

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 19 年度

修士論文

高キャリア移動度を有する

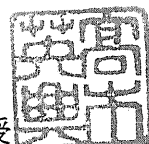
p 型酸化物半導体の開発

Development of p-type oxide semiconductors
with high carrier mobility

2008 年 1 月 29 日提出

指導教員：高木 英典 教授

野原 実 准教授



66120 : 小林 玲緒

目次

目次	1
第1章 序論	4
1.1 酸化物導電材料の歴史	4
1.1.1 透明電極材料としての開発	4
1.1.2 半導体材料としての開発	4
1.1.3 次世代半導体に向けた p 型酸化物半導体の開発	5
1.2 酸化物半導体の基礎物理	5
1.2.1 基礎事項	5
1.2.2 酸化物半導体の電子構造	8
1.3 代表的な酸化物(硫化物)半導体	10
1.3.1 ZnO	10
1.3.2 a-In-Ga-Zn-O	11
1.3.3 Cu ₂ O	12
1.3.4 CuAlO ₂	13
1.3.5 CuAlS ₂	13
第2章 目的	14
2.1 本研究の目的	14
第3章 実験方法	16
3.1 試料の合成	16
3.1.1 試薬	16
3.1.2 アモルファスクエン酸法 (硝酸使用)	17
3.1.3 高圧合成法	18
3.2 物性測定	18
3.2.1 抵抗測定	18
3.2.2 Hall 測定	19
3.2.3 磁化測定	20
第4章 実験・結果	21
4.1 d _{t_g} ⁶ 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置	21
4.1.1 CuRhO ₂	22
4.1.2 MRh ₂ O ₄ (M = Zn, Mg, Cd)	26
4.1.3 CuRhO ₂ と MRh ₂ O ₄ (M = Zn, Mg, Cd)の伝導度の差に関する考察	29
4.2 d ¹⁰ 軌道を価電子帯に用いる電子配置	33
4.2.1 CuBO ₂	33
4.2.2 CuBS ₂	37
4.3 s ² 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置	41
4.3.1 Bi ₂ Sn ₂ O ₇	42
4.3.2 BiVO ₄	45

4.3.3 SnNb_2O_6	48
第5章 総括.....	51
5.1 電子配置の有効性の検証.....	51
5.2 既存の p 型酸化物半導体との比較.....	53
5.3 今後への展望.....	54
謝辞.....	55
参考文献.....	56

緒言

瀬戸物などからイメージされるように、酸化物は電気を流さない材料の代表として考えられていた。しかし、酸化物は絶縁体から半導体、金属、超伝導体に至る広い範囲の電気伝導性を示す材料である事が明らかになってきている。酸化物導電材料は伝導度では金属まであと一歩及ばないものの、可視光に対して透明であることなど、酸化物ならではの特徴を活かした応用が図られている。例えば、透明でありながら高い伝導度を示す ITO(Indium Tin Oxide, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)はディスプレイなどの電極材料として広く使われ、我々の生活に欠かせない材料となっている。

近年では、酸化物半導体の開発例が多数報告されてきている。例えば、酸化物半導体を用いた薄膜トランジスタ(TFT)が実用化目前となっている。これは、次世代 TFT に要求されている特性、すなわち【1】高キャリア移動度、【2】低プロセス温度、【3】可視光透明性の3点を満足する n 型酸化物が開発されたことによる。そのキャリア移動度は、代表的な TFT 材料であるアモルファスシリコンを上回っている。これは、n 型酸化物の伝導帯が分散の大きい金属元素のバンドからなり、キャリア移動度が高いためである。

一方で、p 型酸化物のデバイス応用は遅れている。それは上記の3条件を満たす p 型酸化物が無いためである。p 型酸化物では半導体の最も基本的な特性である高いキャリア移動度を実現する事さえ困難であると言える。これは、一般に酸化物では、正孔が伝導する価電子帯上端が局在性の強い $\text{O}2p$ バンドからなるため、キャリア移動度が非常に低くなる事が原因である。

酸化物半導体の応用を進める上で、n 型と p 型を併用できなければ、低エネルギー消費かつ高速な動作を可能とする CMOS などのデバイスを作成する事ができない。そのため、p 型酸化物半導体の開発が求められている。

本論文では、第一章で酸化物の電子構造上の特徴を、実際の物質を例にとりながら説明する。第二章では、本研究の目的である「高キャリア移動度 p 型酸化物半導体を得るために適した電子構造を、実験的に検証する」事を宣言し、具体的な電子構造と、それを満たすモデル物質について述べる。第三章で実験に関する情報を記述する。第四章では、第二章で述べたモデル物質に関する実験結果を紹介する。最後に第五章で本研究の総括と今後への展望をまとめ、論文を結ぶ事とする。

第1章 序論

1.1 酸化物導電材料の歴史

1.1.1 透明電極材料としての開発

1954年、G. Rupprechtは In_2O_3 膜が透明性を示すとともに、 $0.1\ \Omega\text{cm}$ 程度の導電性を示す事を明らかにした[1]。これが酸化物導電材料研究の幕開けである。1968年、Philips社の研究者によりITO (Indium Tin Oxide, Snドープ In_2O_3)膜が $2 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ という低い抵抗率を示す事が報告された[2]。この直後の1970年代初頭、液晶の登場とともに、電圧印加電極として透明導電材料に注目が集まった。これにより学問的研究から、産業応用に研究の方向性がシフトして行く事となった。現在、ITO膜は他の酸化物導電材料に比べ低い抵抗率を有する事、エッチング特性が良い事、ガラス基板に対する強固な付着力を持つ事、透明度の高さ、電気化学的な安定性が高い事などから、液晶ディスプレイなどの透明電極としてほぼ100%用いられる材料となっている。

1970年代、 SnO_2 膜もまた透明導電材料として注目を集めていたが、導電性面でITOに劣る事から用途がない状態が続いていた。しかし、化学的安定性が高い事から、1990年ごろからアモルファス太陽電池形成用の透明導電基板として利用が始まった。アモルファス太陽電池の製膜は強還元プラズマを用いるが、その強還元雰囲気能耐えられる酸化物として SnO_2 が適していた。

1980年代には ZnO 膜が検討された。ドーパントとしてAlが有効であることが発見され、抵抗率もITOよりやや大きい程度である。酸に非常に弱いという弱点を持つ。近年、ITOにおいてIn資源の枯渇が懸念されており、資源の豊富な ZnO に注目が集まりつつある。

1.1.2 半導体材料としての開発

半導体の性能はキャリア移動度に左右される。酸化物半導体($\mu \sim 10^2\text{cm}^2/\text{Vs}$)は、単結晶シリコン($\mu \sim 10^3\text{cm}^2/\text{Vs}$)や、GaAs($\mu \sim 10^4\text{cm}^2/\text{Vs}$)のような化合物半導体に比べるとキャリア移動度が著しく低いため、電子回路への応用は進んでこなかった。しかし近年、酸化物の有するワイドギャップ性を利用した半導体応用例が多数報告されている。例えば ZnO において、その大きな直接遷移ギャップを利用した青色発光ダイオードが報告されている[3]。



図1-1 ZnO青色発光ダイオード[3]

酸化物半導体のテーマとして盛んに研究されている対象が、ディスプレイなどに用いられる薄膜トランジスタ (TFT) である。ディスプレイの光学性能を劣化させないためには、TFTは透明な方が良い。しかし現状では、TFTはアモルファスシリコンや、多結晶シリコン (ポリシリコン) で作られている。シリコンのバンドギャップは 1.1eV のため、これらは可視光に対して不透明である。そのため、可視光に対して透明な酸化物が、それらに代わる材料として有望視されている。

酸化物の透明性以外の特性に注目した応用も考えられている。例えば、アモルファス酸化物である a-In-Ga-Zn-O は、室温で製膜しても移動度が減少しない特性を持つ。低プロセス温度が可能

になることで、プラスチックのような柔軟性を持った基板の上に製膜できる。これにより、曲げる事が可能なディスプレイなどが実現できると考えられている。

1.1.3 次世代半導体に向けた p 型酸化物半導体の開発

酸化物半導体の応用は、ほとんどが n 型に限られている。1.2.2.1 節で後述するが、このような特徴は、「典型的な酸化物の電子構造は n 型半導体に適するが、p 型半導体には不適である」という事実に起因する。しかし、半導体の応用を考える上で、p 型と n 型を併用する事は非常に重要である。ダイオードなどを実現する pn 接合の形成や、高速で低消費電力な相補的回路 (CMOS) が実現できるからである。そのため、p 型酸化物半導体の開発が強く求められている。

1.2 酸化物半導体の基礎物理

1.2.1 基礎事項

1.2.1.1 運動方程式と有効質量

バンド内の伝導電子の運動を考える。電子の運動方程式は、電子の波束が外部電場によりどのように動くかで表される。まず、波束が、ある波動ベクトル k の近傍の波動ベクトルからなるとする。波束の速度、すなわち群速度は

$$v_g = \frac{d\varpi}{dk} \quad (1.1)$$

で表される。エネルギー ε の波動関数において、周波数は

$$\varpi = \frac{\varepsilon}{\hbar} \quad (1.2)$$

であり、以上 2 つの式から

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk} \quad (1.3)$$

となる。

微小時間 δt の間に外部電場 E が電子に与える仕事を $\delta \varepsilon$ とすると、

$$\delta \varepsilon = -eEv_g \delta t \quad (1.4)$$

で表される。これと(1.3)から

$$\delta \varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dk} \delta k = \hbar v_g \delta k \quad (1.5)$$

が得られる。(1.4)と(1.5)から、

$$\delta k = -\left(\frac{eE}{\hbar}\right) \delta t \quad \text{すなわち} \quad \hbar \frac{\delta k}{\delta t} = -eE \quad (1.6)$$

となる。この関係式は自由電子のものと同じとなっている。ここで、この式を電子にかかる外力 F を用いて、

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} \quad (1.7)$$

と表すことができる。

一方で、(1.3)を t で微分すると、

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \varepsilon}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right) \quad (1.8)$$

となる。(1.7)と(1.8)から、

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} F \quad \text{すなわち} \quad F = \left(\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \right) \frac{dv_g}{dt} \quad (1.9)$$

と表せる。ニュートンの運動方程式と比較すると、 $\hbar^2(d^2 \varepsilon / dk^2)$ は質量に相当する。この量は有効質量 m^* と呼ばれ、

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \quad (1.10)$$

で定義される。ここで、 $d^2 \varepsilon / dk^2$ はエネルギーバンドの分散(曲率)であるから、有効質量はバンド分散に反比例する事が導かれる。有効質量はバンド内での電子の見かけの質量に相当する。

バンドの曲率は、軌道間の相互作用が大きいほど大きくなる。したがって、隣接原子を中心とする波動関数が大きく重なるならバンドの曲率も大きくなり、有効質量は小さくなる。逆に、波動関数の重なりが小さい場合、バンドの曲率は小さくなり、有効質量は大きくなる。

1.2.1.2 移動度とキャリア密度

一般的な酸化物半導体の電気的性質は、様々な欠陥からキャリアが生成するため、不純物イオン領域に相当している。また、キャリアは電子か正孔のどちらかが優勢になっている事がほとんどである。そこで本節では固有伝導領域での移動度やキャリア密度ではなく、不純物イオン領域での移動度やキャリア密度について説明する。また、キャリアとしては電子的なもの、すなわち電子と正孔についてのみ考える。

電気伝導率 σ は以下の式で表される。

$$\sigma = ne\mu \quad (1.11)$$

ここで、 n はキャリア密度、 e は電気素量、 μ はキャリア移動度である。キャリア移動度はキャリアの移動路を形成する、軌道の空間的な広がり程度と関係している。つまり、軌道の広がりが大きく、軌道同士の相互作用が大きいほど、キャリアの移動が容易になる。言い換えれば、前節で示した有効質量が小さいほど、移動度が高いといえる。すなわち、移動度は以下のように定式化される。

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1.12)$$

ここで τ は緩和時間である。緩和時間とはある散乱から次の散乱までの時間であり、結晶中の散乱因子からの寄与を表している。

一方キャリア密度は、電子か正孔のうち注目される酸化物で優勢な方のみが、熱的に励起され生成すると考えて良い。n型半導体ではドナー準位が伝導帯の直下に、p型半導体ではアクセプタ準位が価電子帯の直上に位置し、キャリアを熱励起する。n型半導体の場合について、アクセプタが存在しない時の低温極限 $k_B T \ll E_d$ での結果は

$$n \cong \sqrt{n_0 N_d} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right) \quad (1.13)$$

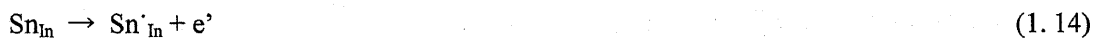
と表される。ここで $n_0 \cong 2\left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{2}{3}}$ 、 N_d はドナー密度、 E_d はドナー準位から伝導帯下端までのエネルギーギャップである。アクセプタに関しても同様の関係が成り立つ。

1.2.1.3 格子欠陥

ワイドギャップ酸化物中でのキャリアの生成には欠陥が必要となる。(逆は成り立たない事に注意) ここでは点・線・面欠陥など多様な欠陥種のうち、点欠陥によるモデルを紹介する。

酸化物などのイオン結晶中での欠陥反応式には Kröger-Vink の式を用いるのが一般的である。この表記では、最初に置換する側の元素記号を表記する。さらに、置換されるサイトが本来持つべき価数を元に、その状態からの電子や正孔の過不足をそれぞれダッシュ(′)やドット(•)で表現し、元素記号の右上に記す。置換されるサイトの元素記号は右下に記す。例えば2価のイオンで構成され、NaCl構造を持つCaO結晶では、 Ca^{2+} サイトを置換する Mg^{2+} を Mg_{Ca} 、 Al^{3+} を Al'_{Ca} 、 K^+ を K'_{Ca} のように表す。

具体例として、n型のITO(Snドープ In_2O_3)、p型の Cu_2O の欠陥反応式を記述する。まず、n型のITOでは、 In^{3+} サイトへの Sn^{4+} のドープ(置換)により電子が生成する。



