

# 目 次

第 33 号 2018 年 12 月

## 研究ノート

- 高性能塗布型ペロブスカイト太陽電池のための材料化学  
..... 若宮淳志 ... 3
- 超ワイドバンドギャップ半導体 AlN における励起子再結合過程の同定  
..... 船戸充, 市川修平, 川上養一 ... 10

## 運営状況

- 寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス..... 18
- 環境安全保健機構併任教員..... 20

投稿案内..... 21

編集後記..... 22

Table of Contents

**Research Reports**

Materials Chemistry for Efficient Printable Perovskite Solar Cells  
..... Atsushi Wakamiya ... 3

Clarifying exciton recombination paths in ultrawide-bandgap  
semiconductor AlN ..... M. Funato, S. Ichikawa, and Y. Kawakami ... 10

**From Organizing Committee**

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus  
..... 18

Concurrent Staffs of the LTM Center ..... 20

**Call for Manuscript** ..... 21

**Editor's Note** ..... 22

# 高性能塗布型ペロブスカイト太陽電池のための材料化学 Materials Chemistry for Efficient Printable Perovskite Solar Cells

若宮淳志

京都大学大化学研究所

A. Wakamiya

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Perovskite solar cells using metal halide perovskites as photo-absorber materials have attracted much attention as cost-effective next generation printable photovoltaics. In a relatively short period, their power conversion efficiencies have been substantially increased, mainly due to the improvement of the fabrication protocols for the perovskite layer as well as the development of new materials for charge collection layers. This paper introduces our research progress on perovskite solar cells in terms of materials chemistry.

## 1. はじめに

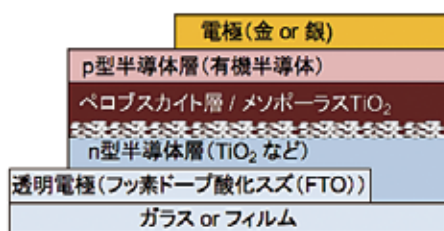
近年,  $ABX_3$  (A:  $CH_3NH_3^+$  (MA と略),  $CH(NH_2)_2^+$  (FA と略),  $Cs^+$  など, B:  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ , など, X:  $I^-$ ,  $Br^-$  など) の構造をもつペロブスカイト半導体を光吸収性材料に用いた「ペロブスカイト太陽電池」が, 次世代太陽電池として急速に注目を集めている. 本太陽電池は, 色素増感型や有機薄膜などの有機系太陽電池と同様に, 各材料の塗布により作製でき, 軽量かつフレキシブルな低コスト太陽電池として期待されている.

本太陽電池は, 2009年に桐蔭横浜大の宮坂らにより報告されたペロブスカイト材料 ( $MAPbX_3$ ,  $X = I, Br$ ) を光吸収性材料として用いた色素増感型太陽電池を起源とする [1]. その後, 2012年には, 本材料を用いた固体型太陽電池が相次いで報告され [2-5], 光電変換効率も 10% を超えたことで, 本太陽電池の開発研究が一気に活発化した. このわずか数年間で, 新たな材料の開発やそれらの成膜方法の開発が進み, その光電変換効率は驚異的な早さで向上し, すでに 20% を超える光電変換効率が報告されている状況にある [6,7]. また, これらの熾烈な効率競争と並行して, ペロブスカイト半導体材料の基礎物性や発電メカニズムの解明研究も進み, 本ペロブスカイト半導体材料がもつ幾つかの興味深い物性も明らかになってきた [8-13]. 本稿では, 本太陽電池の構造と特長について概略を述べるとともに, これまでに我々が材料化学の視点から取り組んできた本太陽電池の開発研究について紹介する.

## 2. デバイス構造とペロブスカイト層の成膜法

ペロブスカイト太陽電池の一般的なデバイス構造を図 1 に示す. メソポーラス  $TiO_2$  層を用いるか否かなど, 用いる材料の違いはあるが, 基本的には, 光吸収層として用いる数百 nm 程度までの厚さのペロブスカイト層を, そこで生成した正孔および電子の各電荷を選択的に取り出すための p 型および n 型の半導体層で挟んだ構造である. また, 透明導電性基板から積層する材料の順により, デバイス構造は順型及び逆型構造として分類される.

(a) 順型構造の例



(b) 逆型構造の例

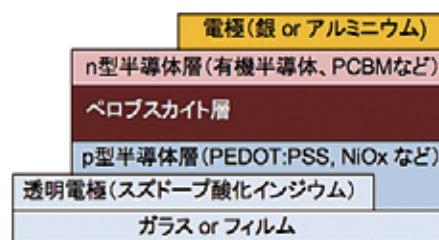


図 1. ペロブスカイト太陽電池のデバイス構造.

いずれのデバイス構造の場合でも、高い光電変換特性を得る上でまず重要になってくるのが、いかに質の高いペロブスカイト半導体の薄膜を作製できるかである。この数年で一気に進んだ本太陽電池の高効率化には、ペロブスカイト層の作製方法の改良・開発の寄与が大きい。ペロブスカイト薄膜の作製方法としては、材料の溶液を塗布する方法 [2-5] の他、材料を共蒸着する方法 [14] や  $\text{PbI}_2$  層に  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (MAI と略) の蒸気を暴露する方法 [15] など報告されているが、ロール to ロール方式への展開という観点から、溶液の塗布法は特に魅力的である。その溶液塗布法は、大きく分けて、1) 材料の溶液を基板に塗布する一段階溶液法 [2-4] と、2) まず、 $\text{PbI}_2$  の溶液の塗布により基板上に  $\text{PbI}_2$  層を形成し、その後得られた基板を MAI のアルコール溶液に浸漬してペロブスカイト層を形成する二段階溶液法 [5] の 2 つが知られている。

### 3. 高純度化 $\text{PbI}_2$ 材料の開発

本太陽電池の開発研究が始まった当初は、光電変換効率が 10% を超える太陽電池が報告されていたものの、その論文中でも特性のばらつきが大きく [2]、同様に太陽電池を作製しても、光電変換効率に再現性が得られないという問題があった。このことは、さらなる高性能化に向けた新たな材料開発やメカニズム解明研究を進める上で大きな障壁であり、再現性よく高性能太陽電池を作製する技術開発が課題となっていた。

$\text{MAPbI}_3$  などのペロブスカイト材料は、DMF (*N,N*-ジメチルホルムアミド) や DMSO (ジメチルスルホキシド) といった極性の高い有機溶媒によく溶けるが、水にも容易に溶解してしまうことがわかっていた。そこで我々は、大気中の水や酸素の影響による特性のばらつきを抑えることを目的に、成膜操作は全て不活性ガス雰囲気下のグローブボックス中 (酸素, 水, < 0.1 ppm) で行い、用いる材料と溶媒は徹底的に再結晶と脱水精製を行うこととした。しかし、当初の検討では、最後まで精製せずに用いていた材料が一つあった。99.999% (trace metal basis) もの高純度の試薬として販売されていたヨウ化鉛 ( $\text{PbI}_2$ ) である。この条件で、実際に二段階溶液法を行ってみると、 $\text{PbI}_2$  の 1 mol/L の DMF 溶液を調整する過程で、グローブボックス中で 70 °C で一晩攪拌しても完全には溶解せず、沈殿物が残ってしまうことがわかった (図 2a)。この溶液を用いてペロブスカイト層を成膜しても、作製した太陽電池の光電変換効率は 5% 程度と低く、照射によってもすぐに劣化してしまうものであった。そこで我々は、5N グレードの  $\text{PbI}_2$  の残りの 0.001% の純度を疑い、市販の  $\text{PbI}_2$  に含まれる水分量をカールフィッシャー滴定での測定した結果、驚いたことに 2000 ppm もの水分を含むことを見出した。市販の  $\text{PbI}_2$  は、真空条件下で融点 (402 °C) 以上の温度での昇華・蒸留することによって容易に精製でき、これにより水分量は 100 ppm 以下にまで除去することができた。この精製した  $\text{PbI}_2$  を用いることで、1 mol/L の透明な DMF 溶液を速やかに調整でき、この溶液を用いてペロブスカイト層を成膜することで、10% を

超える光電変換効率をもつ太陽電池が再現性よく作製できることがわかった(図 2b) [16]. ICP-MASS を用いた元素分析により, 我々の手法により精製した  $\text{PbI}_2$  は, 水が除去されただけでなく, 元素純度も飛躍的に向上することも確認している [17]. 現在, 本手法により精製した  $\text{PbI}_2$  は「ペロブスカイト用前駆体材料」として国内試薬メーカーから市販化され, 本分野での標準材料として国内外で広く用いられている [18].

