



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1503019S

BL番号：BL 11

(様式第 5 号)

セリウムがドーピングされた酸化インジウム膜および酸化セリウム (IV)におけるセリウム価電子状態の評価

Investigation on the electronic states of cerium species for cerium-doped indium oxides and cerium oxide (IV)

小林英治

Eiji KOBAYASHI

長州産業株式会社

Choshu Industry Co., LTD.

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

我々は、水素ドーピングされた In_2O_3 膜に微量の Ce をドーピングした薄膜 (ICO:H) を 200°C の低温でポストアニールすることにより結晶化させ、輸送特性において解決すべき課題となる粒界散乱の影響を回避することで、室温で $130\text{-}145\text{ cm}^2\text{V}^{-2}\text{s}^{-1}$ という高い Hall 移動度の実現に成功した。ICO:H 膜中のセリウムの価電子状態を明らかにするために、私達は ICO:H 膜、セリウムのみをドーピングした酸化インジウム (ICO) 膜および窒化ホウ素を含む CeO_2 ペレットにおける Ce L3-XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトル測定を実施した。膜中の水素を増やすことによって、Ce L3 の中間価数が 3 価の値に近くなることがわかった。膜中の Ce の存在状態が高移動度と関係していることが示唆されたため、本測定は有用であった。

(English)

We have developed cerium-doped hydrogenated indium oxide (ICO:H) films with superior Hall mobility of $130\text{-}145\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. To determine the valence states of Ce dopants, we measured the Ce L_3 -XANES spectra of ICO:H films, CeO_2 -doped In_2O_3 (ICO) films and a reference sample of pressed CeO_2 with boron nitride. The valences of Ce in hydrogenated ICO films were increased to the value close to 3. It was suggested that the existential states of Ce in ICO films were related to high mobility.

2. 背景と目的

Ce をドーピングした In_2O_3 膜 (ICO と略称) はすでに透明導電膜として実用化されている。一方で、最近 In_2O_3 に水素を多量ドーピングした IO:H が高い移動度を示すことが明らかになっている。私達はこの水素ドーピングされた In_2O_3 膜に微量の Ce をドーピングした薄膜 (ICO:H と略称) をアニールすると、移動度が $130\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を越える薄膜が得られ、太陽電池用の透明電極として極めて優れた性能を持っていることを見いだした¹⁾。本研究の目的は、ICO:H の高移動度実現の機構を明らかにし、透明導電膜性能の向上に資することである。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料は、ガラス基板（Eagle XG、700 μ m厚）上に成膜された厚さ100 nmのICO:H膜およびICO膜である。成膜はDCアークプラズマガンを用いたイオンプレーティング法により実施した。蒸着源は、3wt%のCeO₂を含むIn₂O₃焼結体である。図1は、ICO:H膜およびICO膜の移動度のキャリア濃度依存性を示している。

ICO膜およびICO:H膜のCe L₃-XANESのスペクトル測定は、BL11で転換電子収量法により実施した。標準試料は窒化ホウ素粉末と混合しペレットを作成し、室温・大気圧下において透過法で測定した。バックグラウンドは、吸収端よりも低エネルギー側40 eVの領域について最小2乗法により求めた。

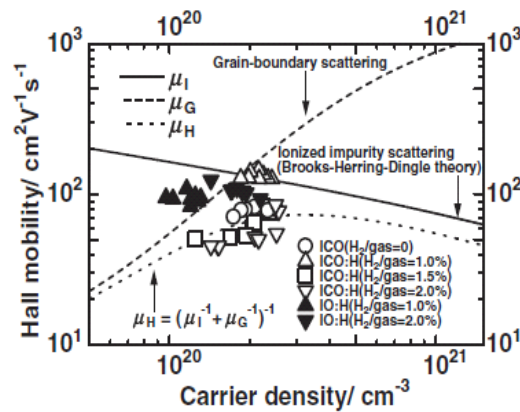


図1 ICO:H膜およびICO膜の移動度のキャリア濃度依存性¹⁾

4. 実験結果と考察

図2にICO:H膜、ICO膜およびCeO₂ペレットのCe L₃-XANESスペクトルを示す。3価のシングルピーク（図中Ce(III)）と4価のダブルピーク（図中Ce(IV)）がそれぞれ観測されている。²⁾ ピーク強度からICO:H膜及びICO膜中のCeは、In置換型と判断され、3価が主体になっていると判断した。ICO:H膜のCeは、ICO膜のCeに比べて、4価のピーク強度が3価のそれに対し、相対的に低くなっていることから、より3価に近い値を示していることが判った。