左辺はInのSn置換により生成した電子が Sn^{4+} イオンに局在した状態、すなわち Sn^{3+} の状態を表している。右辺はSnから電子が離れ、結晶中にキャリアとして放出される事を表す。

ITOの別のキャリア生成機構として、酸素欠損が挙げられる。反応式では次のようになる。



ここで、Vは欠損を表す。すなわち、 V_0 は酸素サイトの欠損を表す。

一方、 Cu_2O の場合はCu欠損がキャリア生成の原因と考えられている。反応式では次のようになる。



すなわち、Cu欠損のために生成する正孔がキャリアとなる。

以上の反応式は、不純物添加によるキャリア生成がイオン化反応である事を示している。 Sn_{In} や V_0 は電子を放出するのでドナーとなり、 V_{Cu} は電子を捕らえる(正孔を放出する)のでアクセプタとなる。これらの準位はエネルギーギャップ内に内在し、前者は伝導帯底部の下に、後者は価電子帯上部の上に形成される。

1.2.2 酸化物半導体の電子構造

1.2.2.1 典型的な酸化物の電子構造

典型的な酸化物(例えばMgOやIn₂O₃など。dバンド伝導体は本節では触れないが、強相関電子系などでない限り同様に考える事ができる)では、図1-2に示すように、金属陽イオンの最低非占有軌道(基本的にs軌道)が伝導帯下端を形成し、酸素陰イオンの最高占有軌道(2p軌道)が価電子帯上端を形成する。ここから、典型的な酸化物半導体の電子構造の特徴が以下のように導かれる。

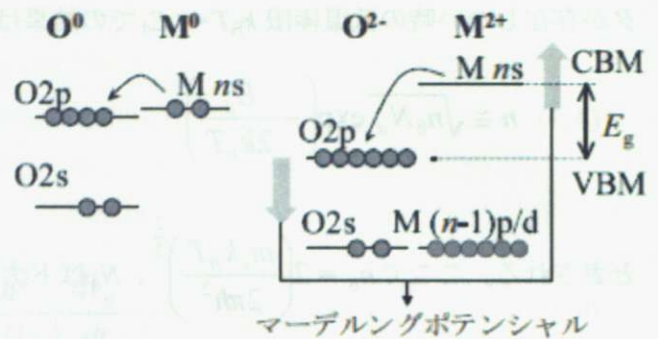


図1-2 典型的な酸化物の電子構造[4]

- 伝導帯下端は、金属陽イオンの大きく広がったs軌道で形成され、移動度が高い
- 価電子帯上端は、酸素の局在性の強い2p軌道で形成され、移動度が低い
- イオン結晶中に現れるマードルングポテンシャル(共有結合性の影響が強い酸化物においては、結合性軌道と反結合性軌道の安定化エネルギーとしてとらえても良い)により、陽イオン準位(伝導帯下端)のエネルギーが上がり、陰イオン準位(価電子帯上端)のエネルギーが下がるため、ワイドギャップ化しやすい

aとbに関して、In₂O₃のバンド構造を図1-3に示す。一見してわかるとおり、In5s軌道により形成される伝導帯下端は分散(曲率)が大きいのにに対して、O2p軌道により形成される価電子帯上端は非常に分散が小さい。実際、In₂O₃は高い電子移動度 $\mu = 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示すn型半導体である。また、cに関して、エネルギーギャップは $E_g = 3.5\text{eV}$ と可視光に対して透明であり、ワイドギャップといつて良い。

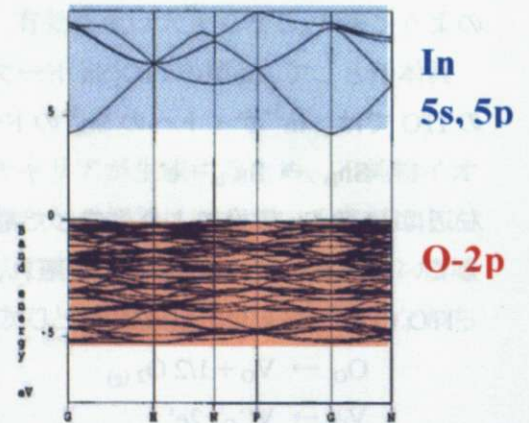


図1-3 In₂O₃のバンド図

このように、典型的な酸化物では、「n型酸化物半導体は有望だが、p型は絶望的である」と言える。それは、酸化物半導体の報告数にも現れている。n型酸化物半導体は数多く報告されているが、p型酸化物半導体はそれに比べると非常に少ない。さらに付け加えれば、多く報告されているn型の中でも、実用化の可能性のあるのはZnOやa-In-Zn-Ga-Oなどのごく一部に過ぎない。p型の実用化への道はさらに険しい事は想像に難くない。この状況を打破するには、典型的な酸化物とは違った電子構造、つまりO2p以外の軌道が寄与した価電子帯が必要である。これにより、高性能なp型酸化物半導体を新たに発見して行く事が求められる。

1.2.2.2 n型酸化物半導体向けに報告されている設計指針

n型酸化物半導体では、金属イオンの軌道の重なりを大きくする事が重要である。そのために

は主量子数の大きな金属酸化物が望ましい。具体的には、5s 軌道を有する In や Sn が最適である。6s 軌道を有する Tl や Pb では、不活性電子対効果と呼ばれる現象により s 軌道の電子が安定化し、6s 軌道が占有された酸化物が安定なため、候補からは除外される。

結晶構造から考えると、金属-酸素多面体が頂点共有構造 > 稜共有構造 > 面共有構造となるに従って金属イオン間距離が短くなるため、波動関数の重なりが大きくなり望ましい。また、金属イオンに対する酸素の配位数が少ない方が、金属イオン間距離が短くなるため、やはり望ましい。前者の例として、金属-酸素八面体が稜共有構造でつながった In_2O_3 や SnO_2 が挙げられる。後者の例として、 ZnO_4 四面体が頂点共有構造でつながった ZnO が挙げられる。

また、n 型酸化物半導体に固有のキャラクターとして、アモルファス化しても移動度が低減しないものが存在する事が挙げられる。等方的で広がった s 軌道は、アモルファス化した際に結合が歪んでも軌道間の重なりは大きな影響を受けず、高い移動度を維持する事ができると考えられている。また、アモルファス相は低温で安定なため、室温での製膜でも高い性能を有する物質を得る事も不可能ではない。したがって、n 型酸化物をアモルファス化して探索していく事も有効な物質開発指針の一つと言えるだろう。

1.2.2.3 p 型酸化物半導体向けに報告されている設計指針

p 型酸化物半導体では、価電子帯上端の分散が大きい電子構造を設計する必要がある。典型的な酸化物では価電子帯上端は O2p 軌道で形成されている。この軌道は局在性が強いため、軌道の重なりが小さく、キャリア移動度は低い。また、酸素への陽イオンの配位数が少ない場合、O2p 軌道の一部が非結合性軌道となり、価電子帯の上端に位置するため、移動度はさらに低くなる。

これらを解決し酸化物に正孔をドーピングするには、O2p に近い軌道エネルギーを持つ陽イオンを導入し、混成軌道を作る事で価電子帯の分散を大きくする事が有効である。具体的には、エネルギー準位が最も近い Cu3d 軌道が一番の候補となる。この指針を満たす化合物として、p 型酸化物半導体で最も高い移動度を有する Cu_2O や、初の p 型透明酸化物半導体 CuAlO_2 がある。

また、酸素の周りを陽イオンで四面体配位させることで、酸素が sp^3 混成軌道を作るため、非結合電子が無くなり移動度が高くなるという指針も報告されている。先述した Cu_2O や CuAlO_2 もその条件を満たしている。

価電子帯を形成する陰イオンの波動関数を O2p より広がった S3p などのカルコゲン元素で置き換えるアプローチも移動度向上には有効である。当然ながらこの化合物は酸化物ではないため、物性や作成条件が異なってくる事に注意しなければならない。

1.2.2.4 キャリアドーピングに関する経験的な指針

電子伝導性を実現するためには、キャリア移動度が高いことと同時に、キャリアがきちんと生成する事が必要である。つまり、ドーピングにより生成したキャリアが、深いエネルギーを持つ準位に捕獲されてしまうのを避ける必要がある。このような例として、 MgO において酸素欠損を導入して電子をドーピングしたにも関わらず、周囲の構造が緩和することでより深い「色中心」と呼ばれる準位が形成され、キャリアが捕捉されてしまう現象が挙げられる。

このような現象を避ける簡便な指針を得るには、電子や正孔のエネルギーを絶対基準で見ることが有効である。図 1-4 に示すバンドアライメント図は、異なる材料の伝導帯下端(VBM)と価電子

帯上端(CBM)を、真空準位を基準として並べたものである[4]。この図では、CBM が下にあるほど電子が安定に、VBM が上にあるほど正孔が安定になり、キャリアが生成しやすくなる。経験的に、CBM の深さが 3.8eV 以下の物質は n 型半導体になりやすく、VBM の深さが 5.7eV 以上の物質は p 型半導体になりにくい。したがって、物質開発を行う際には、対象とする物質をこのバンドアライメント図に当てはめる事で、キャリアの生成を実現できるか調べてみる事が有効であると考えられる。

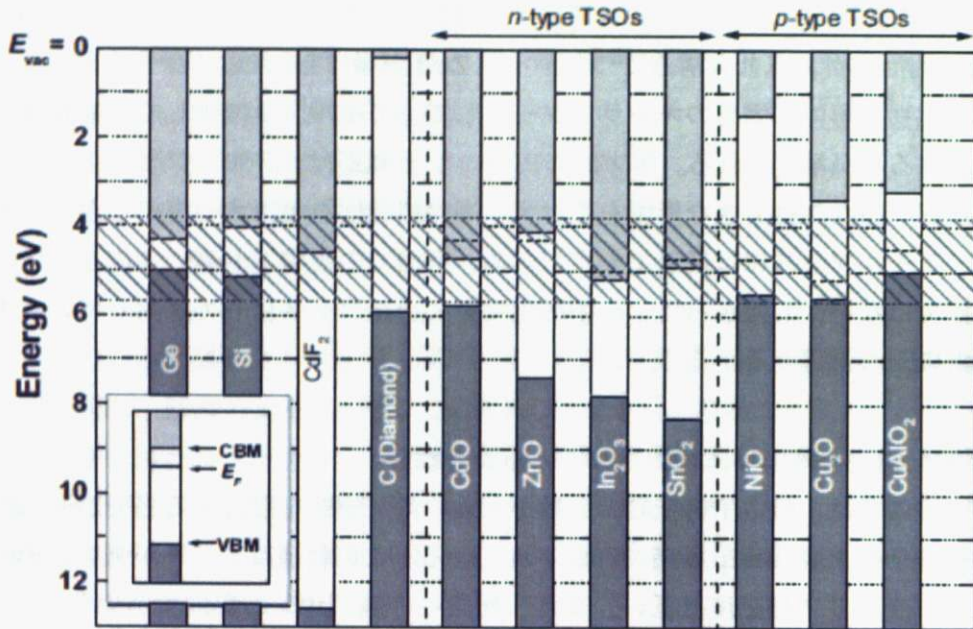


図 1-4 酸化物半導体のバンドアライメント図[4]

1.3 代表的な酸化物(硫化物)半導体

1.3.1 ZnO

ZnO では図 1-5 に示すように、互いに四面体配位した Zn^{2+} と O^{2-} が、三次元的な結合ネットワークを作っている。混成した $Zn4s-O2p$ 軌道のうち、反結合性軌道が伝導帯、結合性軌道が価電子帯を形成する。伝導帯は $Zn4s$ 軌道のキャラクターが強いため、高い電子移動度が期待されるが、実際に $\mu = 120 \text{cm}^2/\text{Vs}$ と酸化物半導体としては非常に高い値を示す。

n 型 ZnO では、実用化に向けた TFT の試作などの研究が報告されており、単結晶 ZnO を使った FET にて、 $\mu = 250 \text{cm}^2/\text{Vs}$ という値が報告されている。一方で、多結晶を使った TFT では、 $\mu < 10 \text{cm}^2/\text{Vs}$ にとどまっている。これは、結晶粒界の両側でショットキー障壁が生じており、移動度を下げるためと考えられている。また、結晶粒の大きさによる性能のばらつきが大きいと言う問題もある[5]。

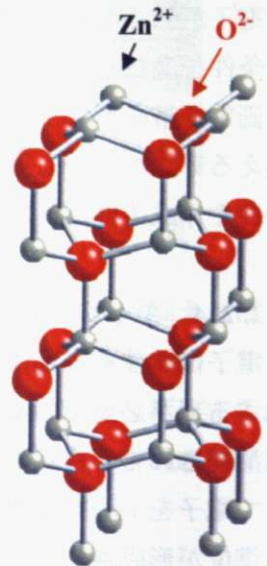


図 1-5 ZnO の結晶構造

近年、ZnO を p 型化する研究が盛んになっている。しかし、図 1-6 に示すように、ZnO では結

晶中の不純物が多く存在する。特に、自発的に酸素欠陥が生成し、 10^{18}cm^{-3} 以上の電子がドーピングされてしまう事が知られている。p型 ZnO を得るために重要なのは、徹底的に不純物を減らす事である。その後、正孔を供給する窒素などの元素をドーピングする。

酸素サイトに窒素をドーピングした ZnO で $\mu = 2\text{cm}^2/\text{Vs}$, $n = 9 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ という値が報告されている。また、n型 ZnO と p型 ZnO を組み合わせた青色発光ダイオードが作成され、大きな話題を呼んでいる[3]。

1.3.2 a-In-Ga-Zn-O

a-In-Ga-Zn-O は、最外殻軌道として非占有の 4s 軌道を持つ Zn^{2+} 、 Ga^{3+} と、5s 軌道を持つ In^{3+} を含むアモルファス酸化物である。一般に、s 軌道は動径方向に等方的な広がりを持つ。この広がりや主量子数が増加するにつれて大きくなるため、4s や 5s 軌道では波動関数の重なりが大きくなり、高いキャリア移動度が実現すると考えられる。