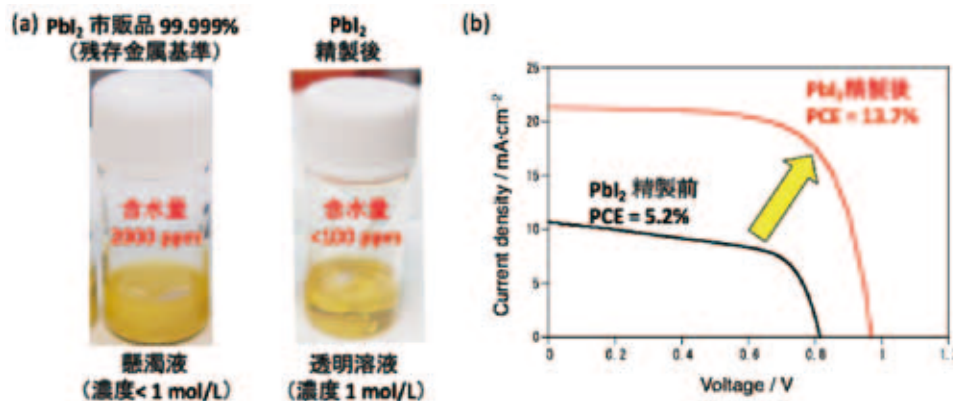


図 2. (a)  $\text{PbI}_2$  の含水量と有機溶媒への溶解性の違い. (b) ペロブスカイト太陽電池の特性 (J-V 曲線): 短絡電流密度(縦軸との交点値  $J_{sc}$ )=21.0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 開放電圧(横軸との交点  $V_{oc}$ )=0.96 V, 曲線因子 (FF)=0.68, 1 sun = 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  の光量の場合, 光電変換効率 (PCE) = 13.7% はこれら 3 つの掛け算で算出される.

#### 4. ペロブスカイト材料の光物性と発電メカニズム

材料の高純度化により品質の高いペロブスカイト半導体の薄膜が作製できるようになり, これらを用いて様々な光物性を測定することで, 本材料の特性や発電メカニズムが明らかになってきた. 化学研究所の金光教授らとの共同研究により, 発光特性を詳細に検討することで, 本材料の光励起後の電子状態を明らかにした [8-12]. 例えば, 石英基板上に作製したペロブスカイト ( $\text{MAPbI}_3$ ) の試料に対して, 300 fs の光パルス照射し, 発光強度や光吸収特性の変化とその減衰時間を評価したところ, 光励起直後の発光強度は, 励起するレーザーの強度の二乗に比例することがわかった [9]. これは, 得られた発光が励起子によるものではなく, 正孔と電子との再結合によるものであることを明確に示す実験結果である. すなわち, 本材料は光吸収により励起子ではなく, 正孔と電子のフリーキャリアを形成しているものと考えられる. その束縛エネルギーも 6 meV と見積もられ [10], 室温で十分に正孔と電子に解離していることが示唆されている. これらの特性は, 一般に励起子の拡散長が 10 nm と短い有機材料とは決定的に異なり, 光電変換素子における極めて有利な特性であると言える. また, 本ペロブスカイト材料では, 生成した電荷がそれぞれ高い移動度をもつ [13]. これらの特性をあわせて考えると, ペロブスカイト太陽電池では, 数百 nm もの厚さの膜を光吸収層に用いた場合でも効率よく発電することもよく理解できる. これらの結果から, 本太陽電池の発電メカニズムは, 図 3a に示すように, 光吸収によりペロブスカイト層内に生成した各電荷を正孔および電子輸送層を介して各電極へ回収することで発電するものと考えられる. すなわち, 光電変換効率をさらに向上させるためには, いかにペロブスカイト層で生成した正孔及び電子を選択的に取り出して各電極へと効率的に回収する優れた半導体材料を開発できるかが重要となってくる.

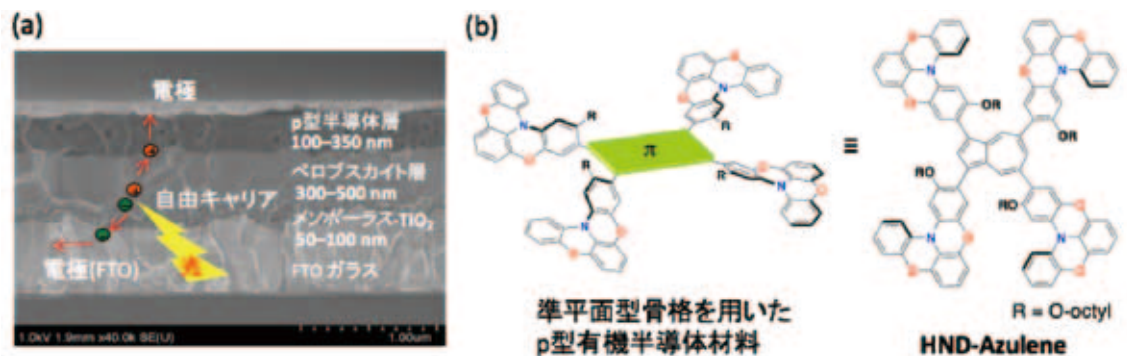


図 3. (a) デバイスの断面 SEM 像と発電メカニズム. (b) 準平面骨格を用いた p 型有機半導体材料.

## 5. p 型半導体材料の開発

一般に、順型構造の素子では、p 型の電荷輸送層の材料として、Spiro-OMeTAD と呼ばれる有機半導体材料が標準材料として用いられている。本化合物は固体の色素増感型太陽電池の正孔輸送性材料として開発されたものであり [19]，製造コストが高く，その正孔移動度も  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs 程度 [20] であるなど，より優れた有機半導体材料を開発する余地は十分にある。これまでに，ペロブスカイト太陽電池の新たな p 型電荷輸送層材料として，様々な有機半導体材料の開発研究が活発化しているが，Spiro-OMeTAD を凌駕する太陽電池特性を示す材料は依然限られている状況である。

そこで我々は，これまでに，有機半導体材料の独自の鍵骨格として開発を進めてきた「準平面型骨格」[21-25] を用いて，ペロブスカイト太陽電池用の p 型有機半導体材料の開発に取り組んだ。アズレンを核構造として準平面型骨格を 4 つ導入した座布団型分子 (HND-Azulene) を設計・合成した (図 3b) [26]。本材料をペロブスカイト太陽電池の p 型半導体層として用いることで，従来の球状構造をもつ Spiro-OMeTAD を用いた場合 (短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) = 21.0 mA/cm<sup>2</sup>，開放電圧 ( $V_{oc}$ ) = 0.96 V，曲線因子 (FF) = 0.68，光電変換効率 (PCE) = 13.7%) に比べても (図 1 参照)，特に曲線因子と開放電圧の向上に伴って，光電変換効率が大きく向上することを見出した ( $J_{sc}$  = 20.7 mA/cm<sup>2</sup>， $V_{oc}$  = 1.04 V，FF = 0.73，PCE = 15.7%) [26]。また，一連の有機半導体材料の基礎特性と太陽電池特性を詳細に比較することにより，ペロブスカイト太陽電池の p 型半導体層材料として求められる物性と材料の設計指針を明らかにすることができた [26]。

一方，本材料を用いた太陽電池の作製の最適化検討を進める中で，ペロブスカイト層の作製方法の違いによっても，依然，光電変換効率が向上することも明らかになってきた。前述の太陽電池のペロブスカイト層は二段階溶液法を用いて作製していたが，改良型の一段階溶液法 (図 4) を用いることで，より平坦性の高いペロブスカイト層を形成することができ，これによりさらに高い光電変換効率が得られることが報告されている [27-28]。改良型の一段階溶液法とは，ペロブスカイトの構成成分を含む溶液をスピンドコートする途中でトルエンなどの溶媒 (ペロブスカイト材料が溶けにくい貧溶媒) を添加するものであり，いわゆるソルベントエンジニアリング法と呼ばれるものである (図 4)。本手法を用いて作製したペロブスカイト層に対して，HND-Azulene を p 型材料に用いたセルを作製したところ，光電変換効率は 16.5% に向上し [26]，さらに最適化を進めることで 19% 近くまで達している。本太陽電池の高性能化には，まだペロブスカイト層の作製法の最適化が不十分であり，改善の余地があることを示唆する結果である。