我々はICO:Hの残留歪はICO膜に比べて抑制されており、ICO:H膜では、ICO膜と比べて大きく、キャリア輸送への結晶粒界散乱効果が激減していることを論じた。¹⁾ Ce³⁺、Ce⁴⁺における6配位のイオン半径は0.115 nm、0.101 nmであり、In³⁺における該イオン半径は0.094 nmである。³⁾ これら、結晶子内でのCeの価電子状態、残留歪および結晶粒界散乱効果を総合的に考察したその結果として、水素ドーピング効果とは、Ceの価電子状態由来のマイクロ歪およびマクロな欠陥（結晶粒界）を効果的にパッシベーションする役割を指す。一方で後述する課題もある。

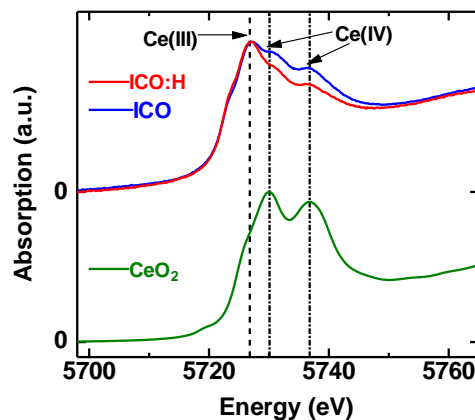


図2 ICO:H膜、ICO膜およびCeO₂ペレットのCe L₃-XANESスペクトル

図3は、ICO:H膜およびICO膜の四端子法により測定された比抵抗と、van der Pauw法により測定されたキャリア密度およびHall移動度のアルゴン-酸素導入比依存性を示す。前述の通り、ICO:H膜でのCeは、ICO膜よりも3価に近い値をとるため、キャリアの供給が減少しているものと推測されるが、図3が示す通り、キャリア密度にはほとんど差がないことが判った。これには2つの原因が考えられる。1つめは、ICO膜では、結晶粒界にキャリアトラップサイトがあり、その結果、総じて減少した、2つめは、ICO:H膜中の水素が浅いドナーを生成する⁴⁾。後者では前記残留歪との整合性に問題が残る。これらは今後、解明すべき課題である。

以上から、(i) CeがInサイトに置換するドーパントとして働くこと、(ii) 残留歪を抑えること、(iii) 結晶粒界散乱のキャリア輸送への影響を抑えること、これらが高Hall移動度を有するICO:H膜実現の設計原理である。

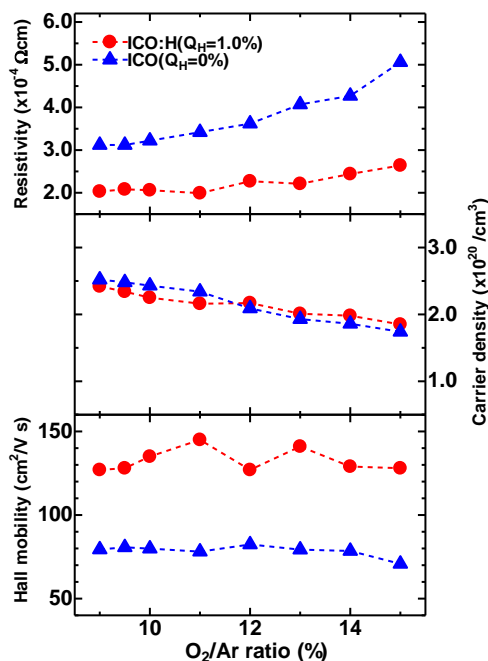


図3 ICO:H膜およびICO膜の電気的な特性

5. 今後の課題

ICO:Hの電子構造、Ceの荷電状態を明確にするために、Ce 3d-4f共鳴光電子分光実験等を検討している。

6. 参考文献

- 1) E. Kobayashi et. al., Applied Physics Express **8**, 015505 (2015).
- 2) C. H. Lee et. al., Phys. Rev. B **60**, 13253 (1999).
- 3) R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A **32** 751 (1976).
- 4) S. Limpijumnong et. al., Phys. Rev. B **80**, 193202 (2009).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

本研究の成果に太陽電池の実施例を加えた論文(フルペーパー)を Solar Energy Materials & Solar Cells (Impact Factor 2015: 5.337)に投稿している。

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

indium oxide, Ce doped, XANES

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2016年2月頃)