

トン バインガルディ

氏名	TONG BAYINGAERDI
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第1103号
学位授与の日付	平成29年9月6日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	化学的手法による p 型ワイドバンドギャップ半導体薄膜の作製 (Fabrication of p-type wide-band-gap semiconductor thin films by chemical techniques)

論文審査委員	主査	教授	市村 正也
		准教授	Niraula Madan
		准教授	加藤 正史

論文内容の要旨

3 eV 以上のバンドギャップを持ち透明な p 型半導体薄膜は、透明太陽電池をはじめとした紫外線光デバイスに必須であるが、n 型に比べ開発が遅れており、そのことが紫外域の薄膜光デバイス実用化の妨げとなっている。一方、薄膜の熱処理は、薄膜の表面形状や光電気物性状態に敏感な変化を与え、pn 接合デバイスの特性に大きな影響をもたらすものと考えられる。そこで、透明 pn ヘテロ接合作製のためには透明 p 型半導体の開発が必要であると考え、本研究では、p 型透明な半導体薄膜 ($\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 、 NiO) を簡便・安価な化学的手法で作製し、熱処理によって結晶構造、光・電特性評価を行う。

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 堆積： $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜は電気化学堆積 (ECD)、光化学堆積 (PCD) 法によって、スズ添加酸化インジウム (ITO) 基板の上に室温にて堆積された。堆積原料として ZnSO_4 、 CuSO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用いた。堆積した直後の膜厚が 0.1~0.2 μm 、可視光域で 70% の透過率 (PCD 堆積) を用いた。オージェスペクトル結果より見積もった組成比 Cu/Zn が約 0.1 であった。バンドギャップ E_g が ~3.5 eV で、PEC 測定より p 型半導体の確認できた。X 線回折測定よりアモルファス性質を示した。

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の相安定性を調べるために、堆積膜に対し、硫黄雰囲気において 200、300、400°C で 1 時間の熱処理を行い、試料の表面状態、膜厚、光吸収、結晶性、組成比、光応答性を評価した。

ECD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の熱処理： ECD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜は ITO 基板上に堆積され、400°C までの硫黄アニール処理を行った。X 線回折測定より as-deposited $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 膜はアモルファスだが、400°C の熱処理後には ZnS 結晶相の存在が観察できた。また、ラマン測定より LO モードに属する ZnS の確認ができた。オージェスペクトルより計算した組成比 Cu/Zn は約 0.1 程度で、熱処理後有意な変化はなかった。PEC 測定により p 型の光応答性が確認され、300°C 以上の硫黄雰囲気熱処理で p、n 型の光応答性が同程度になることから、真性半導体に近づくことがわかった。

PCD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の熱処理： PCD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ が ITO 基板上に堆積され、アモルファスで、組成比 Cu/Zn は約 0.1 程度だった。可視光域において～90%の透過率を示し、バンドギャップは熱処理により大きな変化がなく、ほぼ 3.5eV 付近であった。また、PEC 測定結果において、400°C 熱処理後も $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は p 型であった。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 中の Cu がアクセプタとして働いていると考えられる。XRD 測定結果により、300°C から ZnS (111) 回折ピークが観察され始め、温度上昇と共に結晶性がよくなる傾向が確認された。

ECD・PCD 堆積 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の熱処理では、相分離によって ZnS と同時に Cu 化合物の相が生成するはずだが、今回の測定では Cu 化合物相は観測されなかった。Cu 組成比は Zn に比べ小さいので、XRD、ラマン測定においてピークとして現れなかったと考えられる。

NiO 堆積： ECD 法によって ITO 基板上に Ni、O を含む薄膜をカソード的に堆積した。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を含む水溶液を堆積溶液とした。得られた薄膜を大気雰囲気中において 200、300、400°C で 1 時間の熱処理を行い、試料の表面状態、膜厚、光吸収、結晶性、化学結合状態、組成比、光応答性を評価した。堆積膜は可視光域で 80%以上の透過率で、熱処理後も同程度の透過性を示した。300°C 以上の熱処理より膜厚が 70%の減少が見られた。X 線光電子分光法測定により主として $\text{Ni}(\text{OH})_2$ であることが分かった。300°C 以上の温度の熱処理後は、X 線回折測定により NiO 相が観察され、PEC 測定により p 型の応答を確認した。また、光透過率測定より求めたバンドギャップは 3.5eV 付近であった。

論文審査結果の要旨

バンドギャップが紫外域の波長に相当するワイドギャップ半導体は、酸化物、硫化物を中心に多数知られているが、その多くは意図的な不純物ドーピング無しでn型の伝導性を示す。それに対し、不純物ドーピング無しでp型の伝導性を示すワイドギャップ半導体は極めてまれであり、またn型の伝導性を不純物添加によってp型に反転させることも不可能あるいは困難である。そのため、p型ワイドギャップ半導体について現在も多くの研究が行われている。

この研究では、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ と NiO の薄膜を作製している。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は Cu_xS と ZnS の混晶と考えられ、広い組成範囲で透明でありかつp型伝導性を示す。また NiO も透明なp型半導体である。また、コスト低下と、多様な基板上への堆積を可能にするため、この研究では水溶液プロセスである電気化学堆積法(ECD)法と光化学堆積法(PCD)法を用いて、室温で、透明導電膜つきガラス板の上に膜を堆積させている。そして、堆積膜を熱処理し、結晶構造や電気的光学的特性の変化を調べて以下の結果を得ている。

まず、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ と薄膜をECD法にて堆積し、硫黄雰囲気中で 400°C までの温度にて熱処理をした。 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜は熱処理前にはアモルファスであり、また明確なp型の伝導性を示した。熱処理温度が上がるにつれ、p型の光伝導型が失われ、X線回折では ZnS のピークが観測された。これより、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は安定な相ではなく、熱処理によって ZnS と Cu を含む相に分離することがわかった。一方で、 200°C 程度の温度までは $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 相は安定に存在するので、準安定 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ は実用上十分に安定であることも示された。(3章)

ついで、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ 薄膜をPCD法にて堆積し、同様に熱処理をして特性の変化を調べた。ECD堆積の膜と同様に、熱処理前にはアモルファスであり、また明確なp型の伝導性を示し、同時に伝導型は真性に近くなることがわかった。(4章)

もう一つの研究対象である NiO の薄膜をECD法で作製した。堆積膜はアモルファスの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ であり、 300°C 以上の温度の熱処理によって多結晶 NiO に変化する。それと同時に、p型の伝導性を示すようになる。透明度は高いが、膜厚を増加させると表面の凹凸が大きくなり、膜が白濁した。(5章)

これら結果のうち、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ の熱処理の結果は、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ が新しい材料であり研究例がきわめて少ないため、学術的に意義あるものと評価できる。また、 NiO については、これまでにいくつかの方法でp型薄膜の作製が報告されているが、ECD堆積の膜についてp型伝導性を確認したのは初めてである。

これら成果は、*Jpn. J. Appl. Phys.*、*Trans. Mater. Res. Soc. Jap.*、電気学会論文誌に計3編の論文として発表されており、工学の学位を授与するに十分な研究成果といえることができる。

以上より、TONG BAYINGAERDI氏への学位授与は可とすることが適当である。