## 6. 改良型一段階溶液法の最適化

そこで、次に我々は改良型の一段階溶液法の最適化に取り組んだ(図4)。本手法を用いることで、MAPbI<sub>3</sub>とSpiro-OMeTADといった標準的な材料を用いた太陽電池でも20%を超える光電変換効率が得られるようになってきている[29]。本塗布法における鍵は、用いる溶媒の選択と、トルエンなど貧溶媒の滴下のタイミング、その後の加熱乾燥過程である。本手法では、スピンコート終了時には透明な膜が得られ、続く100℃までの加熱過程で真っ黒いペロブスカイト膜へと速やかに変化する。透明な膜はMA<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>8</sub>・2DMSO[30]といった中間体錯体の形成に対応し、用いる溶媒の揮発性と材料の溶解性を考慮した選択が重要である。また、貧溶媒の添加のタイミングは、スピンコート終了時に透明な膜が得られるように、それぞれの作業環境に応じて最適化する必要がある。例えば、我々がN<sub>2</sub>ボックス中でDMF/DMSO(3/1)の溶液を用いた場合、そのタイミングは1秒単位で特性が変わる非常にプロセス幅の狭いものであったが、途中で得られる膜をしっかりと観察しながら操作することで、グループ内の誰もが高性能太陽電池の作製を再現することが可能である。また、我々は本手法のための高純度のペロブスカイトの前駆体材料(MAPbI<sub>3</sub>・DMF)の開発にも成功している[31]。本前駆体材料は錯体であることに起因して、従来のPbI<sub>2</sub>とMAIをそれぞれ混ぜて用いる場合に比べても、各種極性溶媒に速やかに溶解する。この特性を活かして、本材料のDMSO溶液を用いることで、より広いプロセス幅でペロブスカイト層を成膜することが可能になっている。このような一般性の高い塗布法の開発は、本太陽電池の実用化を視野に入れた大面積モジュールの製造プロセスの開発にも極めて重要である。

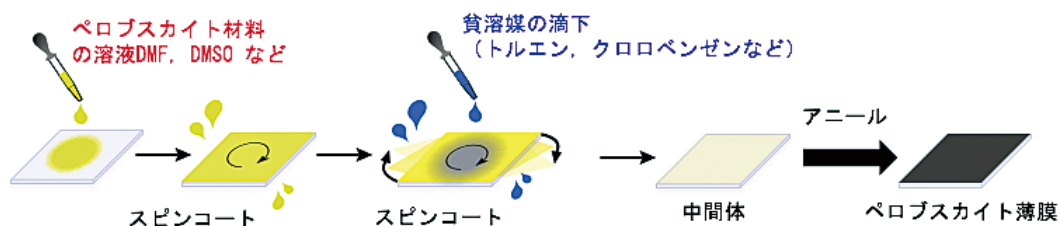


図4. 改良型一段階溶液法.

## 7. ペロブスカイト半導体材料の改良と鉛フリーペロブスカイト太陽電池への展開

本太陽電池で用いられるABX<sub>3</sub>型のペロブスカイト半導体材料は、ペロブスカイト構造を形成できる許容因子(Tolerance factor)を満たす範囲で様々なイオンを組み合わせることができ、これにより電子構造を制御することが可能である。例えば、Aサイトカチオンとして、MA<sup>+</sup>の代わりにもう少し大きなFA<sup>+</sup>を用いることで、バンドギャップを小さくすることができ、その光吸収端はMAPbI<sub>3</sub>の800nmからFAPbI<sub>3</sub>では840nmにまで長波長化することもできる。ペロブスカイトの相転移と安定性の向上の観点からも、Cs<sub>0.05</sub>(MA<sub>0.17</sub>FA<sub>0.83</sub>)<sub>0.85</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>[32]などの複数のイオンを混合したmixed型のペロブスカイト材料を用いた太陽電池デバイスが主流になりつつあり、これにより20%を超える光電変換効率が報告されている。我々もこれまでに、独自に開発した高純度化前駆体材料(FAPbI<sub>3</sub>-DMF)[29]を前駆体原料としたmixed型ペロブスカイト材料を用いて、21.2%の光電変換効率を達成している。

鉛(Pb)を用いたペロブスカイト太陽電池の高性能化が進む一方で、鉛の環境への影響が危惧されており、本太陽電池の実用化の観点からは、環境負荷の少ないペロブスカイト太陽電池の開発とその高性能化が求められている。Bサイトカチオンの鉛(Pb)をスズ(Sn)に置き換えたスズ系ペロ

ブスカイト太陽電池がその候補の一つとして期待されている。しかし、その光電変換効率は依然低く、最近になって7%を超える光電変換効率が報告され始めているものの [33-35]、その再現性も低いことが課題となっている。これは鉛の場合に比べて  $\text{Sn}^{2+}$  が酸化されやすいことに加えて、均一なスズ系ペロブスカイトの薄膜を再現性よく作製できないことに起因する問題であった。最近我々は、塗布による薄膜の生成メカニズムを考え、高温の貧溶媒の塗布 (HAT 法) と溶媒の蒸気量を制御した加熱 (SVA 法) を組み合わせた独自の塗布法により、均一なスズ系ペロブスカイト薄膜を再現性よくできる手法を開発した [36]。これにより、7%以上の光電変換効率を再現性よく示す太陽電池が作製できるようになってきている。ようやく標準デバイスの作製が可能になった状況であるが、今後この手法をもとに、鉛フリーペロブスカイト太陽電池の開発研究が加速するものと期待される。

## 8. まとめと今後の展開

以上、ペロブスカイト太陽電池について、その概略と研究開発状況について、我々の研究を中心に概説した。溶液の塗布により作製する本太陽電池の開発研究では、新しい材料開発に加えてその薄膜の作製方法など、化学的なアプローチが有用であることが明らかになってきた。本太陽電池の研究は、アカデミアでの基礎研究にとどまらず、その実用化を目指したモジュール研究も活発化している。我々は、JST-COI プロジェクトや NEDO プロジェクトで得られたこれまでの研究成果をもとに、H28 年度より京都大学インキュベーションプログラム (第 1 期) に採択頂き、その実用化にむけた開発研究にも取り組んでいる。今年の 1 月には、京都大学発ベンチャーとして、「(株) エネコートテクノロジーズ」(代表取締役 加藤尚哉) を設立した。今後は、アカデミアでの基礎研究を進めるとともに、モジュールの製造プロセス開発にも取り組み、本太陽電池の実用化に貢献したい。

## 謝辞

本研究は、JST-COI, JST-ALCA, JST-PRESTO, JST-CREST, JST-ERATO, NEDO, および京都大学インキュベーションプログラムの支援を受けて行われたものである。また、嶋崎 愛氏、石倉靖久氏、尾崎雅司氏、薬丸信也氏、中村智也氏、ジェイウェイ リウ博士、リチャード マーディー助教、斉藤高志助教、島川祐一教授、半田岳人氏、金光義彦教授をはじめ多くの共同研究者に深謝する。

## 参考文献

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [2] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science* **338**, 643 (2012).
- [3] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N.-G. Park, *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012).
- [4] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. I. Seok, *Nat. Photonics* **7**, 486 (2013).
- [5] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nature* **499**, 316 (2013).
- [6] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Nature*, **517**, 476 (2015).
- [7] M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J.-P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosoni, K.-H. Dahmen, F. D. Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Nat. Energy* **1**, 15017 (2016).
- [8] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Express* **7**, 032302 (2014).
- [9] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11610 (2014).