注目すべきは、この状況は結晶格子内だけではなく、アモルファス構造になっても維持されるということである。一般に、指向性を持つ軌道の重なりによって伝導が起きている化合物では、アモルファス化によって構造が壊れ、結合が失われる事によって、移動度が大きく減少する。その顕著な例として、指向性の強い sp^3 混成軌道で結合しているシリコンが挙げられる。単結晶シリコンは、 $\mu = 1350\text{cm}^2/\text{Vs}$ と、非常に大きな移動度を持つ。しかし、アモルファスシリコンの移動度は $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ にも満たない。これは、図 1-7(a)に示すように、アモルファス化により sp^3 混成軌道の結合が失われてしまったためと考えられる。これに対し、等方的で大きな s 軌道が伝導路を形成する酸化物では、図 1-7(b)に示すようにアモルファス化しても軌道が重なるため、移動度の減少が起きにくい。

a-In-Ga-Zn-O は様々な応用上の利点を有する。まず室温で製膜可能な事から、低いプロセス温度でしか使用できないプラスチックなどの基板を用いる事ができるなど、基板の選択自由度が増す。これにより基板のコストが下げられるほか、基板のフレキシブル性を活かしたデバイス開発ができるという大きなメリットが得られる。具体的な応用例として、電子ペーパーと呼ばれる紙のようなディスプレイや、フレキシブル有機 EL ディスプレイなどが実用目前となっている。実

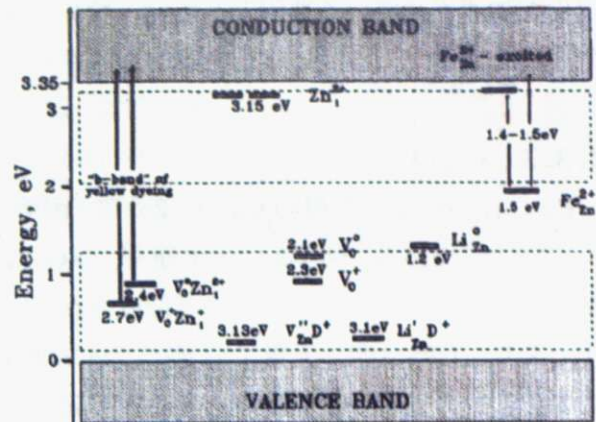


図 1-6 ZnO 結晶のバンドギャップ内に存在する欠陥準位[6]

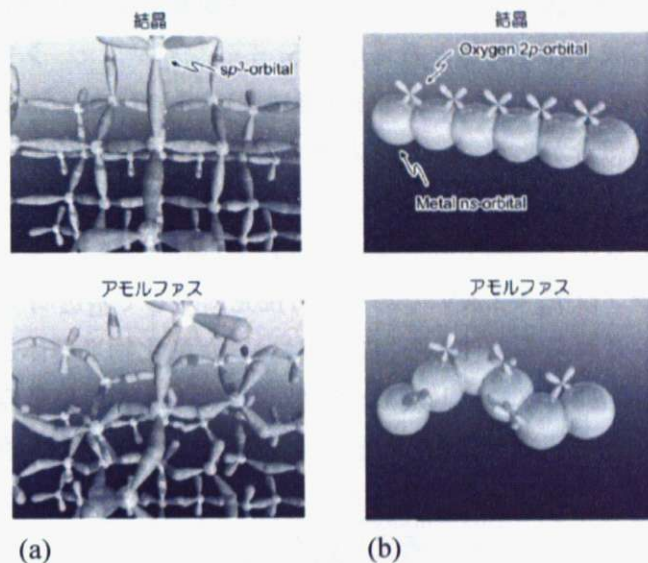


図 1-7 半導体材料におけるキャリア伝導経路[4]
(a) 共有結合性結晶 (例えば Si)
(b) n 型酸化物半導体

用化を加速させている要因としては、粒界による移動度低減の影響を受けない事や、均一な膜が生成できる事による高い歩留まり率も挙げられる。

1.3.3 Cu₂O

Cu₂O は 3d¹⁰ 電子配置の Cu⁺ と、2p⁶ 電子配置の O²⁻ からなるバンド絶縁体である。図 1-8 に示す通り、O-Cu-O という直線的な結合による三次元ネットワークが形成されている。図 1-9 に示すとおり、UPS (紫外光電子分光) とバンド計算の結果から、この化合物の価電子帯の上端は Cu3d 軌道からの寄与が最も大きい[7]。同時に、混成した O2p 軌道の寄与も見とれる。Cu3d 軌道は O2p 軌道と最も軌道エネルギーが近いため、混成が大きくなり、バンドの分散が大きくなっていると予想される。そのため、価電子帯上端には正孔の移動度が高い Cu-O 混成軌道が形成されていると考えられる。

Cu₂O の正孔移動度は室温において $\mu = 60\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達するとの報告がある。一方、応用上の最大の課題は化学的安定性の低さであると考えられる。湿った大気中では徐々に酸化され、CuO に変化してしまう。また、酸にも弱い。また、エネルギーギャップは $E_g = 2.2\text{eV}$ であり、可視光に対して不透明である。

これらの条件から、Cu₂O はいまだ酸化物半導体として実用化段階にはない。しかし、p 型酸化物で最大の移動度を有するなど、可能性を秘めた材料だといえる。特に、多少透明性を犠牲にしても移動度が必要となるような応用上の要請が出てきた場合には重宝すると考えられる。

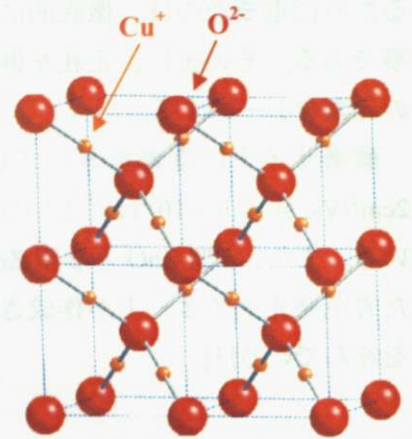


図 1-8 Cu₂O の結晶構造

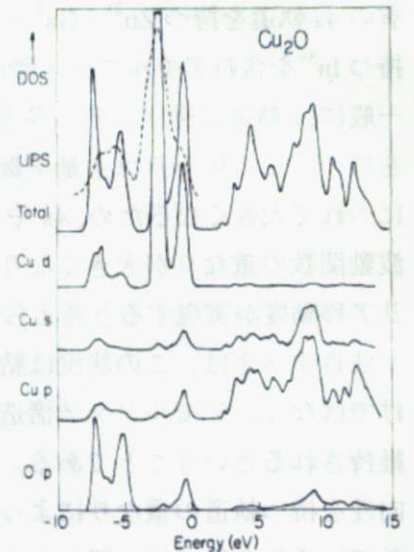


図 1-9 Cu₂O の LCAO バンド計算による DOS[7] (点線は UPS データ)

1.3.4 CuAlO₂

CuAlO₂は3d¹⁰電子配置のCu⁺を含む酸化物であり、バンド絶縁体である。この化合物はCu₂Oとの類似点を多く持つ。まず、図1-10からわかるようにO-Cu-O直線結合を有する。図1-11のバンド計算結果を見ると、価電子帯の上端ではCu3d軌道からの寄与が最も大きく、若干のO2p軌道の寄与がある事がわかる[8]。価電子帯の上端はCu-O混成軌道となっていると考えられる。

Cu₂OとCuAlO₂の最大の違いはバンドギャップの大きさである。Cu₂OでのE_g = 2.2eVに対して、CuAlO₂ではE_g = 3.5eVに達する。つまり、可視光に対して透明な酸化物半導体である。結晶構造を比較すると、Cu₂OではO-Cu-O結合が3次的に連なっているのに対し、CuAlO₂ではAlO₆層がブロック層的な役割を果たし、軌道のつながりが減っていると考えられる。その結果、バンド幅がCu₂Oほど大きくならず、バンドギャップは相対的に拡大したのではないかと考えられる。

CuAlO₂薄膜の正孔移動度は室温においてμ = 10cm²/Vsと報告されている[9]。1cm²/Vs以下とする報告もあり、伝導機構はスモールポーラロンであるとの報告がある[10]。

CuAlO₂もまだ実用段階ではないが、透明という性質を活かせる応用が将来出現する可能性は大いにあると予想される。

1.3.5 CuAlS₂

一般に、p型硫化物ではキャリア移動度が高く、バンドギャップが小さくなる傾向にある。これは価電子帯上端に寄与するS3p軌道の性質による。O2p軌道が小さく局在しているのに比べ、S3p軌道は大きく広がった軌道となっている。そのため軌道の重なりが大きくなり、価電子帯の分散が大きくなる。これによりバンド幅が広がるのに加え、価電子帯のエネルギーがより浅く(高く)なるため、バンドギャップは縮む方向にシフトする。また、浅い価電子帯では正孔が安定であるため、キャリアが生成しやすいと考えられる。

このような基本的性質を示す硫化物の中で、図1-12に示すカルコパイライト型硫化物はバンドギャップが比較的大きい。中でも最も大きなバンドギャップを有するCuAlS₂では、E_g = 3.35eVに達する。さらに、多結晶の移動度はμ = 1.1cm²/Vsと、実用上十分な値を示す。したがって、この化合物は硫化物でありながら、酸化物半導体と同様の応用が期待できると考えられる。

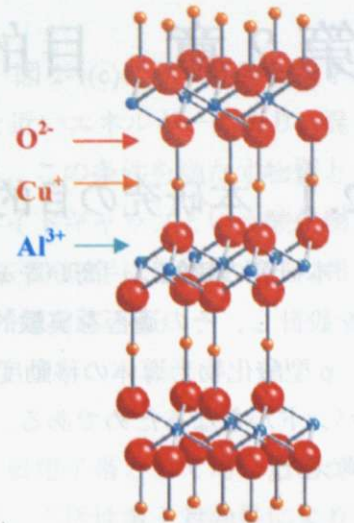


図1-10 CuAlO₂の結晶構造

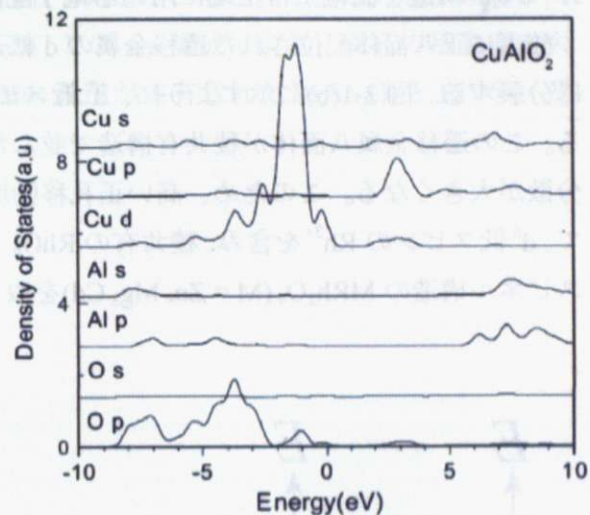


図1-11 CuAlO₂のpseudopotential法バンド計算によるPartial DOS[8]

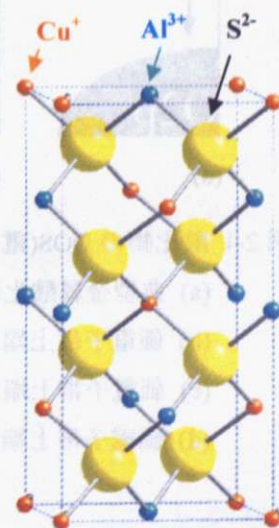


図1-12 CuAlS₂の結晶構造

第2章 目的

2.1 本研究の目的

本研究の目的は、高いキャリア移動度を有する p 型酸化物半導体を実現するためのバンド構造を設計し、その適否を実験的に検証することである。

p 型酸化物半導体の移動度が低いのは、図 2-1(a)に示すように価電子帯上端が局在性の強い O2p バンドからなるためである。本研究では、この電子配置を避けるため、以下の 3 つの電子配置を考えた。

1. $d t_{2g}^6$ 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

酸素に正八面体配位された遷移金属の d 軌道は結晶場分裂により縮退が解け、 t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂する。図 2-1(b)に示すように、 d^6 低スピン配置では占有された t_{2g} 軌道が価電子帯を形成する。この遷移金属八面体が稜共有構造で並んだ場合、 t_{2g} 軌道は σ 結合を形成し、その結果バンド分散が大きくなる。このため、高い正孔移動度が実現できると予想される。このモデル物質として、 d^6 低スピンの Rh^{3+} を含み、稜共有の RhO_6 八面体を有するデラフォサイト構造の $CuRhO_2$ と、スピネル構造の MRh_2O_4 ($M = Zn, Mg, Cd$) を取り上げる。

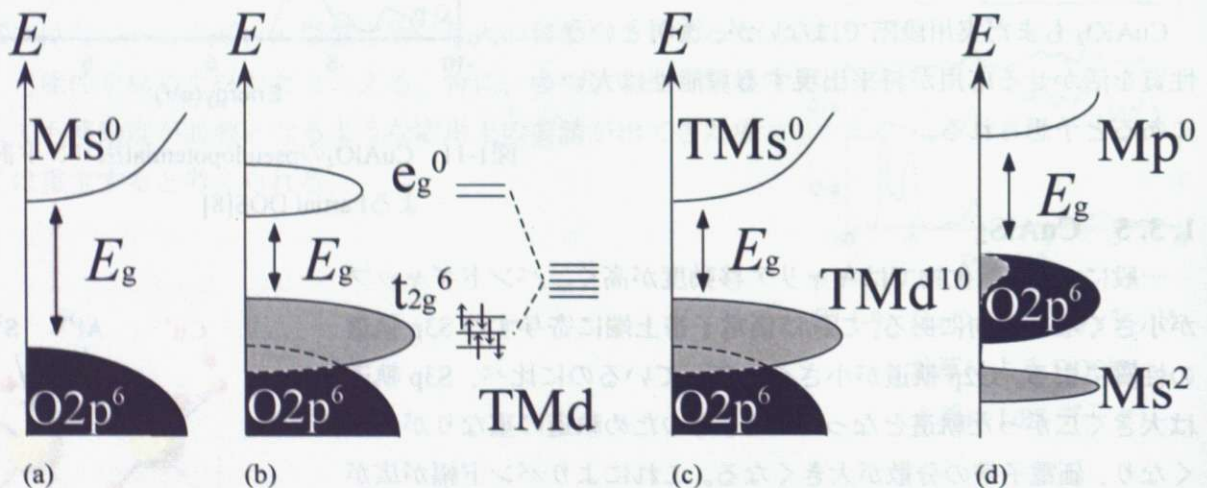


図 2-1 酸化物の DOS(電子状態密度)の概略図

- 典型金属酸化物の DOS
- 価電子帯上端が遷移金属 $d t_{2g}^6$ 軌道からなる酸化物の DOS
- 価電子帯上端が遷移金属 d^{10} 軌道からなる酸化物の DOS
- 価電子帯上端が金属 s-O2p 反結合性軌道からなる酸化物の DOS

