセスの開発を進めている^[4]。これまで、Mg₂Si 上の絶縁膜として SiO₂ を用いていたが、今後のプロセスの汎用性を高めることを考えると他の絶縁膜についても検討を進める必要がある。そこで本研究では絶縁膜として広く利用されている窒化シリコン（SiN_x）を絶縁膜に用いて Mg₂Si 基板上に pn 接合 PD を作製し、その電気的特性を評価し SiO₂ 絶縁膜と比較したので報告する。

【実験方法】Mg₂Si-PD アレイを作製する n 型 Mg₂Si 基板は、垂直ブリッジマン法によって成長した結晶から準備した。基板裏面の n 側オーミック電極は Al を熱拡散して形成した^[1,2]。基板表面は、プラズマ励起化学気相成膜（CVD）装置（PD-220NL, サムコ）によって SiO₂ または SiN_x を成膜した後、フォトリソグラフィによって、微細なパターンニングを行い、Ag をスパッタ装置（CFS-4EP-LL, 芝浦メカトロニクス）を用いて堆積後、熱拡散を行うことで、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 電極を形成して PD アレイ構造を作製した（Fig. 1）。

【結果と考察】

絶縁膜として SiN_x を堆積させた場合でも SiO₂ 膜を用いた場合と同様に pn 接合 PD アレイを作製できた。絶縁膜が SiO₂ 及び SiN_x それぞれの PD アレイの各素子の I-V 特性を評価した結果、既報の SiO₂ を用いた素子と同様に明瞭な整流性と暗電流が得られた。このことから、SiN_x 膜も Mg₂Si に対して良質な絶縁膜として機能することがわかった。

【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。

【参考文献】 [1] H. Uono *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 311 (2013). [2] 鵜殿、応用物理 **88**, 797 (2019). [3] 鵜殿、レーザー研究 **50**, 570 (2022). [4] 今泉他 2023 年春季応用物理学会 22a-B202-4.

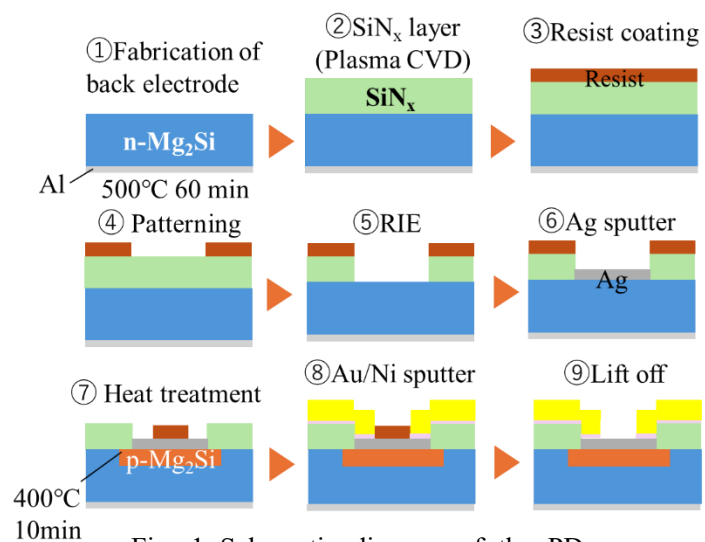


Fig. 1 Schematic diagram of the PD arrays fabrication process.

メサ型 β -FeSi₂ pn ホモ接合素子の作製と電気特性評価Fabrication and electrical characterization of mesa-type β -FeSi₂ pn homojunction devices九工大情報工, [○]田中光太, 長友颯一郎, 寺井慶和Kyushu Inst. of Tech., [○]K. Tanaka, S. Nagatomo, and Y. Terai

E-mail: terai@phys.kyutech.ac.jp

【はじめに】 β -FeSi₂ では間接遷移吸収端が 0.8 eV 付近に位置するため, 近赤外領域の光電変換材料として期待されている. これまで我々は, β -FeSi₂ pn ホモ接合素子を作製し, 近赤外領域での光検出に成功してきた[1]. しかし, 得られた分光感度は小さく, 感度向上に向けた素子構造の検討が必要である. β -FeSi₂ pn 接合界面には欠陥準位が存在するため, その準位を介した暗電流が逆バイアス下で発生してしまう. しかし, これまでのプレーナ型素子では, 電極間での電流広がりを抑制できず, 暗電流の低減が困難である. そこで本研究では, メサ型構造の β -FeSi₂ pn ホモ接合素子において, 暗電流の低減を観測したので報告する.