- [10] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *IEEE J. Photovolt.* **5**, 401 (2015).
- [11] Y. Yamada, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 482 (2015).
- [12] Y. Yamada, T. Yamada, L. Q. Phuong, N. Maruyama, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, Y. Kanemitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10456 (2015).
- [13] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13818 (2014).
- [14] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature* **501**, 395 (2013).
- [15] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, and Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 622 (2014).
- [16] A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Ogomi, S. Hayase, and Y. Murata, *Chem. Lett.* **43**, 711 (2014).
- [17] 若宮淳志, 遠藤 克, 村田靖次郎, 特願 2014-008540.
- [18] 東京化成工業(株)ペロブスカイト太陽電池研究用試薬「ヨウ化鉛(II)精製品」L0279.
- [19] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **395**, 583 (1998).
- [20] D. Poplavskyy, J. Nelson, *J. Appl. Phys.* **93**, 341 (2003).
- [21] A. Wakamiya, H. Nishimura, T. Fukushima, F. Suzuki, A. Saeki, S. Seki, I. Osaka, T. Sasamori, M. Murata, Y. Murata, H. Kaji, *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 5800 (2014).
- [22] H. Nishimura, T. Fukushima, A. Wakamiya, Y. Murata, H. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 726 (2016).
- [23] H. Nishimura, Y. Hasegawa, A. Wakamiya, and Y. Murata, *Chem. Lett.* **46**, 817 (2017).
- [24] H. Nishimura, K. Tanaka, Y. Morisaki, Y. Chujyo, A. Wakamiya, Y. Murata, *J. Org. Chem.* **82**, 5242 (2017).
- [25] A. Wakamiya, H. Nishimura, Y. Murata, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **74**, 1128 (2016).
- [26] H. Nishimura, N. Ishida, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15656 (2015).
- [27] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat. Mater.* **13**, 897 (2014).
- [28] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.-B. Cheng, and L. Spiccia, *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 9898 (2014).
- [29] 若宮淳志, 廣瀬由美, 嶋崎 愛, PCT/JP2016/087529.
- [30] Y. Rong, Z. Tang, Y. Zhao, X. Zhong, S. Venkatesan, H. Graham, M. Patton, Y. Jing, A.M. Guloy, and Y. Yao: *Nanoscale* **7**, 10595 (2015).
- [31] 東京化成工業(株)ペロブスカイト太陽電池用「PbI<sub>2</sub>/MAI (1:1)-DMF Complex」P2415.
- [32] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa, Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Energy Env. Sci.* **9**, 1989 (2016).
- [33] W. Liao, D. Zhao, Y. Yu, C. R. Grice, C. Wang, A. J. Cimaroli, P. Schulz, W. Meng, K. Zhu, R.-G. Xiong, Y. Yan, *Adv. Mater.* **28**, 9333 (2016).
- [34] Z. Zhao, F. Gu, Y. Li, W. Sun, S. Ye, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Adv. Sci.* **4**, 1700204 (2017).
- [35] S. Shao, J. Liu, G. Portale, H.-H. Fang, G. R. Blake, G. H. ten Brink, L. J. A. Koster, M. A. Loi, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702019 (2018).
- [36] J. Liu, M. Ozaki, S. Yakumar, T. Handa, R. Nishikubo, Y. Kanemitsu, A. Saeki, Y. Murata, R. Murdey, A. Wakamiya, *Angew. Chem., Int. Ed.* **57**, 13221 (2018).

#### 著者略歴



若宮淳志 (Wakamiya Atsushi)

2003年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程 修了

2003年 名古屋大学大学院理学研究科 助手・助教

2010年 京都大学化学研究所 准教授

2018年 京都大学化学研究所 教授(現職)

# 超ワイドバンドギャップ半導体 AlN における励起子再結合過程の同定

## Clarifying exciton recombination paths in ultrawide-bandgap semiconductor AlN

船戸充, 市川修平, 川上養一

京都大学大学院工学研究科

M. Funato, S. Ichikawa, and Y. Kawakami

Graduate School of Engineering, Kyoto University

Dominant nonradiative recombination paths in ultrawide-bandgap semiconductor AlN are investigated using temperature-dependent cathodoluminescence (CL) mapping measurements. The dark spot contrasts originating from nonradiative recombination at threading dislocations (TDs) drastically decrease upon elevating the temperature above ~60 K. This is interpreted by considering that generated excitons are captured by point defects (PDs) before reaching TDs. Compared with other nitride semiconductors such as GaN, AlN involves much more PDs due to the smaller formation energies of vacancies, which significantly contribute to determining the recombination process in AlN.

### 1. はじめに

III 族窒化物半導体は、文字通り III 族元素 (Al, Ga, In など) と窒素との化合物半導体である。その室温でのバンドギャップ (禁制帯幅) は、InN の 0.6 eV (波長約 2  $\mu\text{m}$ ) から GaN の 3.4 eV (365 nm) を経て、AlN の 6.0 eV (210 nm) に至る広いエネルギー範囲をカバーしており、そのことが様々な応用分野を産んでいる。例えば 2014 年のノーベル物理学賞の対象となった高効率な青色発光ダイオード (LED) は、InN と GaN の混晶である  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  をベースとしており、In 組成  $x$  を適切に調整することにより青色に相当するバンドギャップを持たせている。また最近では、GaN や  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の広いバンドギャップを利用した高周波あるいはハイパワー電子デバイスにも大きな注目が集まっている。あるいは、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  は波長 210 から 350 nm 程度の深紫外域をカバーすることができることから、水銀ランプを代替する紫外光源としても注目を集めている。特に光源応用を目指すとき、その基礎的な光物性を理解し、それを制御することが重要であると考えており、本稿では、AlN におけるキャリア再結合を律速している過程について考察する。

### 2. 窒化アルミニウム (AlN)

AlN は、室温において 6.0 eV のバンドギャップを持つことから、従来は「絶縁体」と考えられてきたが、最近になって LED として機能することがデモンストレーションされ [1], 「半導体」として位置づけられるようになってきた。半導体発光デバイスでは、注入した電子正孔対が再結合するときに発光するため、そのプロセスの詳細を理解することが基礎物性的にも、デバイス応用的にも重要である。特に AlN におけるキャリア再結合過程においては、電子と正孔が緩やかに結びついて安定化した励起子が重要な役割を担っている。というのも、励起子結合エネ

ルギーが 53.7 meV であるため [2], 実デバイスで重要な室温においても, 励起子が安定に存在しうるためである. 実際, フォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) の温度依存性の測定から, 室温における発光の起源が自由励起子発光であることがわかっている [3,4]. また, われわれの作製した AlN サンプルでは, 不純物が少ないため, 極低温において励起子微細構造が明瞭に観察され, 自由励起子発光が支配的であることも実験的に確認されている [4]. (電子正孔相互作用や励起子フォノン相互作用を考慮した励起子微細構造の解析も行っている [2,4].) したがって以下の議論では, 発光の起源は, 温度にかかわらず自由励起子であることを前提とする.

サンプルの作製には有機金属気相成長法を用いた. この方法は, 化合物半導体発光デバイスの標準的な作製方法であり, 水素などのキャリアガスで有機 III 族原料 (トリメチルアルミニウム, トリメチルガリウム) と窒素用原料であるアンモニアを基板上まで運び, そこで薄膜を形成する手法である. 光デバイスの基本的構造である量子井戸構造など, 薄膜多層構造を制御性良く, 大量生産するのに適した方法として, 広く用いられている. まず, AlN 基板を  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$  の混合液 (重量比 3 : 1, 90°C) で, 10 分間処理して表面酸化膜を除去した後, ただちに有機金属気相成長装置に導入した. AlN 基板の結晶面方位は (0001)*c* 面あるいは (10 $\bar{1}$ 2)*r* 面とした. アンモニア (+ $\text{H}_2$  キャリア) 雰囲気中, 1215°C での熱処理により, さらに表面の清浄度を高めた後, 温度を 1200°C にセットして, AlN を 400 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  成長した.

異なる結晶面 (*c* および *r* 面) を用いた理由を簡単に説明する. 単結晶の窒化物半導体は, *c* 面上において結晶成長が比較的容易であることが知られており, 従来, デバイスもこの面上に作製されてきた. 一方で物性的には, ピエゾ分極の発生による輻射再結合確率の低減などネガティブな側面も持っている. そこで, 結晶成長が比較的容易で, かつピエゾ分極が低減できる面として, *c* 面から傾斜した半極性面が注目を集めている [5]. AlN 系材料について, われわれの研究室では, *r* 面における輻射再結合確率の向上の実証 [6] や LED のデモンストレーション [7] を行っており, 本稿でも *c* 面と *r* 面を比較した.

評価には, 主として液体ヘリウム温度から室温まで温度可変なカソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) 装置を利用した. この装置は走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy: SEM) に付属したものである. SEM の場合, 電子銃から出射した電子線によって生成される二次電子から表面構造像を得ている. 一方, CL は, 電子線によって励起された電子正孔対が再結合する際の輻射であり, SEM 同様, 空間分解測定 (マッピング) が可能である. 本研究で用いた装置では, 同一装置内で SEM と CL が測定できる構成となっているため, 同一箇所での表面像と発光像の直接的な比較が可能である. 加速電圧を 5 kV と比較的低下圧にすることにより, 電子線励起が有機金属気相成長法で成長した AlN 膜内のみで起こるようにした.