2. d^{10} 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

p 型酸化物半導体で最もキャリア移動度が高い Cu_2O や CuAlO_2 は、図 2-1(c)に示す通り価電子帯上端が $\text{Cu}3d^{10}$ 軌道で形成されている[7][8]。Cu3d 軌道は O2p 軌道と近いエネルギーにあり、混成の大きな Cu-O バンドを正孔が高移動度で伝導する事が予想される。この条件を満たす物質として、 CuAlO_2 と同じデラフオサイト構造の CuBO_2 と、高移動度でワイドギャップという酸化物と同様のメリットを持つカルコパイライト構造の CuBS_2 が、それぞれ 2007 年に新物質として報告された[11][12]。これらをモデル物質として取り上げ、輸送特性の評価を試みる。

3. s^2 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

一般に酸化物を構成する金属の最外殻 s 軌道は非占有となるため、価電子帯として用いる事ができない。しかし第 5、第 6 周期の一部の典型金属を含む酸化物では、不活性電子対効果により 5s、6s 軌道の電子が図 2-1(d)のように安定化し、最外殻 s 軌道が占有される。このような系では価電子帯上端は金属 s-O2p 反結合性軌道で形成される。この s-p 混成により、正孔の移動度を大きくできないか検証する。このモデル物質として、Bi6s 軌道が占有された $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と BiVO_4 、及び Sn5s 軌道が占有された SnNb_2O_6 を取り上げる。

第3章 実験方法

3.1 試料の合成

本研究では酸化物の典型的な合成法である固相反応法を主に用いた。雰囲気については大気中での合成のほか、真空封管、ガスフローによる雰囲気制御を必要に応じて行った。CuBO₂の合成では、クエン酸法による液相合成の報告があったので、追試した。高圧安定相であるCuBS₂の合成を試みる際には、キュービックアンビル式高圧合成装置を用いた。

3.1.1 試薬

本研究で用いた試薬は以下の通りである。但し、形状は全て粉末である。

表 3-1 CuRhO₂ 合成に用いた試薬

試薬名	純度(%)	製造元	備考
CuO	99.99	高純度化学研究所	多結晶(種結晶)合成に使用
Rh ₂ O ₃	99	田中貴金属	多結晶(種結晶)合成に使用
CuO	99.9	高純度化学研究所	フラックスとして使用

表 3-2 MRhO₂ (M = Zn, Mg, Cd) 合成に用いた試薬

試薬名	純度(%)	製造元	備考
ZnO	99.99	レアメタリック	
Rh ₂ O ₃	99	田中貴金属	
MgO	99.99	レアメタリック	
CdO	99.9	レアメタリック	

表 3-3 CuBO₂ 合成に用いた試薬

試薬名	純度(%)	製造元	備考
CuO	99.9	高純度化学研究所	液相合成法で使用
B ₂ O ₃	99.9	高純度化学研究所	液相合成法・高圧合成法で使用
クエン酸	(特級)	和光純薬工業	液相合成法で使用
Cu ₂ O	99.9	レアメタリック	高圧合成法で使用

表 3-4 CuBS₂ 合成に用いた試薬

試薬名	純度(%)	製造元	備考
Cu ₂ S	99	レアメタリック	
B	99.5	レアメタリック	
S	99.99	高純度化学研究所	

表 3-5 Bi₂Sn₂O₇ 合成に用いた試薬

試薬名	純度(%)	製造元	備考
Bi ₂ O ₃	99.99	高純度化学研究所	
SnO ₂	99.9	高純度化学研究所	
Ga ₂ O ₃	99.99	高純度化学研究所	ドーピング用
CaCO ₃	99.99	高純度化学研究所	ドーピング用
In ₂ O ₃	99.99	高純度化学研究所	ドーピング用
PbO	99.99	高純度化学研究所	ドーピング用

表 3-6 BiVO₄ 合成に用いた試薬

試薬名	純度(%)	製造元	備考
Bi ₂ O ₃	99.99	高純度化学研究所	
V ₂ O ₅	99.99	高純度化学研究所	
TiO ₂	99.9	高純度化学研究所	ドーピング用
GeO ₂	99.99	高純度化学研究所	ドーピング用
PbO	99.99	高純度化学研究所	ドーピング用

表 3-7 SnNbO₆ 合成に用いた試薬

試薬名	純度(%)	製造元	備考
SnO	99.99	和光純薬工業	
Nb ₂ O ₅	99.9	レアメタリック	
TiO ₂	99.9	高純度化学研究所	ドーピング用
ZrO ₂	98	高純度化学研究所	ドーピング用
SnO ₂	99.9	高純度化学研究所	ドーピング用

3.1.2 アモルファスクエン酸法（硝酸使用）

アモルファスクエン酸法とは液相反応の一種で、一般にゾル-ゲル法と呼ばれているものと類似の反応である。不均一な出発原料の固相拡散によって進行する固相反応に比べ、液相中の均一に原料が混合した状態をそのままアモルファス化して用いるため、反応性や試料の均質性を向上させる事ができる。また固相反応に比べて低温でも反応が進行する事から、低温相の合成にも適している。

一般にアモルファスクエン酸法と呼ばれている方法では出発原料として金属硝酸塩を用いる。

但し、本研究では酸化物試薬を硝酸に溶解させ、硝酸塩水溶液を作成したという合成報告に従った[12]。以下に代表的な合成法を記す[13]。

硝酸塩を水に溶かし、含まれる金属イオンと等モルのクエン酸をキレート剤として加え混合する。この溶液をリービッヒ冷却器などで還流して完全に均一な状態にした後、ロータリーエバポレーターで真空引きしながら 70℃程度に保ち脱水する。これにより粘性のあるゲル状物質が得られる。これに続いて、ゲル状物質を真空引きしながら 100℃以下で乾燥させる事で、ガラス状の物質が得られる。これが出発物質となる。この出発物質を電気炉で適当な温度 (600℃など、物質が反応するのに必要な温度) まで昇温すると、残った水分の脱離、硝酸の脱離 (NO, NO₂として) に続き、クエン酸縮合物の燃焼が起こる。この状態の試料は非常に反応性に富む。燃焼と同時に、もしくはさらなる昇温により、目的物質を得る。

3.1.3 高压合成法

理研製の高压合成炉を用いた。キュービックアンビル高压装置では、図 3.1 に示すように立方体セルの 6 面を等方的に加圧する事により、超高压の静水圧を発生する事ができる。最大荷重は 300 t で、1.3³ cm³セルと 1.0cm²キュービックアンビルを使用する事で、6 GPa に相当する静水圧と 1000℃までの高温下での合成が可能である。印加圧力値は Bi の圧力相転移を観測した結果により校正されている。

立方体セルの内部構造を図 3.2 に示す。金属リング、Mo 板、C 管には電流が流れるようになっており、このうち C 管で発生するジュール熱によって試料を加熱する。BN 管は絶縁の目的で入っている。基本的には試料を直接内包する管には反応性が低い Au 管を用いるが、本研究では試料中への Au の溶出が認められたため、BN 管で直接内包する方法を取った。

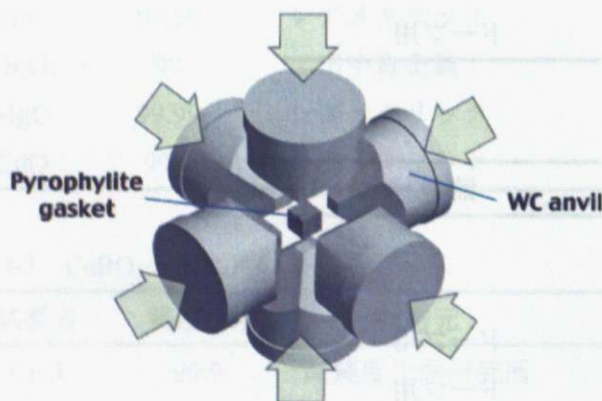


図 3-1 キュービックアンビル

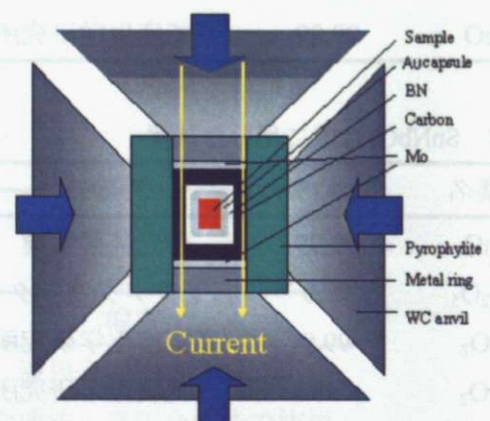


図 3-2 高压セルの内部構造

3.2 物性測定

3.2.1 抵抗測定

抵抗測定は Quantum Design 社製の PPMS (Physical Property Measurement System) Model 6000 を用いて行なった。

電気抵抗率 ρ は試料中に均一な電流 I を流し、電圧降下 V を測定することで求められる。試料の断面積を A 、電圧端子間距離を L とし、試料の電気抵抗を R とすると、 ρ は以下の式で表される。

$$\rho = R \frac{A}{L} = \frac{V A}{I L} \quad (3.1)$$

実際の測定では 4 端子法を用いた。4 端子法では電圧端子の接触抵抗の影響を取り除くことができ、正しい抵抗測定を行なう事ができる。以下に原理を示す。

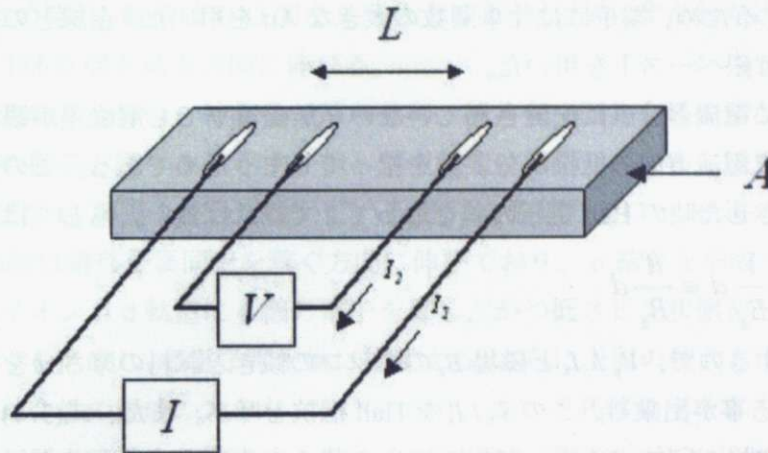


図 3-3 抵抗測定 4 端子法の原理

試料の抵抗 R_S 、電圧端子の接触抵抗を R_V 、電流源から流す電流を I_1 、電圧計に流れる電流を I_2 とすると、電圧計で読み取る電位差は

$$V = I_2 R_V + (I_1 + I_2) R_S \quad (3.2)$$

である。このため測定される抵抗 R は

$$R = \frac{V}{I_1} = \frac{I_2}{I_1} R_V + \left(1 + \frac{I_2}{I_1}\right) R_S \quad (3.3)$$

となる。よって $I_1 \gg I_2$ のとき $R \sim R_S$ となり、正しい抵抗が測定できる。

3.2.2 Hall 測定

試料に対し図 3-4 のように座標軸を定める。z 軸方向に印加した磁場 B_z 中で、x 軸方向に電流 I_x を流す。このとき運動するキャリアにローレンツ力が働く事により、y 方向に垂直な試料表面に表面電荷が生じ、y 軸方向に起電力 V_y が生じる。この現象は発見者にちなみ Hall 効果と呼ばれており、この起電力を Hall 電圧という。キャリアに働くローレンツ力と、表面電荷が形成する電場からの力のつりあいから、Hall 電圧は

$$V_y = \frac{R_H I_x B_z}{d} \quad (3.4)$$

で表される。ここで d は試料の z 軸方向の厚さ、 R_H は Hall 係数と呼ばれる定数であり、

$$R_H = \pm \frac{1}{ne} \quad (3.5)$$

である。 n はキャリア密度で、+ はキャリアが正孔の場合、- は電子の場合に相当する。

Hall 移動度 μ_H はホール定数と伝導率の測定から次のように求められる。

$$\mu_H = R_H \sigma_x \quad (3.6)$$

キャリア密度と移動度を決定するには Hall 電圧 V_y と伝導率 σ_x の両方を測定する必要がある。このため試料には図のように電流端子 I_1, I_2 と電圧端子 V_1, V_2, V_3, V_4 の 6 端子を設け、Hall 電圧は V_1-V_3 間または V_2-V_4 間の電位差から求め、抵抗率は V_1-V_2 間または V_3-V_4 間の電位差から求める。端子の配置は測定パックと PPMS 本体の間に配線を繋ぎ変えるための装置を接続する事で、測定毎に変換できる。

Hall 電圧を測定する際に、端子と試料がオーミック接合になっている必要がある。本研究では p 型半導体を測定するため、端子には仕事関数の大きな Au を用いた。金線との接着には常温硬化の金ペーストまたは銀ペーストを用いた。

