

出張報告書

第 17 回三元及び多元化合物国際会議 (ICTMC17) に参加して

2010 年 10 月 2 日

さきがけ「次世代デバイス」研究総括 佐藤勝昭



第 17 回三元及び多元化合物国際会議 (ICTMC17) が 2010 年 9 月 27 日から 30 日まで、アゼルバイジャンで開催された。会議場は、首都 Baku 郊外、海底油田のオイルリグが見えるカスピ海のビーチにある Crescent Beach Hotel である。

この会議は、第 1 回が 1974 年に英国の Bath において開催されて以来、有力研究者のいる国・地域において主催され、Strasbourg(仏), Edinburgh(英), 東京(日), Cagliari(伊), Caracas(ベネズエラ), Snowmass(米), Kishinev(モルドバ), 横浜(日), Stuttgart(独), Salford(英), 新竹(台), Paris(仏), Denver(米), 京都(日), Berlin(独)・・・と、欧・米・亜の回り持ちで開催されている中規模の国際会議である。今回は Azernaijan 科学アカデミー物理研究所の Mamedov 教授 (彼は、大阪府立大学、長岡科学技術大学での客員教授経験をもち、日本との接点大きい) の強いリーダーシップのもと、中東で初めての開催となった。

筆者は、第 4 回からこの会議シリーズのすべてに関わっており、第 9 回の横浜会議を主催するなど、国際諮問委員会(IAC)の古参メンバーとなっており。2 年前の Berlin での IAC において Baku 開催の強いサポートを表明したこともあって、今会議では特別待遇を受けた。



Tutorial Lectures



9 月 27 日には、アゼルバイジャン工科大学において Tutorial Lecture が行われた。会議参加者および Baku 工大学生に対し、グラニューラ超伝導体(露 固体物理研 Gantmakher 教授)、カーボンナノテクノロジー(阪大,中山教授)、印刷による有機エレクトロニクス(阪府大, 内藤教授)、中性子・放射光を利用した太陽電池材料研究(独 Helmholtz 研, Schorr 教授)および筆者による「次世代デバイスのためのスピントロニクス」の講義が行われた。

Main Conference

メインの会議は、9/28～9/30の3日間にわたり会場を Crescent Beach Hotel に戻して開催された。参加者は約 150 (アゼルバイジャン 60, 日本 44, 独 9, 仏 8, 旧ソ連 12, 米 2, 英 2, ...) 論文数は 190 であった。



Scope

カルコパイライト系 CIGS 薄膜太陽電池の小面積セルの効率が 20%を超え(独 ZSW)、モジュール効率も 16%を達成、日、独、台湾において量産体制に入った現在では、さらに、希少金属を使わないケステライト構造、スタナイト構造の 4 元化合物への挑戦や、原料使用の少ないサブミクロン膜厚への薄膜化の基礎的な研究が求められている。今回の会議では、CIGS 太陽電池膜の評価技術、超薄膜 CIGS の作製、4 元化合物太陽電池材料の探索などのほか、当地で長期にわたって研究されているタリウム系の多元熱電材料に関する基礎研究の報告が目立った。また、鉄系超伝導材料、スピントロニクス材料、マルチフェロイック材料、熱電変換材料など幅広い多元化合物の話題も取り上げられた。さらに、知識の幅を広げる意味から、カーボン材料、有機材料の最新の話も招待講演として取り上げられた。

筆者の印象に残った講演

A. 太陽電池関連

(1) 「超薄膜 CIGS 太陽電池」(仏、Lincot)

希少金属である In の使用量を減らすために、現行の $2\ \mu\text{m}$ の膜厚をどこまで下げられるかは、いかに光を膜面内に閉じ込めることができるかにかかっている。このため、背面電極に反射率の高いタングステンを用いるほか BSF 構造を導入するなどして、1 桁薄い膜でも 17%の効率を得ることができるというシミュレーション結果を示した後、現行の CIGS をエッチングにより薄膜化することによって太陽電池を作製し、500nm 厚で 10.4%の効率を出すことができたと報告した。

(2) 「高空間分解能カソードルミネッセンスによる CIGS 太陽電池断面の観察」(独、Muller)