### 3. CL マッピング測定

代表的な非輻射再結合中心としては, 図 1(a) に示したように, 貫通転位 (線欠陥, Threading dislocations: TDs) と点欠陥 (Point defects: PDs) を考える必要がある. 後者については後述するとして, まずは TD の起源を述べておきたい. 現状では, AlN 基板がまだ高品質ではないため, らせん転位や混合転位, 刃状転位を含んでいる. 今回使用した基板では, 概ね  $10^8 / \text{cm}^2$  の面密度で TD が存在していることが透過型電子顕微鏡観察によりわかっている. この基板由来の TD が有機金属気相成長した窒化物半導体薄膜中にも伝播する.

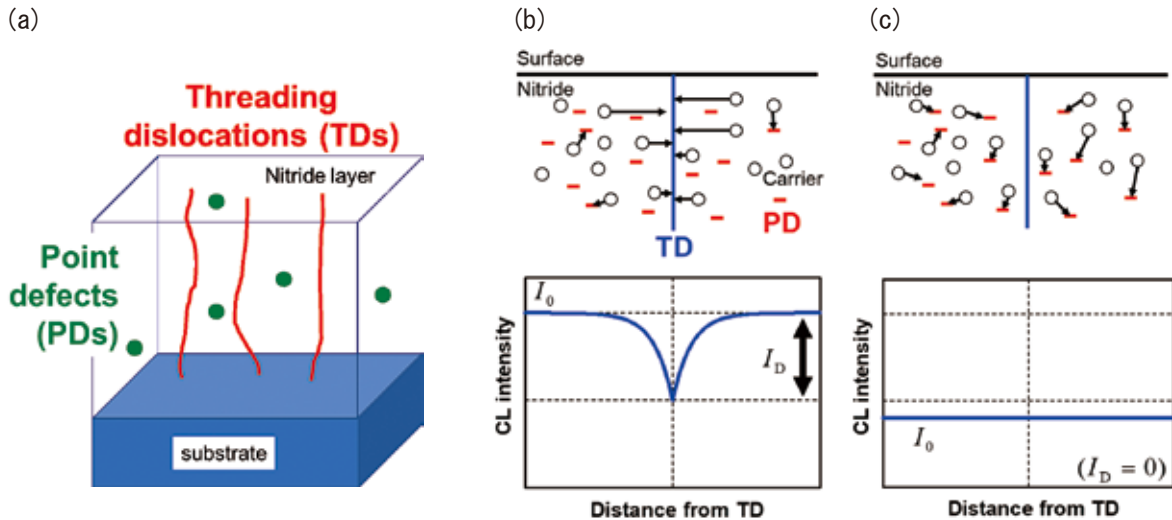


図 1. (a) 基板上的に作製した窒化物半導体における代表的な非輻射中心である貫通転位 (TD) および点欠陥 (PD) の概略図. (b) 励起したキャリア (励起子) が TD に捕獲される確率が高い場合, および (c) 励起子が TD に捕獲する前に PD に捕獲される場合の断面概略図とその時の CL コントラスト.

励起子の再結合は, TD による非輻射再結合, PD による非輻射再結合, および輻射再結合の, 主として 3 種の再結合過程の競合で決定される. TD と PD による非輻射再結合の競合の様子を図 1(b) と (c) に示した. 図 1(b) のように, TD に多くの励起子が捕獲される状況では, 表面から CL マッピングを取った時, TD が暗点として観察されるはずである. 一方で, 図 1(c) に示したように, PD での再結合が優勢な場合, TD による暗点が消失する可能性がある. つまり, 暗点が見えないことが, TD がないことを保証する十分条件とはなりえないと言い換えてもよい. GaN や InGaN では TD が暗点として観察されるという報告が多数なされているが [8,9], AlN, あるいは Al 組成の大きな  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  では, まだ系統的な研究がなされていなかった.

図 2 は, 本研究で作製した  $c$  および  $r$  面 AlN の CL マッピング像の温度依存性の例である. 図 2(a) は SEM 像で, 構造的に何ら特徴のない領域を測定していることを保障している. 一方, CL マッピングに関しては, 低温では TD によるコントラストが観察されているが, 温度を上げると, それが弱まっていくことがわかる. このような現象は GaN や InGaN では観察されていないことから, AlN 特有の物性があることを示している. 定性的には, 40 ~ 60 K では, 少なくとも TD 周りでは, TD で非輻射的に再結合する励起子が多いのに対して, 室温では TD 近傍であっても PD で非輻射再結合する励起子が増えていくことを示唆している. 定量的に解析するため, 等方的なキャリア移動を仮定し, コントラストを次式の 2 次元的なプロファイルでフィットした.

$$I(r) = I_0 - I_D \exp\left(-\frac{r}{L_{\text{eff}}}\right).$$

ここで,  $I_0$  と  $I_D$  はそれぞれ TD から十分離れた領域での CL 強度と TD 近傍での CL 強度の減少分であり (図 1 参照), コントラストが TD からの距離  $r$  によって変化していく様子  $I(r)$  を, 実効的な拡散長  $L_{\text{eff}}$  で記述している [10]. 広い温度範囲でフィットした結果を図 3 に示す. なお, コントラストは  $I_D/I_0$  で定義した.

極低温から温度を上げるに従い, 拡散長はいったん長くなる [図 3(a)]. これは, 熱エネルギーの増加による励起子の動きの活性化を示していると考えられ, それに伴い, 空間的に長く移動

した励起子が TD に捕らえられる確率が高まるため、TD によるコントラストが大きくなると理解することができる [ 図 1(b) および図 3(b) ]. 一方で、より高温にして室温に近づけたとき拡散長は短くなる傾向を示し [ 図 3(a) ], 励起子の空間移動が不活性化した結果、図 1(c) のメカニズムによりコントラストが小さくなるものと考えられる。

温度上昇による拡散長の減少は、具体的には、*c* 面 AlN においては  $L_{\text{eff}} \propto T^{-1.7}$ 、*r* 面 AlN においては  $L_{\text{eff}} \propto T^{-0.65}$  で記述することが可能であった。この特性の律速段階を考えるにあたり、まずは、拡散長の一般式を提示する。

$$L_{\text{eff}} = \sqrt{D \cdot \tau} = \sqrt{\frac{\mu k_B T}{e} \cdot \tau}$$

*D* は拡散係数、 $\tau$  はキャリア寿命、 $\mu$  はキャリア移動度、 $k_B$  はボルツマン定数、*T* は温度、*e* は素電荷である。第 2 項から第 3 項への変形にはアインシュタインの関係が成立すると仮定した。このうち、温度依存性があるのは、 $\mu$  と  $\tau$  (と *T* そのもの) である。温度が上がるに従い格子振動が増すので、 $\mu \propto T^{-1.5}$  となる傾向がある [11]。したがって、 $L_{\text{eff}} \propto T^{-0.25} \cdot \tau$  となり、上記した実験結果を再現するには、 $\tau$  の温度依存性が重要な役割を果たしていることがわかる。

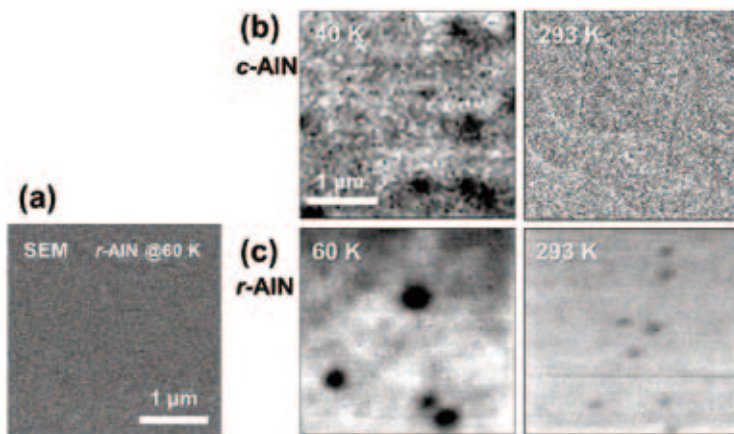


図 2. (a)*r* 面 AlN 層の表面 SEM 像. (b)40 と 293 K で測定した *c* 面 AlN の表面 CL マッピング像. (c)60 と 293 K で測定した *r* 面 AlN の表面 CL マッピング像. 40 ~ 60 K では TD による暗点が観察されるが、室温ではそのコントラストが弱まっており、励起子再結合プロセスに温度依存があることを示している。