電圧端子が正確に電流と垂直に配置されていないと無磁場下でも電位差が観測される。これは図 3-5 に示すように電流方向の抵抗成分 $\rho_{x(0)}$ を拾ってしまうためである。この影響を無くするためには、磁場を逆転させた時の Hall 電圧の差を取って 2 で割れば良い。もしくは、式(3.4)より

$$R_H = \frac{V_y}{I_x} \frac{1}{B_z} d \equiv \frac{R'}{B_z} d \quad (3.7)$$

という関係が成立するので、 V_y / I_x と磁場 B_z のグラフの傾きと試料の厚さ d を掛け合わせることで Hall 係数を求める事が出来る。この V_y / I_x を Hall 抵抗と呼ぶ。また、式(3.7)から、大量の電流を流す事、大きな磁場を印加する事、試料の厚さを薄くする事で、大きなホール起電力が得られる。これにより、測定誤差を小さくすることができる。形状効果による Hall 電圧の減少を避けるため、試料は細長いものとし、電圧端子は電流端子から十分離して試料の中央付近に取り付けるのが良い。

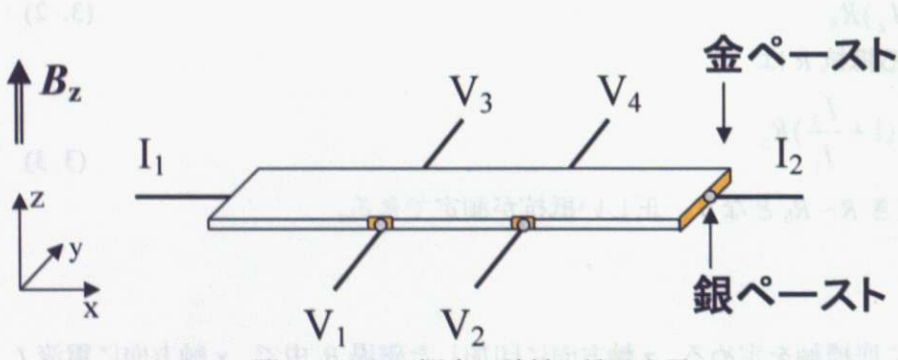


図 3-4 Hall 測定の試料・端子配置

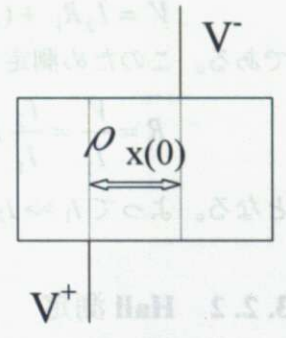


図 3-5 抵抗の電流方向成分

3.2.3 磁化測定

磁化測定は Quantum Design 社製の MPMS(Magnetic Property Measurement System) XL を用いた。MPMS は Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) を利用した高感度磁化測定装置である。試料を動かした時に、Josephson 接合を持った超伝導ループ素子を貫く磁束が変化する。この微弱な変化を、接合を通るトンネル電流の変化として測定し、試料の磁化の値を求める。磁化の測定感度は 10^{-8} emu、磁場は 7 T まで印加可能であり、温度は 2 K ~ 350 K まで測定可能である。

第4章 実験・結果

4.1 $d t_{2g}^6$ 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

この節では、金属元素の周囲に酸素が八面体配位(6配位)した構造を考える。この時、結晶場分裂により、図4-1に示す通り、遷移金属(TM)のd軌道は3重縮退の t_{2g} 軌道と、2重縮退の e_g 軌道に分裂する。この時、 t_{2g} 軌道はO-O間を二等分するような方向、すなわち辺に垂直に伸びる。一方で、 e_g 軌道はTM-O間を結ぶ方向に伸びる。

この遷移金属酸化物八面体は、結晶中で頂点共有、稜共有、面共有等の連なり方をする。この中で、稜共有構造の様子を図4-2に示す。但し頂点酸素は省略している。図中には、共有された稜(辺)の方向に伸びた t_{2g} 軌道を桃色で描いている(他にも各稜方向に t_{2g} 軌道が伸びているが省略している)。この軌道は遷移金属同士を繋ぐ方向に伸びており、 σ 結合を形成する。

もし、遷移金属イオンがd軌道に6個の電子を有し、かつ低スピン状態をとるならば、 t_{2g} 軌道は占有されたバンドを形成し、価電子帯上端に位置する。さらに上記の稜共有構造が実現すれば、価電子帯上端は σ 結合性の混成の大きなバンドとなり、高い正孔移動度を有すると考えられる。

このような電子配置を実現する酸化物として、 Rh^{3+} を含むデラフォサイト化合物 $CuRhO_2$ と、スピネル化合物 $ZnRh_2O_4$ が挙げられる。本節では、この2つの化合物をモデル物質として、この電子配置が高移動度p型半導体の開発に有効であるかを実験的に検証する。

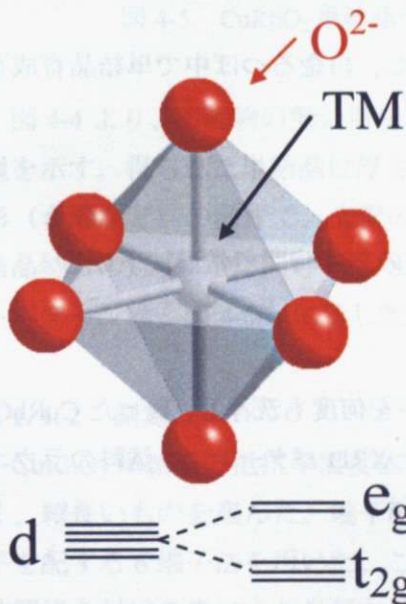


図4-1 遷移金属- O_6 八面体構造での遷移金属d軌道の結晶場分裂

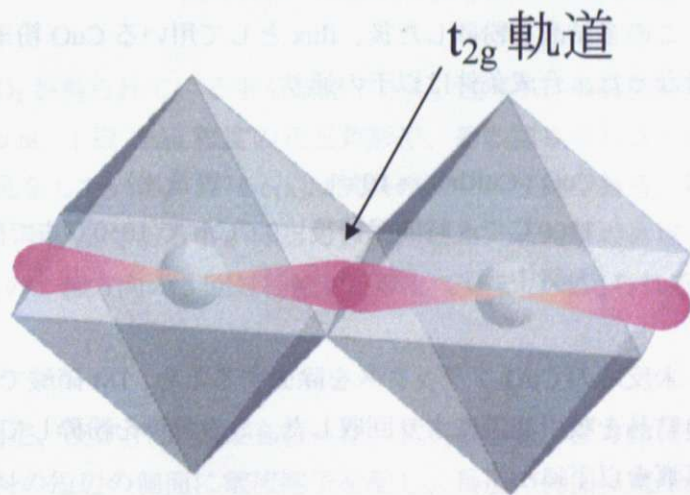


図4-2 遷移金属- O_6 八面体稜共有構造における t_{2g} 軌道(共有された稜の方向の軌道のみ図示)

4.1.1 CuRhO₂

CuRhO₂は図4-3に示すデラフォサイト構造を取る。R3mの対称性を持ち、Cu層とRhO₆層が三角格子を組んで交互に積層した構造となっている。層間ではO-Cu-Oのつながりを持ったダンベル型σ結合が形成されている。Rhの周囲にはOが八面体型配位しており、かつRhO₆八面体同士が稜共有で連なっていることから、Rhのt_{2g}軌道同士がσ結合を形成している。CuRhO₂においてCuは3d軌道が全て埋まった電子配置をとり、Rhは4d_{2g}軌道が全て埋まった低スピン(low spin : LS)電子配置を取るため、バンド絶縁体である。価電子帯上端は重なり大きなRh t_{2g}軌道であり、ドーパされた正孔は高い移動度を持つと予想される。

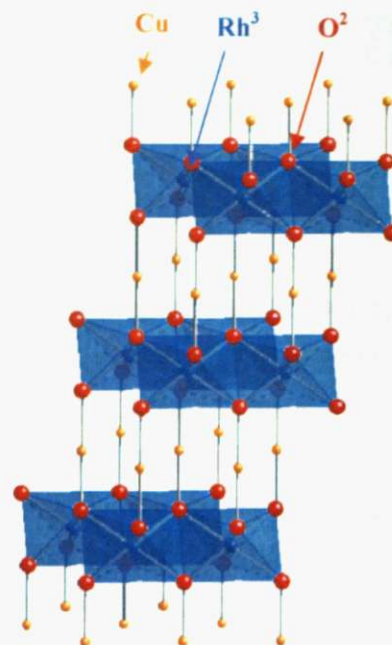
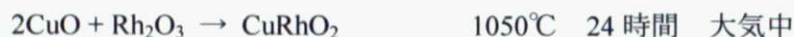


図4-3 CuRhO₂の結晶構造

4.1.1.1 合成

単結晶を得るため、CuOを用いたflux法にて合成した。最初に多結晶を固相反応で合成した。合成条件は以下の通り



この多結晶を粉砕した後、fluxとして用いるCuO粉末と混合し、白金るつぼ中で単結晶育成を行なった。合成条件は以下の通り。



1200°Cで5時間保持後、0.5°C/hで1050°Cまで除冷したのち4時間で常温に下げる
大気中

未反応のCuOフラックスを除去するため、1M硝酸でるつぼ中を何度も洗浄し、残ったCuRhO₂単結晶を吸引濾過により回収した。この試料を粉砕して測定したXRDパターンと、試料のラウエ写真を以下に示す。

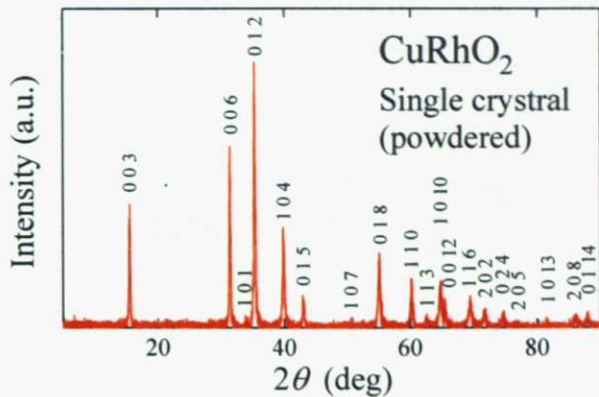


図 4-4 CuRhO₂ 単結晶の粉末 XRD パターン

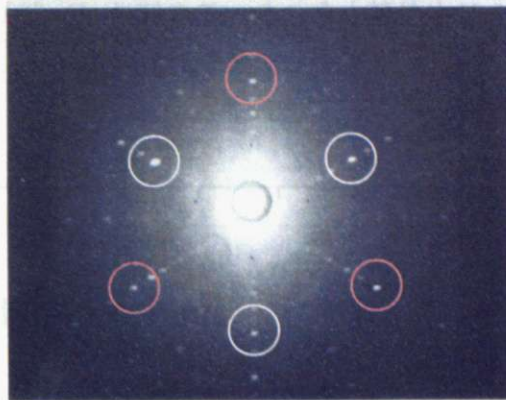


図 4-6(a) CuRhO₂ 単結晶のラウエ写真

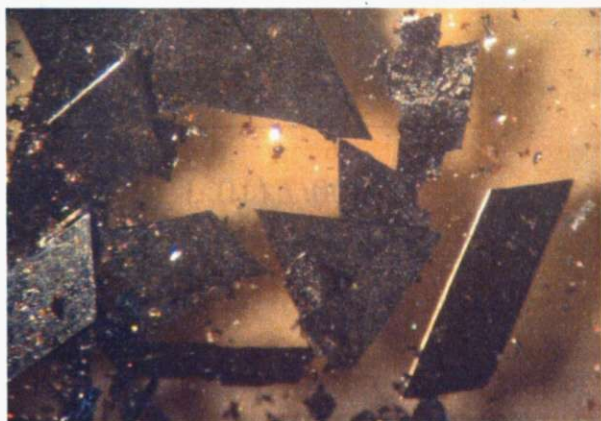


図 4-5 CuRhO₂ 単結晶の外観

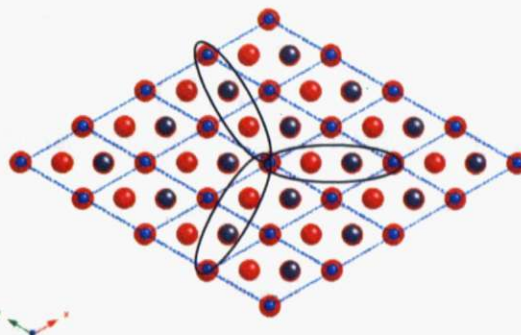


図 4-6(b) CuRhO₂ c 軸方向の 3 回対称性

図 4-4 より、不純物の無い単相の CuRhO₂ が得られている事が確認できた。図 4-5 に単結晶の外観を示す。得られた単結晶は厚さ < 100 μm、1 辺 1mm 程度の正三角形や、その組み合わせた形（台形など）の薄片で、光沢のある黒色をしていた。図 4-6(a)は試料のラウエ写真である。単結晶特有の点状の回折パターンが得られ、単結晶である事が確認できた。なお、三角形のスポットパターンは、図 4-6(b)に示した CuRhO₂ の c 軸方向の 3 回対称性を反映していると考えられる。

4.1.1.2 測定

CuRhO₂ 単結晶の抵抗率温度依存性の測定、及び Hall 測定を行った。試料の形状は直方体に近く、細長いものを選んだ。端子配置は試料の短辺の側面に電流端子を配し、長辺の側面に電圧端子を配する 6 端子法を用いた。これらの端子は高温硬化性の金ペーストを塗布した後、800°C で 5 時間焼き付ける事により良好な接合を得た。この端子に銀ペーストを用いて金線を接着し、測定パックに配線した。抵抗率測定の際は電流方向の電位差を測定し、Hall 測定の際は電流に垂直な方向の電位差を測定できるよう、測定パックと PPMS の間に端子を繋ぎ替える事ができる装置を接続した。

図 4-7 に抵抗率測定の結果を示す。300K 以下にて、温度が減少するに従って抵抗率が上昇する半導体的な挙動を示す事を確認した。300K における抵抗率は $\rho = 1.16 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ を示した。電気伝導率のアレニウスプロットを図 4-8 に示す。この傾きから、キャリアの熱活性エネルギーは $E_a =$

0.15eV と見積もられた。この値はバンドギャップ ($E_g \sim 1\text{eV}$) よりもはるかに小さいことから、価電子帯直上にアクセプタ準位が形成され、熱励起によりキャリアが生成していると考えられる。