【実験方法】MBE 法により, CZ- p -Si(111)基板 ($\rho=3\sim6\ \Omega\cdot\text{cm}$)上に, Sb 添加 n^+ - β -FeSi₂(50 nm) / 無添加 n - β -FeSi₂(150 nm) / Al 添加 p^+ - β -FeSi₂(50 nm)の β -FeSi₂ pn ホモ接合構造をエピタキシャル成長した. 成長後, ドーパント活性化のために 500 °C, 1 h の熱処理を行った. その後, β -FeSi₂ 側にドット状 Al ($\phi=0.8\ \text{mm}$), Si 基板側に正方状の Al ($3\times3\ \text{mm}$)を蒸着し, 500 °C, 15 min の熱処理によりオーミック電極を作製した. メサ構造は, BHF (NH₄HF₂ : NH₄F : H₂O = 12.8 : 28.1 : 59.1)溶液を用いたウェットエッチングにより作製した. その際, ドット状 Al 電極を保護膜としてウェットエッチングを行った. Fig. 1 挿入図に作製した(a)プレーナ型と(b)メサ型素子の構造を示した. 作製した素子において, 78 K, 暗闇下での I - V 測定により暗電流値を評価した.

【結果】事前実験として, 38 °C の BHF 溶液に対する β -FeSi₂ のエッチングレートを求めた結果, 0.88 nm/s のレートが算出された. この結果より, 5 min で 266 nm の β -FeSi₂ がエッチングされ, Fig. 1(b)に示した p^+ - β -FeSi₂ 層までエッチングされたメサ型構造が形成されると考えられる. 実際に 5 min のエッチングを施したメサ型素子と, エッチングなしのプレーナ型素子を作製し, 電気特性の比較を行った. Fig. 1 にプレーナ型素子とメサ型素子で測定した I - V 曲線を示す. 順方向バイアス時の電流値はエッチング前後で変化が見られないのに対して, 逆バイアス時の電流値は約 1 桁低減された. メサ型構造では電極間での電流広がりが抑制され, pn 接合界面の欠陥準位を介したリークパスが減少したため, 暗電流値が減少したと解釈できる. 今後は, メサ型素子での分光感度を測定し, 暗電流の抑制による分光感度の向上が達成できるか検証する. また, メサ型構造素子の作製プロセスについても報告する予定である.

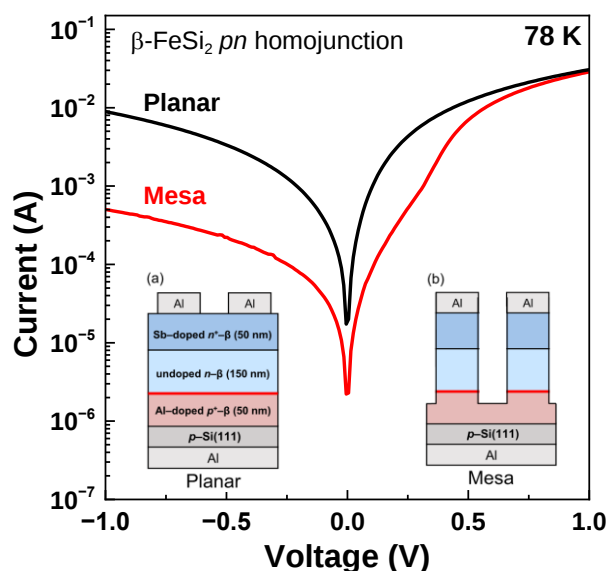


Fig. 1 I - V curves of β -FeSi₂ pn homojunction devices. Inset : device structures of (a) planar, (b) mesa types.

[1] 田中 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23p-B205-4

Ge/ β -FeSi₂ 薄膜における PL, PR スペクトルの Ge 面内ひずみ量依存性

Dependence of PL and PR spectra on Ge in-plane strain in Ge/ β -FeSi₂ thin films

九工大情報工, [○]長友 颯一郎, 石飛 新太郎, 寺井慶和

Kyushu Inst. of Tech., [°]S. Nagatomo, S. Ishitobi, Y. Terai

E-mail: terai@phys.kyutech.ac.jp

【はじめに】Ge は間接遷移型半導体であるが, 2%の面内引張ひずみ導入により直接遷移型となることが予測される[1]. 我々は Ge と β -FeSi₂ の熱膨張係数差が大きいことに着目し, β -FeSi₂ 上の Ge 薄膜で Ge 面内引張ひずみの導入を目指している. これまでに2段階成長法(低温での Ge 初期成長+Ge 高温成長)により, Ge(001)/ β -FeSi₂(100)薄膜を作製してきた. その結果, as-grown 試料では面内圧縮ひずみ($\epsilon_{//} = -0.21$), 成長後のポストアニールにより引張ひずみ($\epsilon_{//} = +0.75$)が導入されることを報告してきた[2]. さらに Ge 初期成長温度($T_{\text{ini-Ge}}$)を低下させることで, 引張ひずみが増加($\epsilon_{//} = +0.89$)することを見いだした [3]. 今回は, これら試料で発光(PL), 光変調反射率(PR)スペクトルを測定し, ひずみに依存した Ge の電子構造変化について検証した.