CIGS 太陽電池断面の組成分布構造を精密に観察するため、カソードルミネッセンス法を用い、3 段階法で作製された CIGS 太陽電池膜からの発光スペクトルの高分解組成分布マップを作成、結晶粒ごとに発光波長(従って In/Ga 組成比)がかなりばらついていることを見出したほか、背面電極付近での Ga 組成増加による BSF(背面電界)が形成されていることを確認している。ばらつきを抑えることでもつと高効率にできることを示唆した。

(3) 「カルコパイライト半導体の温度誘起相変化の放射光による XRD 観察」(独、Stephan)

既に実用になっている CIS,CGS であるが、これまで報告された平衡状態図(相図)は著者により大幅に異なっており、カルコパイライト相から閃亜鉛鉱相への秩序・無秩序転移温度さえ、まちまちである。

放射光を用いた精密な XRD その場観察・解析を用いて、CIGS 系で従来報告されている平衡状態図(相図)の見直しをおこなっている。この結果、秩序・無秩序転移温度が、 CuInS_2 で 967°C 、 CuInSe_2 で 806°C と決められた。また、従来相変化が分解温度より高く測定できないとされていた CuGaSe_2 においても、Cu 不足組成にすることにより分解を避けることで相変化温度を 1042°C と決定した。

(4) 「太陽電池用4元化合物の理論的研究」(米、Wei)

希少金属 In を使わない多元半導体として CuInS_2 の III 族の In を II 族の亜鉛と IV 族の錫で置き換えた 4 元化合物 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$ が注目されている。4 元半導体の結晶構造は KS(ケステライト)あるいは ST(スタナイト)をとり、その違いは極めて微妙である。NREL の Wei は第 1 原理理論計算によって、多数の組み合わせの 4 元半導体のバンド構造と相の安定性、さらには伝導型の制御についても論じ、KS 構造の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$ が太陽電池応用に最適であること、p 形の起源として Cu 空孔と ZnCu アンチサイトの複合欠陥の可能性を示した。

(5) 「多元化合物の光物性解明のための GW および Bethe-Salpeter 方程式」(仏、Vidal)

現在第 1 原理計算で最もよく利用されている DFT(密度汎関数理論)では、CIS などの光学バンドギャップがかなりの程度過小評価される。これは、DFT が s,p 電子のような広がった電子系に対してはよいが、Cu の満たした 3d 電子など局在性の電子に適用することが困難であることによる。このため、新たに GW 法を用いた第 1 原理計算を行って、多元化合物のバンド計算を行い、バンドギャップを非常によく再現することに成功した。

(6) 「 CuInSe_2 および Cu 不足 ODC 相の ARPES による電子構造評価」(独、Hofmann)

GaAs 基板に MBE 法でエピ成長した CIS(001), CIS(112)および ODC(欠陥カルコパイライト)(112)について、LEED と STM で表面再構成を観察した上で、放射光を用いた極めて精密な角度分解光電子分光(ARPES)を測定し、バンド計算結果と比較した労作である。LEED/STM の結果は CIS の表面再構成構造はどの方位でも $c(4 \times 2)$ であった。ARPES は k_{\parallel} , k_{\perp} ともバンド計算結果を極めて良く再現した。

放射光の波長を変えることによって波動関数の性質(d,p)も明らかにされた。

(7) 「3d 遷移金属ドーピングによるスピントロニクス第 1 原理計算」(仏、Guillemaud)

太陽光吸収スペクトルの利用効率を高めるために、広いバンドの半導体を母体として遷移金属をドーピングした強磁性 DMS(希薄磁性半導体)を考えることによって、50%を超える高効率を期待できるとする理論計算。中間層が吸収層としてのみ働くためには高いスピン偏極をもつことが必要で、200 もの化合物・遷移金属の組み合わせが検討され Cr-doped AlAs が室温強磁性をもち高い変換効率をもたらす可能性があると予測した。

このように、太陽電池関係では、ドイツ、フランスの基礎研究の分厚さと丁寧さが目立った。

B 太陽電池以外

(1) 「SiC(0001)基板からのグラフェン成長」(独、Seyller)

グラフェンは移動度、熱伝導度、機械的強度において優れ、デバイス応用が期待されている。しかし、従来はスコッチテープを用いてグラファイトから機械的に剥離され、デバイス応用に不向きであった。このため、SiC 表面の $\text{SiOH/SiO}_x/\text{SiO}_2$ を $950\text{-}1050^\circ\text{C}$ にて高温処理し、Si フラックス 1ML/min で Si リッチ再構成を出し、 1150°C 以上の高温処理することで表面に C リッチ再構成面を作り、さらに 1250°C 以上で熱処理してグラフェン/界面バッファー/SiC を作製する。さらに水素によって SiC から浮かせることで単層のグラフェンを得た。移動度は 25K で $29000\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達し、室温でも 2500 を得た。キャリア濃度は 10^{11}cm^{-3} であった。興味深いのは、赤外域に非常に大きなファラデー効果(単層グラフェンで旋光角が 6° に達する)を示すことで、これはランダウ準位間の遷移が関与しているとのことであった。