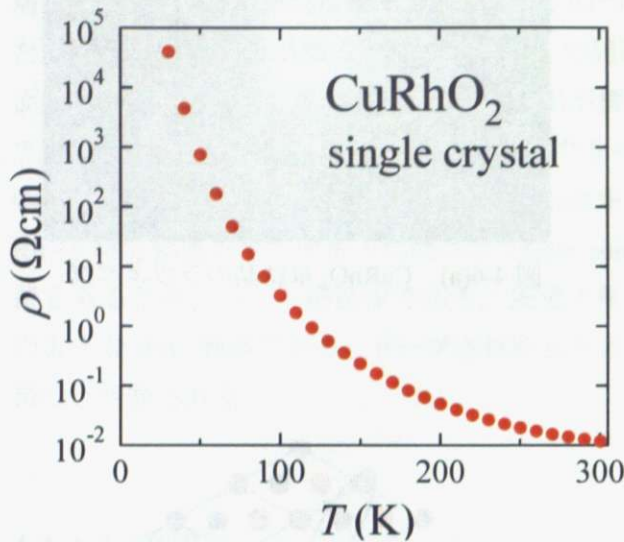


図 4-7 CuRhO₂ 単結晶の電気抵抗の温度依存性

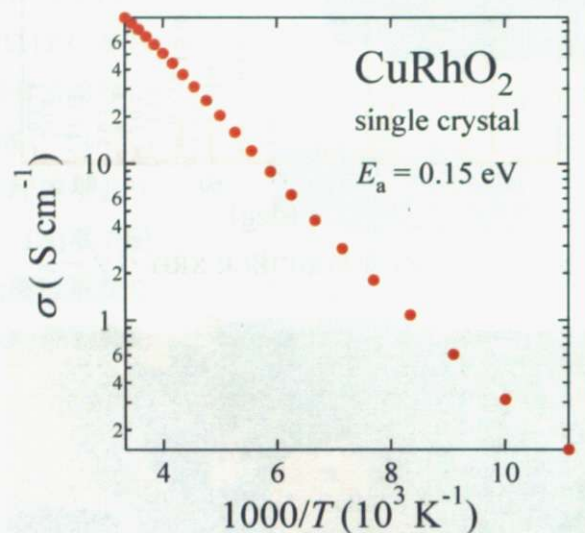


図 4-8 CuRhO₂ 単結晶の電気伝導率アレニウスプロット

図 4-9 に CuRhO₂ 単結晶の Hall 測定結果を示す。300K において、9T から -9T までの磁場を印加・スイープし、3T 毎に 3 点の Hall 電圧を測定した。後の解析が容易になるように、測定された電圧は流した電流で割り、Hall 抵抗の形で表している (3.2.2 参照)。Hall 抵抗と印加磁場は正の比例関係を示し、キャリアが正孔である事が判明した。解析の結果、この直線の傾きは $1.77 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{C}$ と見積もられた。これより、Hall 係数、キャリア密度、キャリア移動度はそれぞれ

$$R_H = \frac{R}{H} d = 1.31 \times 10^{-8} (\text{m}^3 / \text{C})$$

$$n = \frac{1}{R_H e} = 4.76 \times 10^{20} (\text{cm}^{-3})$$

$$\mu = R_H \sigma = 1.14 (\text{cm}^2 / \text{Vs}) \quad \left(\sigma = \frac{1}{1.16 \times 10^{-2}} = 86.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \right)$$

と見積もられた。移動度は $\mu = 1.14 \text{cm}^2/\text{Vs}$ と、p 型酸化物半導体としては非常に高い値を有する事が判明した。代表的な TFT 材料であるアモルファスシリコンの移動度が $\mu < 1 \text{cm}^2/\text{Vs}$ であることから、この正孔移動度は実用化に向けて十分な値であると考えられる。

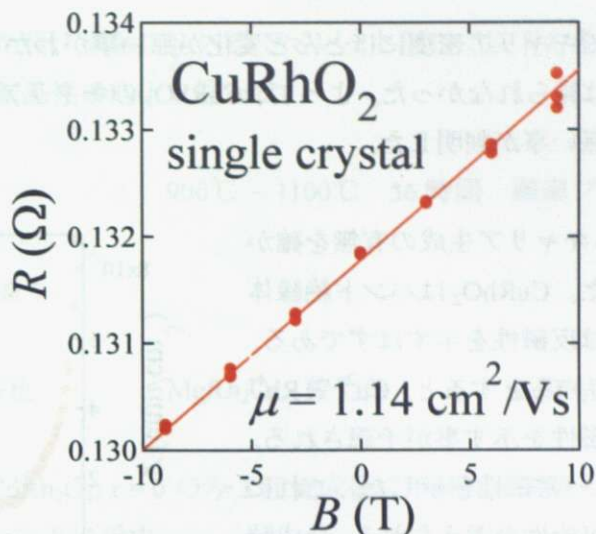


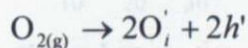
図 4-9 CuRhO₂ 単結晶のホール抵抗の磁場依存性

4.1.1.3 キャリアの抑制

キャリア密度 $n \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ という値は、格子内に 2% のキャリアをドーブした時と同じ値である。これはノンドープの試料としては大きすぎる値である。この起源として、以下の可能性が考えられる。

a. 酸素不定比性によるキャリア生成

格子間酸素が導入される事によって、以下のように正孔が生成した可能性がある



b. 元素置換によるキャリア生成

単結晶育成の際に CuO フラックスを用いている事から、Cu²⁺ が Rh³⁺ サイトを置換し、正孔が生成した可能性がある

酸素不定比性の影響を検証するために Ar 中でのアニールを行ない、その前後での Hall 測定結果を比較した。もし酸素不定性がキャリア生成の起源だとすれば、格子間酸素の放出によりキャリア密度が大きく減少するはずである。アニール温度は、TG-DTA 測定で CuRhO₂ が Rh に分解しない温度を求め、XRD により Rh 生成の有無を確認した結果、700℃ 以下で問題が無い事を確認した。アニールの条件を Ar フロー、700℃、1 週間とした。結果を以下に示す。

表 4-1. CuRhO₂ 単結晶の Ar フロー前後のキャリア密度、移動度測定結果

	キャリア密度 $n (\text{cm}^{-3})$	移動度 $\mu (\text{cm}^2 / \text{Vs})$
アニール前	4.46×10^{20}	0.875
アニール後	4.31×10^{20}	0.941

これより、アニール前後でキャリア密度にほとんど変化が無い事がわかった。移動度も10%以内の変化であり、大きな差は見られなかった。よって、CuRhO₂のキャリア生成の起源として、酸素不定性の寄与はほとんど無い事が判明した。

次に、bの元素置換によるキャリア生成の有無を確認するため、磁化測定を行った。CuRhO₂はバンド絶縁体であるため、ノンドープ時は反磁性を示すはずである。しかし、元素置換が起こっているとすると、Cu²⁺やRh⁴⁺の生成により、キュリー常磁性を示す事が予想される。図4-10より、試料はキュリー常磁性を示した。これにより元素置換が起きている可能性が考えられる。合成時にCuOフラックスを用いている事から、Cu²⁺がRh³⁺サイトに置換していることが考えられる。

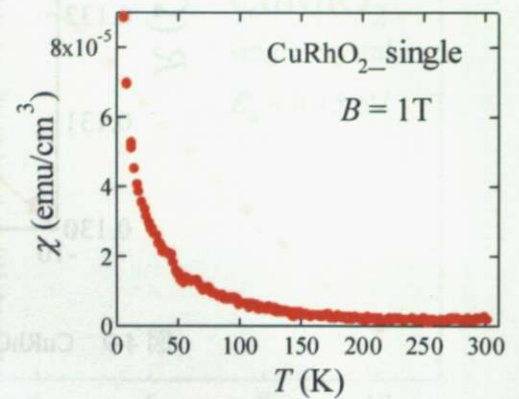


図4-10 CuRhO₂単結晶の磁化率

4.1.1.4 まとめ

CuOを用いたflux法により、CuRhO₂単結晶を得た。単結晶でのHall測定から、正孔の移動度は $\mu = 1.14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、酸化物半導体としては非常に高い値を示す事がわかった。一方、キャリア密度は $n \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ とノンドープ試料としては高い値を示す事がわかった。Arアニール前後のHall測定結果の比較から、この原因は酸素不定比性によるものではない事が判明した。磁化測定から、元素置換による可能性が示唆された。

4.1.2 MRh₂O₄ (M = Zn, Mg, Cd)

MRh₂O₄ (M = Zn, Mg, Cd)は図4-11に示すような正スピネル構造を取る。これより、MO₄四面体とRhO₆八面体が結晶中に存在する。RhO₆八面体は稜を共有しているため、Rh間にはt_{2g}軌道による混成の大きなσ結合が形成される。この軌道は価電子帯の上端に位置する。ここに正孔がドープされた時、キャリアの移動度は大きくなる事が予想される。

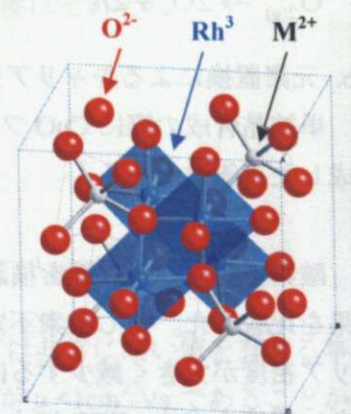
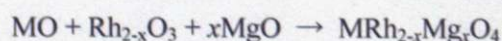


図4-11 MRh₂O₄ (M = Zn, Mg, Cd)の結晶構造

4.1.2.1 合成

多結晶を固相合成法により得た。正孔をドープするためにRh³⁺サイトをMg²⁺で置換した。ドープに用いたMgOは水を取り除くため500°Cで20時間加熱したのち秤量を行った。高温でのRh₂O₃の還元を防ぐためと、酸素欠損の発生により電荷補償が起こりキャリアが消滅する事防ぐため、酸素フロー中で反応を行った。反応条件を以下に示す。



900°C 24時間 酸素フロー

M = Zn, Mg, Cd x = 0.1, 0.2

この多結晶を粉砕した後、単軸プレス器でペレット化して以下の条件で2度再焼成を行った。これにより単相化及び結晶性の向上を図った。

MRh_{2-x}O₄ 900°C ~ 1100°C 36時間 酸素フロー

各試料の色は以下の通り。

ZnRh₂O₄: 赤茶色 MgRh₂O₄: 黄土色 CdRh₂O₄: 赤褐色

3回焼成後の試料 (CdRh₂O₄, x=0のみ3回焼成後に不純物が生成したため2回) を粉砕して測定したXRDパターンを以下に示す。

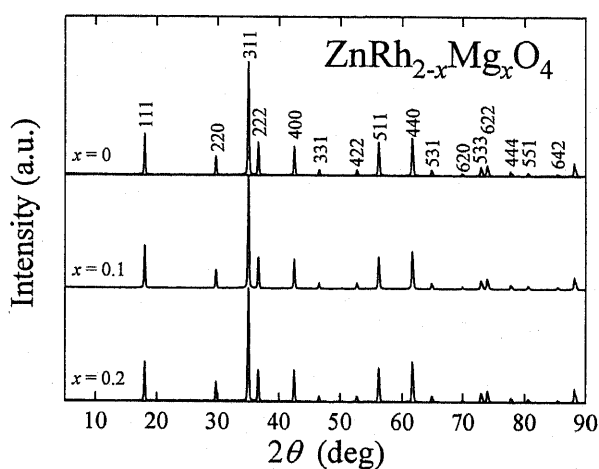
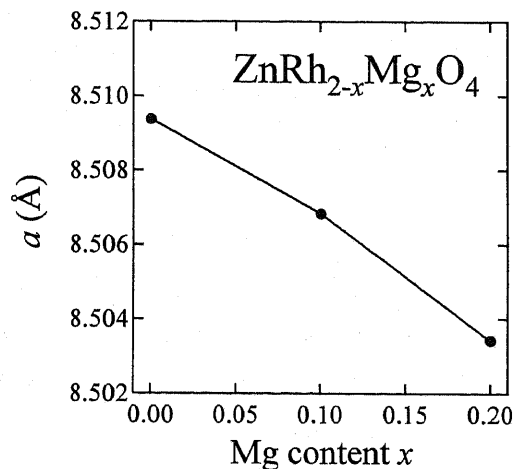


図 4-12(a) ZnRh₂O₄ の Mg ドープ時の XRD



(b) ZnRh₂O₄ の Mg ドープ時の格子定数変化

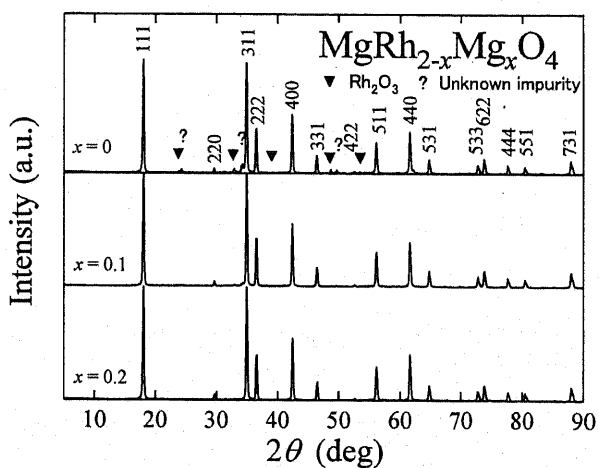
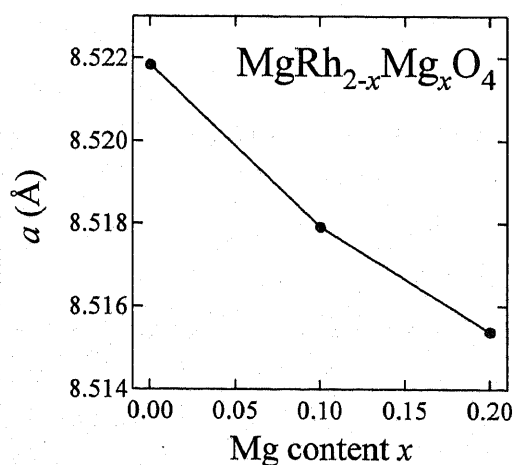