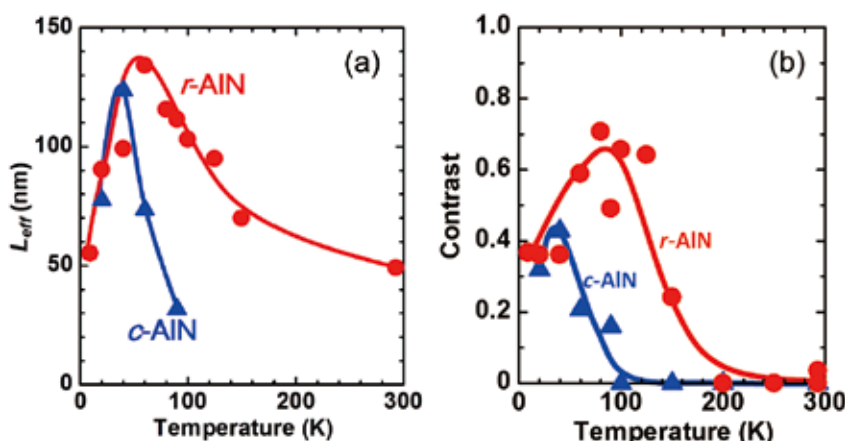


図 3. フィットで得られた、*r* 面および *c* 面 AlN での (a) 実効拡散長と (b) コントラスト. 図中の曲線はガイドのために引いたものである。

その  $\tau$  は、輻射再結合寿命 ( $\tau_r$ ) および非輻射再結合寿命 ( $\tau_{nr}$ ) を用いて、 $\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}$  と表すことができる。このうち、輻射再結合寿命の温度依存性は、今回対象としているような (量子効果のない) バルキーな結晶の場合、 $\tau_r = AT$  と温度に比例することが知られている (*A* は比例定数)

[12]. ここで重要な結論は、この輻射再結合の温度依存性では、実験的に求めた拡散長  $L_{\text{eff}}$  の温度依存性を再現できない、ということであり、逆に、それを再現するには非輻射の寄与を考えなければならない、ということである。低温において、TD は非輻射再結合中心として観察されていたことを考えると、室温付近では、それによるコントラストを発現させないほど、PD による非輻射再結合が活性化して(励起子の動きを妨げて)いるとってよいであろう。

この結論をサポートするために、輻射再結合と TD および PD による非輻射再結合を考えて、図 3(b) に示した CL コントラストが再現できるかどうかを検討した。まず、非輻射再結合寿命は、キャリアが非輻射再結合中心に捕獲される確率を考え、

$$\tau_{\text{nr}} = \frac{1}{v_{\text{th}} N \sigma(T)} = \frac{1}{\sqrt{3k_{\text{B}}T/m^*} N \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{A}}}{k_{\text{B}}T}\right)}$$

と表すことができる。  $v_{\text{th}}$  は熱速度であり、有効質量  $m^*$  などを用いて  $\sqrt{3k_{\text{B}}T/m^*}$  と記述することができる。また、  $\sigma(T)$  は PD あるいは TD によるキャリアの捕獲断面積であり、一般に、活性化エネルギー  $E_{\text{A}}$  によるアレニウス型の温度依存性を持つと考えられている。一方、発光強度は、全遷移確率に対する輻射再結合確率の割合に比例するので、TD から十分離れたところでの CL 強度  $I_0$  は、

$$I_0 = \frac{\tau_{\text{r}}^{-1}}{\tau_{\text{r}}^{-1} + \tau_{\text{nr(PD)}}^{-1}} g$$

となる。  $\tau_{\text{nr(PD)}}$  は PD による非輻射再結合寿命、  $g$  は励起子の生成レートである。一方、TD 近傍での CL 強度  $I_0 - I_{\text{D}}$  については、TD の寄与を考慮して、

$$I_0 - I_{\text{D}} = \frac{\tau_{\text{r}}^{-1}}{\tau_{\text{r}}^{-1} + \tau_{\text{nr(TD)}}^{-1} + \tau_{\text{nr(PD)}}^{-1}} g$$

となるから、上記の  $\tau_{\text{r}}$  と  $\tau_{\text{nr}}$  の温度依存性の式を代入すると、コントラスト  $I_{\text{D}}/I_0$  の計算が原理的には可能となる。ただしフィッティングパラメータが多いため、それを減らすことを目的として、PL の温度依存性の測定を別途行い、活性化エネルギーを求めておいた。また、その過程で、PD は低温側と高温側で 2 種類考えなければならないことも判明したため、それも考慮して CL コントラストのフィットを行った。図 4 に結果を示した。

図 4(a) および (b) のシンボルは、それぞれ、 $c$  面および  $r$  面 AIN での CL コントラストの実験結果であり、図 3(b) と同一のものである。図 4(c), (d) はそれぞれの AIN において、コントラストを再現するために仮定した輻射寿命と、TD および二つの PD による非輻射寿命である。輻射寿命は温度に比例している。一方で、非輻射寿命は、基本的に、温度が高くなると、短くなる傾向にある。これは、上記の式にあるように、キャリアの熱速度が増すうえに、捕獲断面積が大きくなるためである。 $c$  面と  $r$  面基板は同じバルク結晶から切り出したものであるから、TD と二つの PD の活性化エネルギーは  $c$  面と  $r$  面 AIN で共通であると仮定しており、それにより、フィッティングパラメータの低減(つまり、フィットの精度向上)を図っている。これらの寿命によって計算されるコントラストを、図 4(a), (b) 中に曲線で描いてある。CL コントラストが非常によく再現されており、室温付近では、TD 近傍においても PD が主たる非輻射再結合過程であるとの結論を裏付けている。(このことは、図 4(c), (d) において、高温側の寿命  $\tau_{\text{total}}$  が PD2 によって決定されていることから確認できる。)

ここでは詳細は述べなかったが、PLの温度依存性の解析とこれまでの報告から、PDの起源としては、Al空孔( $V_{Al}$ )と窒素サイトを置換した酸素不純物( $O_N$ )との複合欠陥( $V_{Al-2(O_N)}$ )を考えている。一つ強調しておきたいことは、ここでの観察結果は、われわれの作製したAlNだけの問題ではなく、AlN固有の特性を表していると思われるという点である。というのも、第一原理計算によると、AlNにおける $V_{Al}$ の生成エネルギーは*n*型AlNでは負になっており[13]、欠陥があった方が、系が安定することが示唆されているからである。このような負の生成エネルギーを持った点欠陥はGaNでは見つかっておらず、実際、GaNやInGaNのCLマッピングにおいては、温度にかかわらずTDによる暗点が観察されている。すなわち、AlNに比べて、GaNではPD密度が低いと考えられる。加えて、InGaN青色LEDでは80%を超える外部量子効率が達成されている[14]のに対して、AlGaN系LEDの外部量子効率は高くても20%であり[15]、その要因の一つとして点欠陥の存在が考えられる。深紫外デバイス応用に向けて、点欠陥のさらなる物性の解明に加え、その抑制を図る必要がある。

最後に、*c*面と*r*面の相違についてコメントする。非常に大雑把には、CLコントラストは同様の傾向を示していることから、ここで述べたPDの寄与は結晶面方位に依存せず、材料固有の特性であることを裏付けていると考えている。一方で、*c*面のほうが、より低温でCLコントラストがなくなることは、*c*面上AlNにおいて、PDへの捕獲確率がより大きいことを示唆している。この原因は未解明であるが、結晶の成長条件を各結晶面において調整していることから、その差が現れている可能性がある。成長条件との関連の解明も必要であろう。

#### 4. まとめ

超ワイドギャップ半導体AlNにおける励起子の再結合過程を、CLマッピングの温度依存性で評価した。従来可視から近紫外域で用いられてきたGaNやInGaNと異なり、点欠陥が主たる非輻射再結合中心であることが実験的に示された。この要因として、そもそも材料物性的に点欠陥(特にAl空孔)の形成エネルギーが小さいことを指摘した。デバイス応用に向けて、現在、点