(2) 「多元金属間クラスレート化合物の熱電変換特性」(オーストリア、Rogl)

クラスレート(clathrate)というのは、大きなかご状の単位胞をもち、中にさまざまな元素や分子を包接することができるため、ガスハイドレートクラスレートとして水素貯蔵などの観点から注目されている。この講演は金属間 (intermetallic) クラスレート化合物を、熱電変換材料として利用しようとするもので原子含有クラスレートとして $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ で $S=-206 \mu\text{V/K}$, $ZT=1(@280^\circ\text{C})$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ で $ZT=1.35(@700^\circ\text{C})$ 、多結晶 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ において $ZT=0.8(@600^\circ\text{C})$ を得たことなどの報告があった。

(3) 「鉄系超伝導体の高圧研究」(日大、高橋)

細野グループが発見した鉄系超伝導体は、その後多くのバリエーションの化合物に広がっており、1111型 (LnFeAsO , $T_{c\text{max}}=56\text{K}$), 122型 (AFe_2As_2 , $T_{c\text{max}}=37\text{K}$), 11型 (FeSe , $T_{c\text{max}}=37\text{K}$), 111型 (LiFeAs , $T_{c\text{max}}=18\text{K}$) 42224型・・・などが報告されている。鉄系超伝導体の T_c は強い圧力依存性があることがわかった。高橋は JST-TRIP のメンバーの一人として、他の研究機関で作製されたさまざまなタイプの鉄系超伝導体の高圧特性を、ピストンシリンダー、ダイヤモンドアンビル、キュービックアンビルなどによって研究している。この講演では 1111型と 11型に絞って、研究結果 (PT ダイアグラム等) を報告した。多くの物質で T_c は圧力とともに増大するが、ある圧力で飽和し、さらに加圧すると T_c は減少する。11系ではこの減少は NiAs 構造への相転移が関係していることがわかった。

(4) 「 $\text{ZnSnAs}_2\text{:Mn}$ カルコパイライト半導体における室温強磁性」(長岡技科大、内富)

2000年に筆者らのグループで発見したカルコパイライト型室温強磁性体 $\text{CdGeP}_2\text{:Mn}$ を引き継いで多くの研究機関でカルコパイライト系磁性半導体の研究が進められている。内富らは、MBE法を用いて良質の ZnSnAs_2 薄膜の InP 基板上へのエピ成長に成功、さらに Mn のドーピングにも成功し、5% Mn 添加試料で SQUID 測定により $T_c=333\text{K}$ を見出し、 InP ベースのスピン트로ニクスデバイスへ適用できる可能性を示した。筆者の研究がこのような形で継続発展していることを知って嬉しく思った。

Social Program

9月27日の Welcome Party、9月28日のオペラ鑑賞、9月29日の懇親会、9月30日の Excursion と、social program も盛りだくさんであった。

Bakuには1911年に建造された西欧風の立派なオペラハウスがあり、アゼルバイジャンの作曲家による民族色豊かなオペラが演奏された。内容はロメオとジュリエットの焼き直しの悲劇であるが、歌手の歌唱力には感銘を受けた。



懇親会は、ホテルのビーチに面したテラスを貸し切って行われ、参加者の挨拶につづき、日本人女子学生の歌有り、アゼルバイジャンのダンスありの楽しい会であった。

エクスカージョンでは、Baku 郊外の Qobustan 地区にあるテーブル状の丘に行き、石器時代の古代遺跡の岩に描かれた人物や動物の絵を案内人の説明で見て歩いた。そこからの眺めは雄大であった。



次回 ICTMC18 開催地について

国際諮問委員会において、オーストリアの Rogl 教授から次回 ICTMC を Salzburg で開催したい旨、口頭で提案があり、文書による正式な提案があり次第、メールによる回り持ちの委員会で正式決定することを合意した。閉会式で、Rogl 教授が紹介され、実現に向けて努力するとの決意が表明された。