図 4-13(a) MgRh₂O₄ の Mg ドープ時の XRD



(b) MgRh₂O₄ の Mg ドープ時の格子定数変化

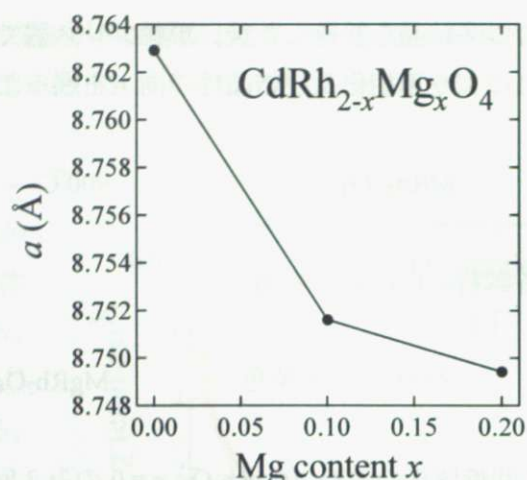
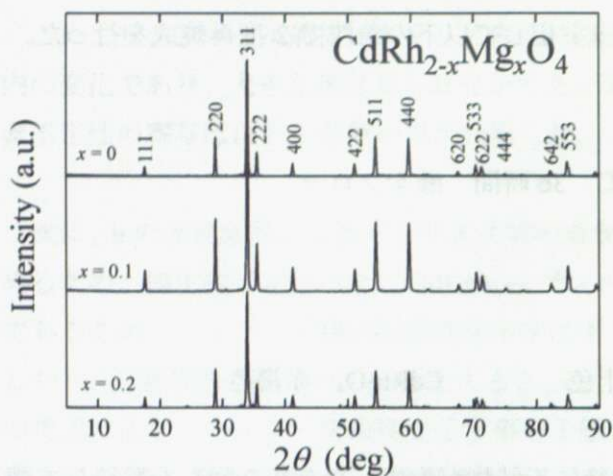


図 4-14(a) CdRh_2O_4 の Mg ドープ時の XRD

(b) CdRh_2O_4 の Mg ドープ時の格子定数変化

ZnRh_2O_4 、 CdRh_2O_4 では $x = 0 \sim 0.2$ まで不純物のピークが見られず、単相の試料が得られた。 MgRh_2O_4 では $x = 0, 0.1$ で Rh_2O_3 のピークが見られた。 $\text{MgO-Rh}_2\text{O}_3$ 系において、 MgRh_2O_4 とともに Mg_2RhO_4 が生成し、固溶体を形成すると言う報告がある。その量論比は 1100°C において



である[14]。そのため、余った Rh_2O_3 が不純物として観測されていると考えられる。

ピーク位置から解析ソフト Jade により計算したところ、各試料とも格子定数は単調に減少した。 Rh^{3+} サイト (イオン半径: 0.665 \AA) を Mg^{2+} (イオン半径: 0.72 \AA) で置換しているため、イオン半径から予想すると格子定数が増大するはずだが、逆の振る舞いが見られた。これは Mg 置換に対する電荷補償のために Rh^{3+} が Rh^{4+} に変化したのではないかと考えられる。デラフォサイト構造を持つ CuRhO_2 への Mg ドープの際に同様の現象が報告されている[15]。

4.1.2.2 測定

各試料の電気抵抗率の温度依存性は以下の通り。

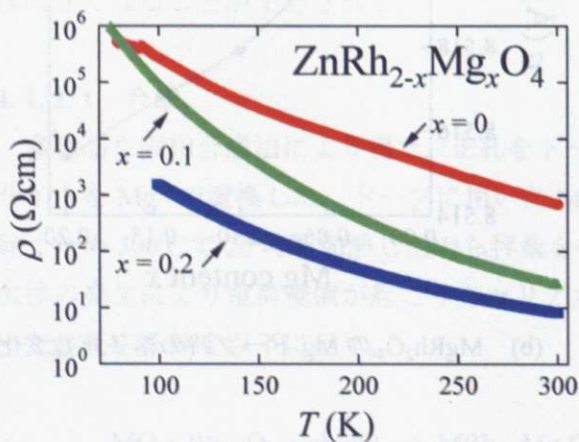


図 4-15 ZnRh_2O_4 の Mg ドープ時の抵抗率

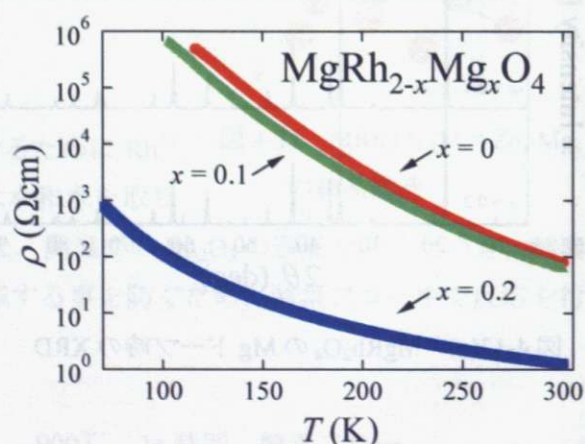


図 4-16 MgRh_2O_4 の Mg ドープ時の抵抗率

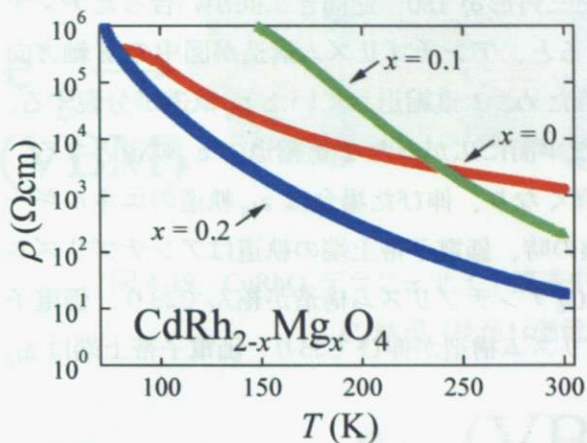


図 4-17 CdRh_2O_4 の Mg ドープ時の抵抗率

各試料とも温度が減少するにしたがって抵抗率が增大しており、半導体的な挙動を示すことが確認された。室温での値を比較すると、Mg をドープするにつれて抵抗率が減少しており、キャリアがドープされている事が確認された。

次に 6 端子法による Hall 測定を行った。全試料の中で比較的焼結性の高い $\text{ZnRh}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ を選んだ。良好な接合を得るため常温硬化の金ペーストを用いて金線を試料に接着した。しかし、Hall 抵抗の値が各測定点において自然変動してしまい、Hall 抵抗の磁場依存性が直線関係となるような良好な結果は得られなかった。

抵抗が変動した原因として、試料が脆く焼結性が低いため、粒界による影響が大きいのではないかと考えられる。端子と試料の接触が不安定な事、試料内に安定な電流経路が形成されていない事が考えられる。

4.1.2.3 まとめ

固相合成法により多結晶 MRh_2O_4 ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}$) を得た。 Rh^{3+} サイトへの Mg^{2+} によりキャリアをドープする事に成功した。全ての試料で半導体的な電気伝導性が見られ、ドープにより抵抗率の減少が見られた。 $\text{ZnRh}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ について Hall 測定を試みたが、抵抗値の自然変動により、信頼できる測定を行う事ができなかった。これは ZnRh_2O_4 の粒界による影響が大きいと考えられる。

4.1.3 CuRhO_2 と MRh_2O_4 ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}$) の伝導度の差に関する考察

デラフォサイト構造の CuRhO_2 とスピネル構造の MRh_2O_4 ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}$) ではともに稜共有の RhO_6 を結晶構造中に有するのにもかかわらず、電気伝導度に明らかな差が見られる。例えば、 CuRhO_2 と ZnRh_2O_4 の抵抗率を比較すると、 10^5 倍もの差が有る。

CuRhO_2 と MRh_2O_4 では、どちらも 1 つの RhO_6 八面体に 6 個の RhO_6 八面体が稜共有で隣接している。 CuRhO_2 では二次元平面的に三角格子を組んでいるのに対し、 MRh_2O_4 では三次元的にパイロクロア格子を形成している。基本的には、両者の伝導に差はないと考えられる。しかし、いくつかの結晶構造中で見られるように RhO_6 八面体が歪んでいる場合は、両者の電子構造に大きな

違いが生じるため、伝導に差が出てくる事が予想される。

図 4-18 の一番左の図に示すように、正八面体は正三角形が 180° 逆向きに向かい合ったアンチプリズム構造と見なす事ができる。結晶場理論によると、アンチプリズム構造が図中の z 軸方向に伸縮した場合、空間群が O_h から D_{3d} へと変化するため、3重縮退していた t_{2g} 軌道が分裂する。それらは z 軸方向を向いた a_{1g} 軌道と、それに垂直な平面に広がった2重縮退の e'_g 軌道となる。また、構造が縮んだ場合は e'_g 軌道のエネルギーが高くなり、伸びた場合は a_{1g} 軌道のエネルギーが高くなる。そのため、遷移金属が d^6 低スピン状態の時、価電子帯上端の軌道はアンチプリズム構造が伸縮する事により変化する。 $CuRhO_2$ では RhO_6 アンチプリズム構造が縮んでおり、価電子帯上端は e'_g 軌道になる。 MR_2O_4 では RhO_6 アンチプリズム構造が伸びており、価電子帯上端は a_{1g} 軌道となる。

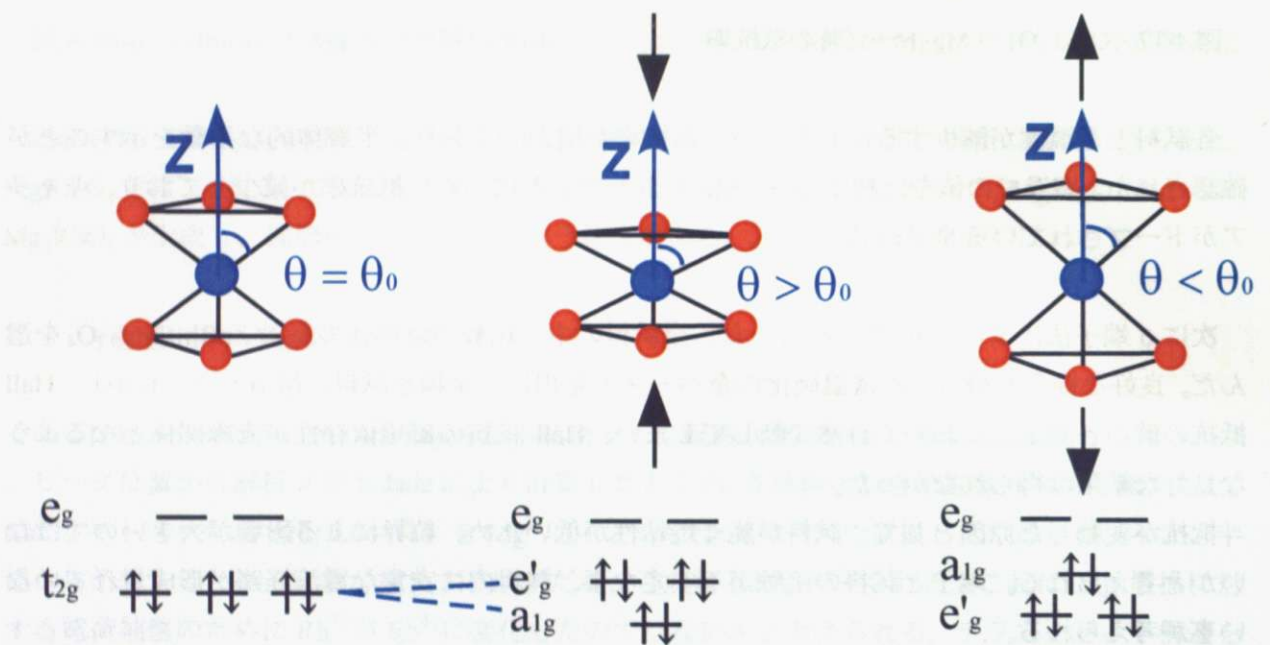


図 4-18 結晶場理論による、歪んだアンチプリズム構造中での t_{2g} 軌道の分裂

及び分裂後の軌道のエネルギーの高低

これらの軌道が結晶中でどのような方向に伸びているかを図示する。図 4-19、図 4-20 に各結晶構造中での RhO_6 八面体の稜共有の様子を示す。 $CuRhO_2$ では価電子帯上端に位置する e'_g 軌道が互いに重なるように二次元的に広がっているため、電気伝導性が高くなっていると考えられる。一方で、 MRh_2O_4 では価電子帯上端に位置する a_{1g} 軌道がジグザグ構造の一次元鎖となり、電気伝導性が低くなる事が予想される。また、図 4-21 に示すように RhO_6 八面体は三次元的につながっているが、それらの間でも a_{1g} 軌道は直線的に重ならず、4つの Rh 原子に囲まれた四面体空隙に向かって伸びているだけである。これより三次元的な電気伝導性も低くなっていると考えられる。

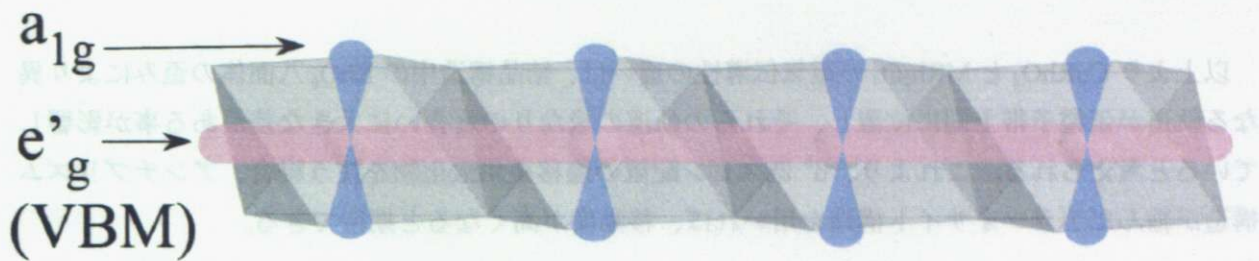


図 4-19 CuRhO_2 デラフォサイト構造中の RhO_6 八面体稜共有構造における電子軌道
 e'_g 軌道 [桃色] (価電子帯上端) / a_{1g} 軌道 [青色]