【実験方法】MBE 法により, Ge(150 nm)/ β -FeSi₂(70 nm)/CZ-*n*-Si(001) sub.構造を作製した. Ge 初期層(約 20 nm)の成長温度を $T_{\text{ini-Ge}} = 250^\circ\text{C}$ とし, その後 130 nm の Ge 薄膜を 300°C で成長した. 成長後, 急速冷却による面内引張ひずみの導入を目的に, RTA 装置を用いて 800°C , 10 min のポストアニールを真空中で行った. PL 測定では 532 nm のレーザー光で試料を励起し, Ge-PIN 検出器を用いて室温で発光スペクトルを測定した. PR 測定では, タングステンランプと 532 nm のレーザーを光源に用い, 40 K にて光変調反射率($\Delta R/R$)を InGaAs フォトダイオードで測定した.

【結果】XRD 測定によるひずみ評価の結果, as-grown 試料では $\epsilon_{//} = -0.21$ の圧縮ひずみが Ge 層内に残留していた. 一方, ポストアニール後は $\epsilon_{//} = +0.89$ の最大引張ひずみが Ge 層へ導入されていた. Fig. 1 に示した as-grown と annealed 試料の室温 PL スペクトルでは, 両者ともブロードな発光スペクトルを示した. この発光は Ge の Γ 点における直接遷移発光と報告されている. ピークエネルギーに着目すると, as-grown 試料は 0.86 eV 付近であるのに対し, annealed 試料は 0.83 eV 付近にピークを示した. Fig. 2 に 40 K で測定した PR スペクトルを示す. Aspn の 3 次微分形の光変調反射率スペクトルが観測され, Ge の Γ 点における直接遷移に起因する信号と同定される. as-grown 試料に対し annealed 試料のスペクトルは低エネルギー側にシフトした. 以上の結果より, $\epsilon_{//} = -0.21$ (as-grown) と $\epsilon_{//} = +0.89$ (annealed) のひずみに依存して, Ge の電子構造変化が生じていることが明らかとなった. 引張ひずみ導入により Γ 点の伝導帯が低エネルギー側にシフトすることから, 更なる引張りひずみ導入により直接遷移化が可能であると示唆される.

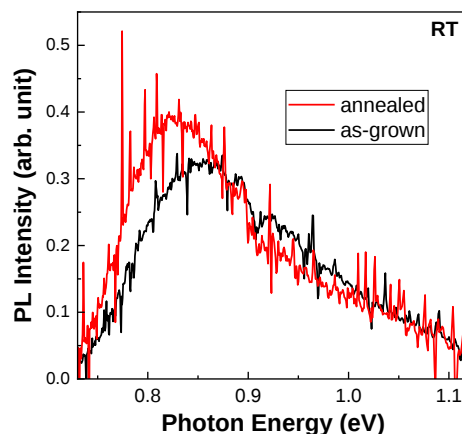


Fig. 1 PL spectra of Ge on β -FeSi₂.

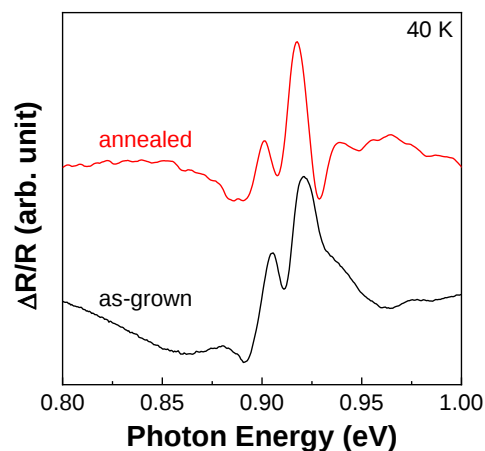


Fig. 2 PR spectra of Ge on β -FeSi₂.

[1] Y. Hoshina, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 04C125 (2009).

[2] 石飛他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 23p-B205-3.

