

課題番号 : 2015B-E28
 利用課題名 (日本語) : In₂O₃:Ce および In₂O₃:H,Ce の共鳴光電子分光
 Program Title (English) : Resonance photoemission spectroscopy of Ce-doped In₂O₃ and Ce-doped In₂O₃ codoped with H films.
 利用者名(日本語) : 山本哲也¹⁾, 小林啓介¹⁾, 野本淳一¹⁾, 牧野久雄¹⁾, 小林英治²⁾
 Username (English) : T. Yamamoto¹⁾, K. Kobayashi¹⁾, J. Nomoto¹⁾, H. Makino¹⁾, E. Kobayashi²⁾
 所属名(日本語) : 1) 高知工科大学総合研究所, 2) 長州産業株式会社
 Affiliation (English) : 1) Research Institute, Kochi University of Technology, 2) CHOSHU INDUSTRY, Co., Ltd.
 キーワード : Resonance photoemission spectroscopy, In₂O₃, Ce, H

1. 概要 (Summary)

高光電変換効率太陽電池の実現を目的とする高キャリア輸送透明導電膜の研究開発において、薄膜材料を In₂O₃ とした場合、酸素空孔 (V_O) 密度削減が、高キャリア輸送達成のための1つのポイントとなる。我々は、In よりも酸素親和性が強い希土類元素 Ce (3d¹⁰ 4f⁵ 5d¹ 6s²) を解決策として効果的なドーパントとして選択し、かつ精細なV_O 密度制御として H による還元プロセスを開発した。その結果、残留応力の大幅な削減を伴うV_O 密度削減に成功し、Hall 移動度 (μ_{H}) は 130cm²/Vs なる国内外での最高値を確認した (E. Kobayashi, Y. Watabe, and T. Yamamoto, "High-mobility transparent conductive thin films of cerium-doped hydrogenated indium oxide", Applied Physics Express **8** (2015) pp. 015505-1 -015505-3)。

(Ce, H) 同時ドーピングされた In₂O₃ (以下、ICO:H と略称)における解明すべき課題は残っていた。具体的には、(1) 10²⁰ cm⁻³ の電子キャリア密度を越えるキャリア発生の起源、(2) 高 μ_{H} が実現された機構の解明などである。

本課題は、多結晶薄膜 ICO:H 特性の起源を Ce 3d-4f 共鳴光電子分光法により解明するものであり、キャリア輸送理論構築に意義の高いものと判断する。バルク敏感な HAXPES により、電子構造及び化学結合状態について Ce 特有の知見を得ており、それを基に軟X線領域における Ce の共鳴光電子放出を利用して、価電子帯上端から伝導帯下端にかけての領域に現れる状態に Ce がどの様に寄与しているかを近接配位子である酸素との相互作用の特徴を解明することから、キャリア輸送現象への影響を明らかにしたい。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

利用装置は、BL23SU における光電子分光測定装置 (PES : 励起源は軟 X 線放射光 ($h\nu=450\sim 1,500\text{eV}$), GAMMADATA-SCIENTA SES2002 電子エネルギーアナライザー(エネルギー分解能 2 meV 以下))である。Ce M₄(3d_{3/2}), M₅(3d_{5/2}) edge の結合エネルギーは、各々、902.4 eV, 883.8 eV である。

前記論文中、試料(膜厚: 100nm、ガラス基板)の各元素の含有量(ラザフォードバック散乱法による評価)は以下の通りである。本課題では、Ce の濃度 0.5% (CeO₂: 3 wt.% ペレット使用), H₂/gas flow ratio= 1.0%となる。

Table 1. In, Ce, O, and H compositions (in at. %) of ICO and ICO:H films subjected to post-annealing at 200 °C.

| H ₂ /gas flow ratio (%) | In | Ce | O | H |
|------------------------------------|------|-----|------|-----|
| 0 | 34.0 | 0.7 | 64.6 | 0.7 |
| 1.0 | 35.7 | 0.6 | 62.4 | 1.3 |

試料(大きさ:約 1×3×5mm)は4つ用意し、フォトンエネルギー(800~920 eV)を計9点実施した。具体的には、8点(共鳴前4点、共鳴ピーク4点)に加えて、オーグեսペクトルの重なりを区別するために、共鳴よりエネルギーより高エネルギー側に1点の測定を実施した。ビームタイムは、ほぼ、計48時間(試料切り替えの時間ロス、確認のための再測定などを含み、2日間)となり、申請時に予定していた測定は、全て完了した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1に Ce 3d-4f XAS 実験結果を示す。左図、及び右図は H 成膜後アニール前後に相当する。H 後アニールに拘わらず、光電子エネルギー 882 eV 及び 900 eV を中心としたスピン軌道相互作用によるエネルギー分裂 ~18 eV