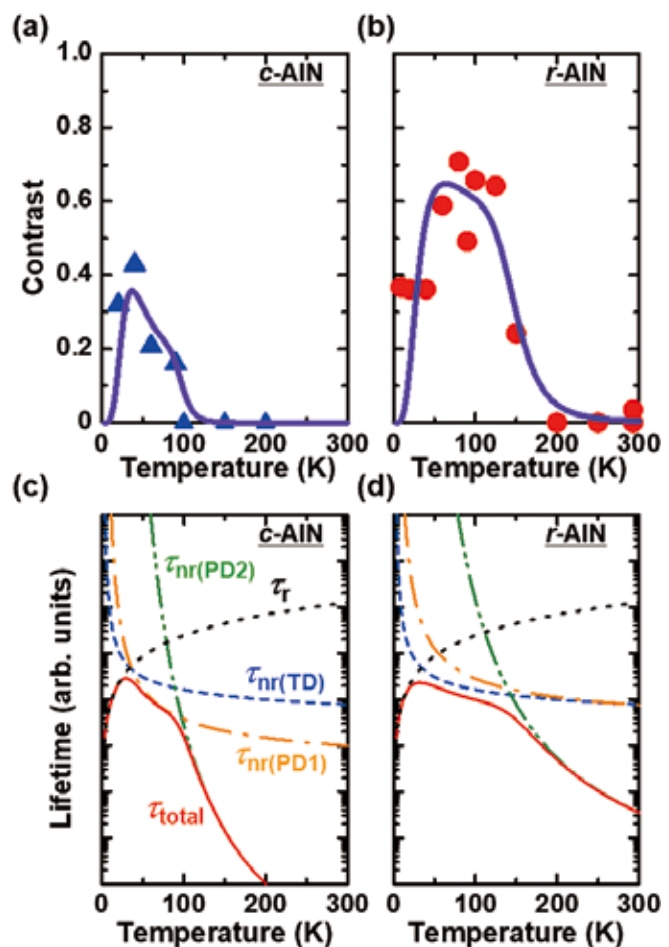


図4. (a), (b)CLコントラストの温度依存性. (a)は*c*面AlN, (b)は*r*面AlNの結果であり、シンボルが実験結果、曲線が(c), (d)の寿命を仮定した場合のフィットの結果である. (c)に示した $\tau_{total}$ は、
$$\tau_{total}^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr(TD)}^{-1} + \tau_{nr(PD1)}^{-1} + \tau_{nr(PD2)}^{-1}$$
で与えられるトータルの再結合寿命である。

欠陥を低減する手法の開発が進められつつある。Si 添加 [16,17] や UV 光照射結晶成長 [18] などによる、フェルミ準位の制御を通じた欠陥生成エネルギーの増大の提案、実証の報告があり、今後、ますます、点欠陥の抑制とそれによる高発光効率化が図られていくものと思われる。

## 謝辞

AIN 基板と提供いただいた JFE ミネラル(株)に感謝いたします。また、CL 測定に関しては、三重大学の平松和政教授、三宅秀人教授にご指導いただきました。本研究の一部には、科学研究費補助金 (JP15H05732, JP16H02332, JP16H06426) を使用しました。

## 参考文献

- [1] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, *Nature*, **441**, 325 (2006).
- [2] R. Ishii, M. Funato, and Y. Kawakami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 091001 (2014).
- [3] M. Funato, K. Matsuda, R. G. Banal, R. Ishii, and Y. Kawakami, *Appl. Phys. Express* **5**, 082001 (2012).
- [4] R. Ishii, M. Funato, and Y. Kawakami, *Phys. Rev. B*, **87**, 161204(R) (2013).
- [5] M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L659 (2006).
- [6] S. Ichikawa, Y. Iwata, M. Funato, S. Nagata, and Y. Kawakami, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 252102 (2014).
- [7] R. Akaike, S. Ichikawa, M. Funato, and Y. Kawakami, *Appl. Phys. Express* **11**, 061001 (2018).
- [8] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1195 (1998).
- [9] J. Liang, X. Hongling, W. Xiaoliang, W. Cuimei, D. Qingwen, L. Zhidong, D. Jieqin, W. Zhanguo, and H. Xun, *J. Semicond.* **34**, 113002 (2013).
- [10] この式は、参考文献 [5] をはじめ多くの論文で採用されている式であるが、実際には、 $r \gg L_{\text{eff}}$  の時に成立する近似式である。ただし、より厳密な式を用いようとする、現時点では未確定なパラメータを使用しなくてはならず、フィットが一意に収束しないため、本研究ではこの近似式を用いた。なお、TD のコア径を適当に仮定した場合の厳密なフィットと今回採用した近似フィットでは、解析の定量性に大きな影響がないことは確認している。より厳密なコントラストの表現は、以下の論文にある。E. E. Yakimov, *J. Alloy Compd.* **627**, 344 (2015); K. K. Sabelfeld, V. M. Kaganer, C. Pfüller, and O. Brandt, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 405101 (2017).
- [11] 例えば、S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3<sup>rd</sup> ed. (Wiley-Interscience, 2016).
- [12] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, and R. J. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2337 (1987).
- [13] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **65**, 155212 (2002).
- [14] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sange, M. Sano and T. Mukai, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 354002 (2010).
- [15] T. Takano, T. Mino, J. Sakai, N. Noguchi, K. Tsubaki, and H. Hirayama, *Appl. Phys. Express* **10**, 031002 (2017).
- [16] H. Murotani, D. Akase, K. Anai, Y. Yamada, H. Miyake, and K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 042110 (2012).
- [17] S. F. Chichibu, H. Miyake, Y. Ishikawa, M. Tashiro, T. Ohtomo, K. Furusawa, K. Hazu, K. Hiramatsu, and A. Uedono, *J. Appl. Phys.* **113**, 213506 (2013).
- [18] Z. Bryan, I. Bryan, B. E. Gaddy, P. Reddy, L. Hussey, M. Bobea, W. Guo, M. Hoffmann, R. Kirste, J. Tweedie, M. Gerhold, D. L. Irving, Z. Sitar, and R. Collazo, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 222101 (2014).



## 著者略歴



船戸 充 (Funato Mitsuru)

1991年 京都大学工学研究科修士課程修了

1991年 京都大学工学部 助手

2002年 京都大学工学研究科 講師

2007年 京都大学工学研究科 准教授, 現在に至る

この間

2000年 京都大学 博士(工学)

2000-2001年 英ヘリオットワット大学物理学教室研究員

現在の研究テーマは, 発光素子応用を見据えた, 窒化物半導体の結晶成長と物性評価



市川 修平 (Ichikawa Syuhei)

2017年 京都大学工学研究科博士後期課程修了. 博士(工学)取得

2017年 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 特任助教

2018年 大阪大学工学研究科 助教, 現在に至る

現在の研究テーマは, 狭帯域・波長安定発光素子応用を目指した希土類添加窒化物半導体の結晶成長と光学特性評価



川上 養一 (Kawakami Yoichi)

1989年 大阪大学工学研究科博士後期課程修了. 博士(工学)取得

1989年 京都大学工学部 助手

1997年 京都大学工学研究科 助教授

2007年 京都大学工学研究科 教授, 現在に至る

この間,

1991-1992年 英ヘリオットワット大学物理学教室研究員

2011年 応用物理学会フェロー

現在の研究テーマは, 窒化物半導体ナノ構造における励起子の時間空間分解分光とそれに基づく新機能デバイスの開発と照明応用

## 運 営 状 況

### 寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成 30 年度

単位：リットル

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合計
理学研究科・化学	813	530	238	677	611	249	3,118
理学研究科・物理学第一	6,537	8,026	7,256	8,027	7,240	5,942	43,028
理学研究科・その他	65	0	0	0	0	68	133
人間・環境学研究科	450	291	57	73	382	290	1,543
工学研究科	0	0	497	418	404	110	1,429
医学研究科	489	412	416	497	514	412	2,740
薬学研究科	91	28	27	186	26	27	385
農学研究科	106	0	94	108	0	48	356
物質－細胞統合システム拠点	0	42	0	0	43	0	85
環境安全保健機構 (低温物質管理部門及び物性科学センター)	1,254	1,033	1,414	1,280	814	2,080	7,875
合 計	9,805	10,362	9,999	11,266	10,034	9,226	60,692

### 液体窒素供給量

平成 30 年度

単位：リットル

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合計
理学研究科・化学(含窒素ガス利用分)	3,982	4,289	3,926	3,878	4,364	3,684	24,123
理学研究科・物理学第一	2,531	2,529	2,491	2,609	2,811	2,350	15,321
理学研究科・その他	727	785	788	670	766	513	4,249
人間・環境学研究科	398	585	511	494	733	743	3,464
工学研究科	459	733	599	640	549	632	3,612
医学研究科	818	600	791	783	863	572	4,427
医学部附属病院	0	22	11	30	30	20	113
薬学研究科	0	100	400	403	1,006	598	2,507
農学研究科	1,863	2,039	2,077	2,079	2,164	1,973	12,195
エネルギー科学研究科	465	512	1,116	1,175	1,252	941	5,461
情報学研究科	0	0	0	0	0	11	11
生命科学研究所	829	834	833	716	907	831	4,950
地球環境学堂	20	0	24	20	24	76	164
ウイルス・再生医科学研究所	1,843	1,824	1,482	2,246	1,705	1,566	10,666
国際高等研究院	178	60	268	0	63	32	601
放射性同位元素総合センター	171	180	172	89	113	80	805
物質－細胞統合システム拠点	647	901	652	845	674	1,092	4,811
外部機関との連携研究室	0	118	224	349	353	232	1,276
環境安全保健機構・低温物質管理部門	510	520	456	797	421	665	3,369
合 計	15,441	16,631	16,821	17,823	18,798	16,611	102,125