[3] 石飛他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-12K-7.

鉄シリサイドの狭帯域フィルターを用いた波長選択乾燥に関する研究

Study on wavelength-selective drying using ironsilicide narrow-band filters

京大院工¹ ○(D)Xuanwei Zhang¹, 名村 今日子¹, 鈴木 基史^{*1}

Kyoto Univ.¹, °Xuanwei Zhang¹, Kyoko Namura¹, Motofumi Suzuki^{*1}

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

分子が吸収する波長の赤外線を照射する波長制御赤外線乾燥技術は食品、薬品、工業製造など多くの分野で応用されている。例えば、リチウムイオン電池の電極の作製プロセス中に、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶媒の吸収帯の波長に一致する赤外線を用いて選択的に照射すれば、システム全体が低温を維持し、電池電極の品質の向上が期待される。いくつかの研究では、対象とする分子の吸収ピーク付近の波長を選択的に照射することで、乾燥中に基材へ熱ダメージを抑制し、効率的に乾燥を実現できると報告している[1]。しかし、照射された赤外線の波長は、分子吸収域に比べて広く、効率向上のためには光源スペクトルの狭帯域化が望まれる。

本研究ではNMPの赤外吸収帯の波長によく合う狭帯域のフィルターを用いて、乾燥速度および試料の温度の評価を行った。我々はFT-IRを用いて厚さ0.3mmのNMPの赤外透過スペクトルを測定した。乾燥実験はドラフトチャンバー内で行われ、フィルターを用いてハロゲンヒーター光源からの光を選択的に、アルミ容器の中の1gのNMP液体に照射した。天秤と熱電対を使用して試料の温度と重量を計測した。本研究で使われたフィルターは β -FeSi₂とSiO₂の多層膜構造により作製した。Filter1とFilter2はそれぞれ波長2 μ mと3.3 μ mのピークを持つ狭帯域のフィルターである(Fig. 1)。図1のようにNMPの伸縮振動より波長3.3 μ mの近傍に大きな吸収があるが、少しずれている2 μ mのところにはほぼ吸収しない。図2は二つのフィルターの作用の下で5分間の赤外線乾燥でNMP試料の重量と温度の変化である。二つの試料の温度の変化がほぼ同じであるが、NMPの吸収に合う赤外線が照射される場合、蒸発速度が速いことが分かった。

[1] Y. Kondo, Journal of The Surface Finishing Society of Japan, 66, 300, (2015).

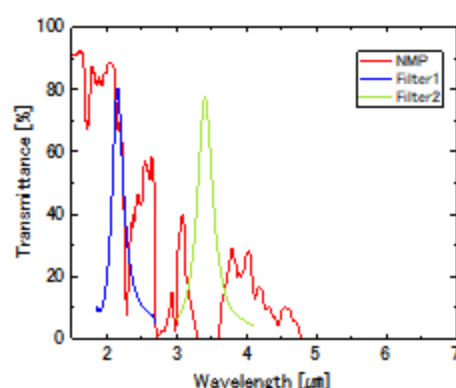


Fig.1. Transmittance spectrum of NMP, Filter1,2.

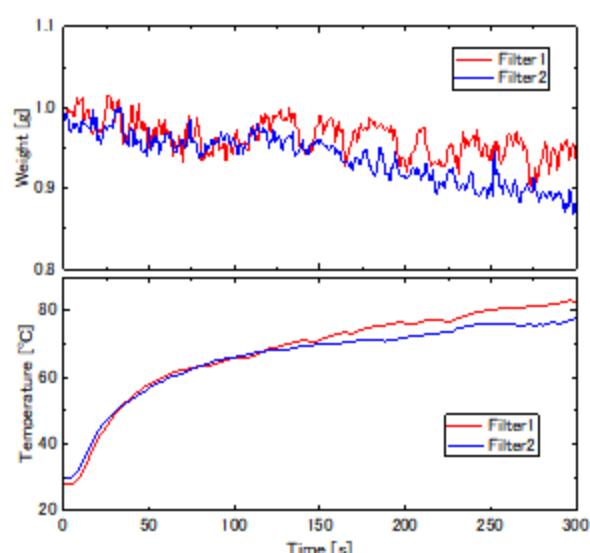


Fig.2.Changes in weight and temperature of NMP under different filter.