が明確に観察された(上記、 $M_4(3d_{3/2})$, $M_5(3d_{5/2})$ を参照)。

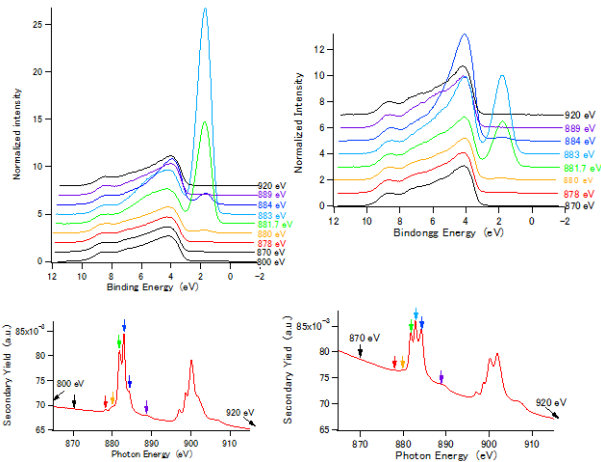


図1. 左図上下:H 後アニール前の ICO:H, 右図上下: H 後アニール前の ICO:H. Ce 3d-4f XAS.

ドーパントである Ce は In(価数は+3)サイト置換した場合(以下の議論では置換率への H 後アニール効果に関する検討は省く)、 Ce^{3+} , あるいは Ce^{4+} の状態となり、後者はキャリア生成を担う。4f 状態が当該酸化物薄膜中で局在し、かつ、 Ce^{3+} 状態、すなわち、形式的に $4f^{15}d^0s^0$ と記述される場合、不対電子を有する 4f 軌道に相当する状態は、化学結合に寄与せず、その結果、エネルギー的に不安定化し、価電子帯よりも高エネルギー側、すなわち、バンドギャップ中に局在する。一方で、4f 状態が、非局在状態の場合、その基底状態 (Ground State) $|\phi_{GS}\rangle$ は、 $|f^0\rangle$ 、 $|f^1\rangle$ 及び $|f^2\rangle$ の線型結合状態となり、4f 軌道に相当する状態は、配位子となる酸素 (O) の価電子軌道 $O 2p$ と強い混成相互作用により、価電子帯内部にウェイトを有する状態となる。すなわち、上記線型結合における $|f^0\rangle$ の振幅が強まる。 $|f^1\rangle$ 、 $|f^2\rangle$ のエネルギー差は、およそ、5 eV であり、 $|f^0\rangle$ 、 $|f^1\rangle$ のエネルギー差は、およそ、11 eV である。

f^1 基底状態に対応する終状態は、配位子 O が、スクリーニングに寄与する f^2 状態、及びスクリーニングに寄与しない f^1 状態とが考えられ、 f^0 基底状態に対応する終状態も、配位子 O が、スクリーニングに

寄与する f^1 状態、及びスクリーニングに寄与しない f^0 状態とが考えられる。これらは混成相互作用の強弱に基づく 4f 状態の局在・非局在の度合いに依存する。

これらを考慮した結果、共鳴エネルギーピークとしては、 Ce^{3+} 状態では 871 eV、881 eV に対応し、 Ce^{4+} 状態は 884 eV、889 eV に対応すると結論した。

ICO:H 成膜後の H アニール処理は、処理前での Ce における主状態 Ce^{3+} を、 Ce^{4+} 状態へと変化させる効果を有することが、本実験により明白となった。

4. その他・特記事項 (Others)

BL23SU ビームライン担当者:藤森伸一。

用語説明:直流アーク放電を用いたイオンプレーティング法とは、薄膜ターゲットを、雰囲気 Ar アークプラズマ(密度 $> 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)状態により、“昇華”させ、薄膜を堆積する物理蒸着法成膜技術の1つである。本実験に用いた試料作製に置いては、成膜中に、酸素ガスや水素ガスを流し、点欠陥制御を行った。スパッタリング法では、ターゲット表面が、流すガス種により変化し、“昇華”ではないために、それに応じ、堆積方向での組成むらが生じる。一方で、“昇華”を成膜原理とする直流アーク放電を用いたイオンプレーティング法では、測定試料である薄膜中において、堆積方向での組成むらは、原理的に排除される。それゆえに、本実験で得られた結果である「H アニール処理は、処理前での Ce における主状態 Ce^{3+} を、 Ce^{4+} 状態へと変化させる効果を有する」は、ホール効果測定による電気特性(電気電気抵抗率、キャリア密度、及びキャリア輸送)を理解することに、直接的な情報を、われわれに供給することから、意義深い測定結果及び解析結果を得た。