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成 30 年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	2,217	1,784	2,264	1,947	2,747	2,557	13,516
エネルギー理工学研究所	140	337	353	363	336	180	1,709
生存圏研究所	53	0	0	0	57	0	110
農学研究科	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	0	0	0	0	0	0	0
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	61	160	72	70	149	117	629
合 計	2,471	2,281	2,689	2,380	3,289	2,854	15,964

液体窒素供給量

平成 30 年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	2,147	2,480	2,555	2,752	2,601	2,926	15,461
エネルギー理工学研究所	1,200	1,267	1,595	1,304	1,728	1,299	8,393
生存圏研究所	212	259	399	376	368	419	2,033
農学研究科	525	409	654	544	603	217	2,952
防災研究所	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	44	104	214	168	326	95	951
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	0	30	0	0	0	0	30
合 計	4,128	4,549	5,417	5,144	5,626	4,956	29,820

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成 30 年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・電子工学	216	236	154	224	418	463	1,711
工学研究科・材料化学	206	67	224	205	350	218	1,270
工学研究科・物質エネルギー化学	393	700	403	336	484	285	2,601
工学研究科・分子工学	121	77	104	102	136	71	611
工学研究科・高分子化学	48	34	77	36	39	64	298
工学研究科・合成・生物化学	125	102	103	111	95	109	645
東京大学新領域創成科学研究科	0	0	0	109	0	0	109
合 計	1,109	1,216	1,065	1,123	1,522	1,210	7,245

液体窒素供給量

平成 30 年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・都市環境工学	28	23	5	24	0	16	96
工学研究科・機械理工学専攻	71	71	70	68	81	48	409
工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻	52	67	65	105	75	60	424
工学研究科・原子核工学専攻	78	0	0	43	102	108	331
工学研究科・電気工学	2,670	964	680	1,693	1,310	58	7,375
工学研究科・電子工学	10,940	11,188	10,578	11,153	12,400	10,524	66,783
工学研究科・材料化学	1,569	1,676	1,877	1,780	1,659	1,717	10,278
工学研究科・物質エネルギー化学	786	1,111	781	971	1,092	625	5,366
工学研究科・分子工学	529	592	557	718	546	445	3,387
工学研究科・高分子化学	807	857	987	1,093	931	1,009	5,684
工学研究科・合成・生物化学	1,108	1,329	1,199	1,237	1,139	1,474	7,486
工学研究科・化学工学	63	87	168	341	187	78	924
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	0	0	0	0	0	8	8
合 計	18,701	17,965	16,967	19,226	19,522	16,170	108,551

環境安全保健機構 低温物質管理部門 / 附属物性科学センター 併任教員名簿

平成 30 年 4 月 1 日

氏名	職	部屋番号	所属・連絡先
吉村 一良	教授	理学研究科 6 号館 281	TEL3898 kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp
佐々木 豊	教授	総合研究 5 号館 307	TEL3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢持 秀起	教授	総合研究 5 号館 410	TEL4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋 孝仁	教授	総合研究 5 号館 407	TEL9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松原 明	准教授	ダークマター実験棟	TEL3787 akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐藤 智	准教授	総合研究 5 号館 303	TEL7755 sbsato@em.biophys.kyoto-u.ac.jp
大塚 晃弘	准教授	総合研究 5 号館 403	TEL4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中野 義明	助教	総合研究 5 号館 310	TEL4061 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
北川 俊作	助教	理学部 5 号館 140	TEL3752 kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp

「京都大学物性科学センター誌（LTMセンター誌）」への投稿のお誘い  
並びに原稿の作成要領  
Call for Manuscripts for  
"Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

吉村一良<sup>1,2</sup>, 編集委員会<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院理学研究科, <sup>2</sup>京都大学物性科学センター

K. Yoshimura<sup>1,2</sup> and Editorial Committee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University,

<sup>2</sup>Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

所属の後にAbstractを数行、英文で書いてください。

## 1. はじめに

「京都大学物性科学センター誌（通称：LTMセンター誌，英文名：Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)）では，環境安全保健機構が提供する寒剤・共通機器の利用者の皆様や関係者の皆様より「研究ノート」，「技術ノート」，「サロン」への投稿を歓迎いたします。投稿されました原稿は，編集委員会で審議のうえ掲載の可否を決定いたします。投稿にあたっては，電子ファイルを下記<sup>†</sup>宛にお送りください。また，併せて印刷原稿も<sup>†</sup>宛に郵送または持参いただきますようお願いいたします。初校刷りは電子ファイルより作成しますので，以下第2章を御参照のうえMS-Wordを用いて作成してください。InDesignまたはQuarkXPressのファイルでも結構です。また，pdfファイルも併せてお送りください。なお，編集委員会からの原稿依頼も行いますので，依頼させていただいた際にはよろしくお申し上げます。

## 2. 原稿の作成要領

A4用紙（レターサイズではありません）の上下左右に25 mm ずつマージンをとって，和文表題，英文表題，和文著者・所属，英文著者・所属，アブストラクト（英文），本文，参考文献，著者写真（35mm（幅）×40mm（高さ）），著者略歴の順に記述してください。1 ページ目は，必ず上から5 cm程度余白を空けて表題を書いてください。本文1行あたり全角45文字，1ページあたり40行を基準にしてください。漢字・かな・カナにはMS明朝，英字・数字には必ずTimes New Roman，本文中の見出しにはMSゴシック（またはこれらに準じる書体にしてください。ボールドは避けてください。）を使用してください。表題は14 point，著者・所属は12 point，本文は10.5 point，図・表のキャプションは10 pointの文字を用いてください。本文中，物理記号を表す記号は斜体（イタリック），単位記号は立体（ローマン）で表記し，物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを1個入れてください。また，章の間にもスペースを1行設けてください。句読点は「.,」に統一してください。

図は高解像度のものを本文中に貼り付けてください。カラー印刷が可能ですので，できるだけカラーの図を使用してください。印刷原稿の右下に鉛筆でページ番号を振ってください。その他の細部については，本稿ならびに下記Ref. [1,2] のスタイルを参考にしてください。

## 参 考 文 献

[引用番号] 著者名，雑誌名，巻数，最初のページ番号，年の順でお願いします。  
例)

[1] 寺嶋孝仁，京都大学物性科学センター誌 **30**, 26 (2016).

[2] K. Yoshimura, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) **1**, 13 (2003).

<sup>†</sup> 京都大学物性科学センター誌編集委員会，〒606-8501京都市左京区吉田本町，  
TEL : 075-753-9521, FAX: 075-753-9521, E-mail: [terashim@scl.kyoto-u.ac.jp](mailto:terashim@scl.kyoto-u.ac.jp) (寺嶋孝仁) .

## 編集後記

本センター誌は前身の「低温物質科学研究センター誌」の頃より、6月と12月の毎年2回発行しております。例年12月発行分の編集作業を行っている頃はちょうど紅葉の盛りになります。LTM 研究棟からは南側のきれいに色づいた木々越しに吉田山から東山方面が見渡せ、一年を通して最も美しい時を迎えています。

本年は安定した体制で運用されている寒剤供給サービスに加え、クリーンルーム、NMR についての共同利用体制が整備され、旧 LTM センター改組の目的である研究支援体制の充実に向けて着実な進歩を遂げた一年になりました。

また、本号から編集陣にも新しい方に加わっていただきました。今後、より充実した体制で京大の幅広い研究を紹介していきたいと考えております。ますますのご支援をお願いいたします。

T. T.

京都大学 物性科学センター誌 (LTM センター誌)

Low Temperature and Materials Sciences

(Kyoto University)

第33号 2018年12月 Volume 33, December 2018

編集委員会：寺嶋 孝仁 (編集委員長), 吉村一良,  
矢持 秀起, 石田 憲二, 中村 裕之,  
笠原 裕一, 藤原 直樹, 前里 光彦, 藤田 晃司

事務局：〒 606-8501 京都市左京区吉田本町  
京都大学環境安全保健機構 物性科学センター  
Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

E-mail: [terashim@scl.kyoto-u.ac.jp](mailto:terashim@scl.kyoto-u.ac.jp) (寺嶋孝仁)

印刷：創文堂印刷株式会社