酸窒化物蛍光体の構造生成 AI とナローバンド蛍光体への応用

Exploration of novel oxide/nitride crystal structures of narrow band phosphors by deep learning generative model

工学院大院工¹, 工学院大先進工² ^{○(M2)}阿部 仁哉¹, 宮川雅矢², 高羽洋充²

Kogakuin Univ.¹, Dept of Env. Chem&Chem.Eng., Kogakuin Univ..²,

^{○(M2)} Masaya Abe¹, Hiromitsu Takaba², Masaya Miyagawa²

E-mail: bm23004@ns.kogakuin.ac.jp

1. 緒言

近年、注目されるナローバンド蛍光体は、発光バンドの半値幅が小さく高い色純度で発光を示すため、ディスプレイ分野での応用が期待されている。しかしながら、開発されたナローバンド蛍光体は限られており、試行錯誤的な実験で新しい蛍光体を開発するには多大な労力と時間がかかる。一方、実験で得られたデータベースを利用した機械学習による材料設計が注目されているが、蛍光体のような結晶系への応用例はほとんど報告されていない。そこで、本研究では、結晶構造の特徴量の算出方法を工夫した生成モデルを構築し、結晶構造データベースの学習から新規ナローバンド蛍光体の探索を試みた。

2. 計算方法

結晶構造生成モデルとしては、2つのニューラルネットワークをトレーニングして互いに競合させ、特定のトレーニングデータセットからより本物に近い、新しいデータを生成する敵対的生成ネットワーク (GAN) を改良したモデル Physics Guided Crystal Generative Model (PGCGM)^[1] と Cubic GAN^[2] の2種類の生成モデルを用いた。

生成モデルによって生成された結晶構造の半値幅を推定するために、回帰モデルを構築した。回帰モデルでは、報告されている文献から採取した蛍光体結晶構造を対象として、説明変数を蛍光体の母体結晶を表す記述し、目的変数を半値幅とした。探索の全体のイメージを Fig.1 に示す。

3. 結果及び考察

構築した PGCGM と Cubic GAN から Eu²⁺付活を想定し、Sr を組成に含む結晶構造を生成した。結晶構造データベース (ICSD) で報告されていない構造が多数生成されていることを確認した。次に、生成した結晶構造を対象に半値幅の予測を行った。生成した結晶構造の半値幅と結晶密度の相関を Fig.2 に示した。さらに、半値幅が 60 nm 以下のものを対象としたところ PGCGM では全体の 63.1%、Cubic GAN では全体の 92.0% が範囲内となった。

さらに、ICSD で報告されていない結晶構造に絞り込み、現実的な密度を持つ結晶を求めた。それらの構造の組成から、価数が 0、または水素原子を削除することで価数を 0 に合わせられるものに絞り、第一原理計算 (DFT 計算) で構造緩和シミュレーションを実施した。結果の詳細は発表にて説明する。

[参考論文]

[1] Y Zhao et al., *arXiv:2203.14352v3* (2022)

[2] Y Zhao et al., *Adv. Sci.* (2021)

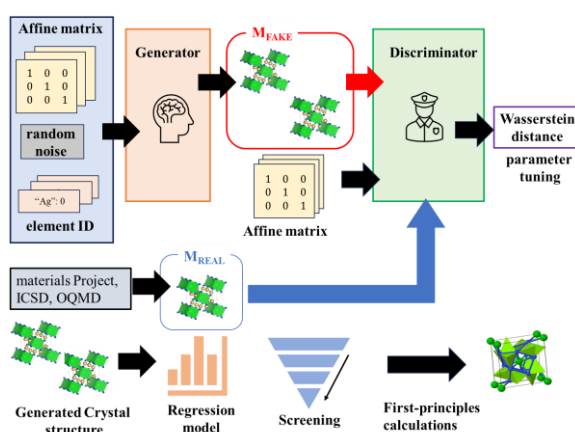


Fig.1 Schematic figure of phosphor crystal structures.

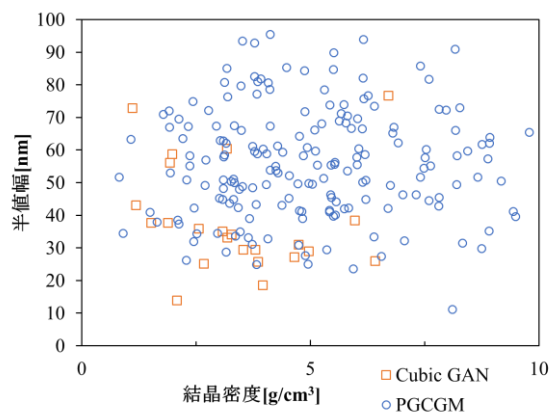


Fig.2 Relationship between generated crystal density and half-width of emission peak.