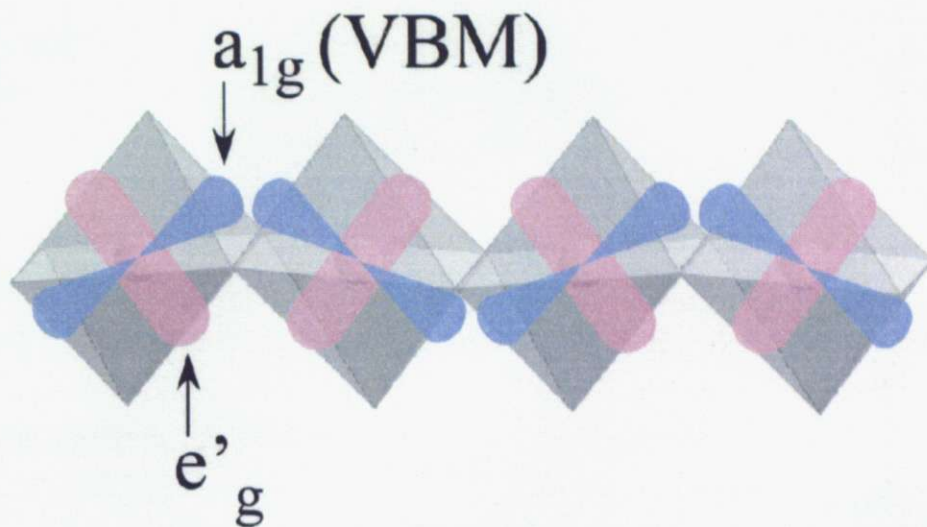


図 4-20 MRh_2O_4 スピネル構造中の RhO_6 八面体稜共有構造における電子軌道
 a_{1g} 軌道 [青色] (価電子帯上端) / e'_g 軌道 [桃色]

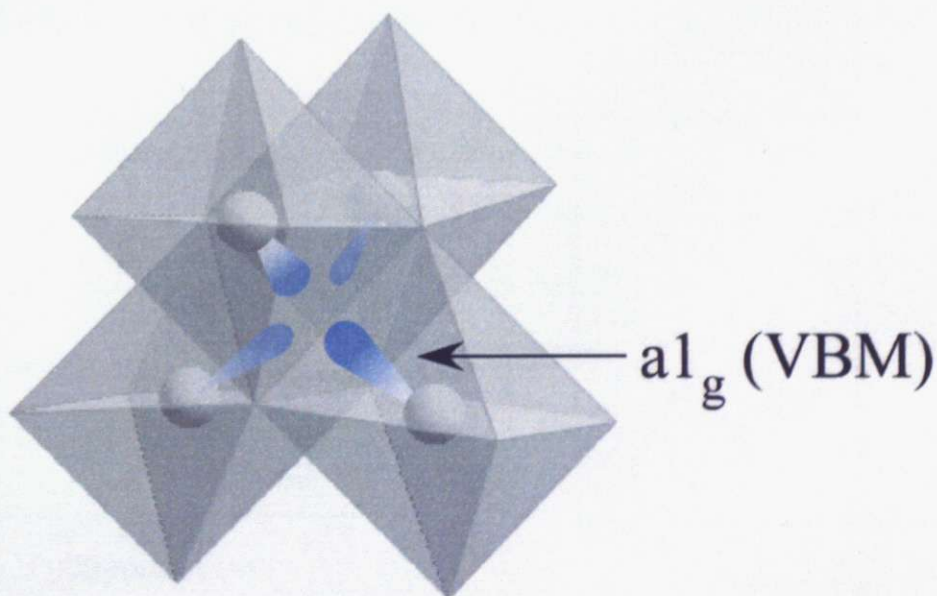


図 4-21 MRh_2O_4 スピネル構造中の a_{1g} 軌道の三次元的なつながり
 a_{1g} 軌道 [青色] (価電子帯上端) を 1 方向のみ図示

以上より CuRhO_2 と MRh_2O_4 の電気伝導性の違いは、結晶構造中の RhO_6 八面体の歪みにより異なる軌道が価電子帯上端に位置し、それらの軌道の重なり具合に大きな差がある事が影響していると考えられる。これより、 d^6 低スピン配置の遷移金属酸化物を使う場合、アンチプリズム構造が縮んだデラフォサイト構造を用いれば、移動度が高くなると期待できる。

4.2 d¹⁰軌道を価電子帯に用いる電子配置

(1.3.2)節で紹介したとおり、Cu3d¹⁰軌道を含む酸化物からはCu₂OやCuAlO₂など、最も高い移動度を持つp型半導体が報告されている。そういった意味で、この電子配置が有望である事は既に確認されていると言っても良い。その中で、2007年にSnureらにより、デラフォサイト型構造を持つ新物質CuBO₂が液相合成法で得られたと言う報告があった[11]。また、同じく2007年にKajikiらにより、カルコパイライト型構造を持つ新物質CuBS₂が高压合成法で得られたと言う報告があった[12]。そこで、我々はこの物質を合成することで、いま一度この電子配置の有効性を検証し、高い正孔の移動度を持つ化合物が得られないか実験を行った。

4.2.1 CuBO₂

CuBO₂は図4-22に示すようなデラフォサイト構造を取る。Cu層とBO₆層は三角格子を組み、交互に積層している。層間にはO-Cu-Oのつながりを持ったダンベル型σ結合が形成されている。遷移金属を含まない他のデラフォサイト型酸化物(CuMO₂ with M = Al, Ga, In, etc)と同様に、価電子帯上端はCu d¹⁰のキャラクターが強いCu3d-O2p軌道であると考えられ、この軌道にドーピングされた正孔は高い移動度を持つと予想される。

図4-23に示した薄膜の光透過率測定の結果から、バンド間の間接ギャップは2.2eV、直接ギャップは4.5eVと見積もられている[11]。図4-24の半導体的な電気伝導率の温度依存性と、正のゼーベック係数から、p型半導体である事がわかる。この物質の移動度は $\mu = 100\text{cm}^2/\text{Vs}$ と報告されているが、これはp型酸化物では最高の値である。測定データが掲載されていないので不確実であるが、これが本当ならば、この物質はp型酸化物半導体で最も有望な物質だと考えられる。

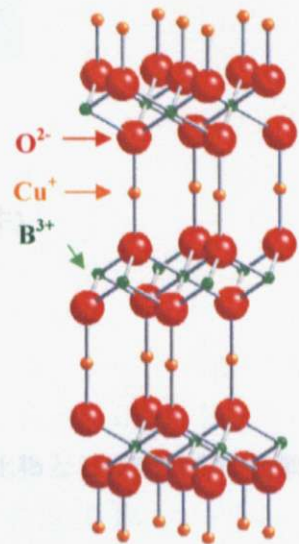


図4-22 CuBO₂の結晶構造

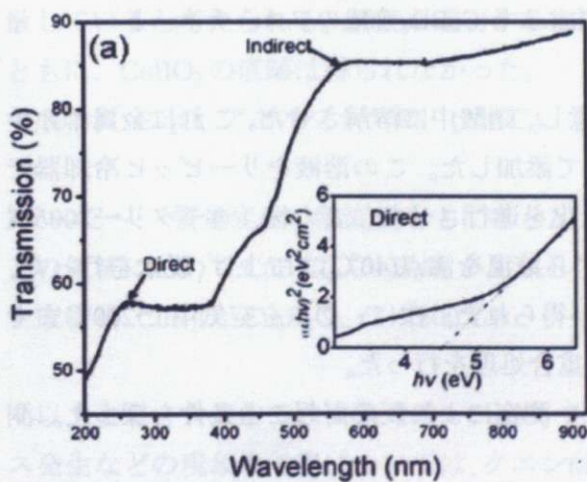


図4-23 CuBO₂薄膜の光透過率の波長依存性[11]

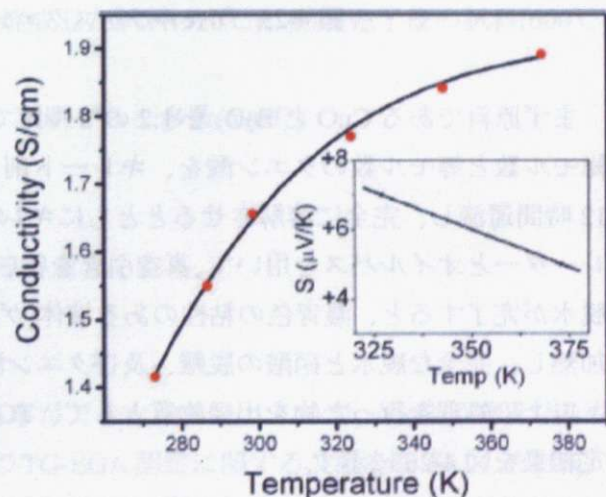


図4-24 CuBO₂薄膜の電気伝導率の温度依存性[11]

(インセット：ゼーベック係数の温度依存性)

4.2.1.1 液相合成

CuBO₂では、液相法による合成報告しか存在しないため、まずはこの方法を試みた。論文には「クエン酸を用いたゾル-ゲル法」であるという事が述べられているだけで、詳しい合成条件が載っていないかった。そのため、合成条件は同様の合成法であると考えられる「アモルファスクエン酸法」の論文を参考にした[13]。実際の合成手順を図4-25に示す。

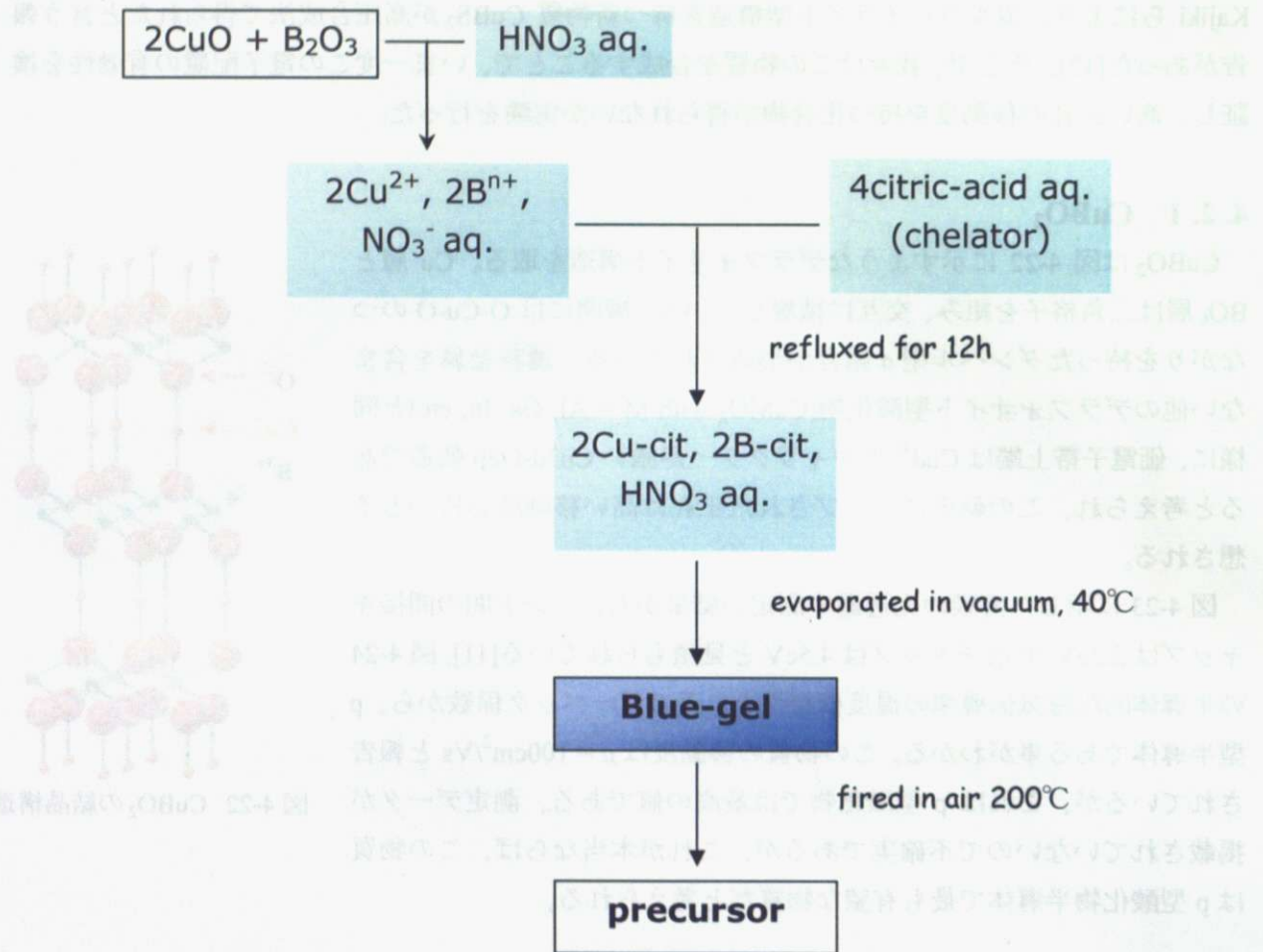


図4-25 アモルファスクエン酸法によるCuBO₂合成のフローチャート

まず原料であるCuOとB₂O₃を1:2のモル比で用意し、硝酸中に溶解させた。これに金属イオン総モル数と等モル数のクエン酸を、キレート剤として添加した。この溶液をリービッヒ冷却器で12時間還流し、完全に溶解させるとともにキレート化を進行させた。この後、ロータリーエバポレーターとオイルバスを用いて、真空引きを行いながら液温を沸点(40°C)まで上げ、脱水を行った。脱水が完了すると、濃青色の粘性のある液体(ゲル)が得られた。次に、ゲルを空气中で200°Cまで加熱し、完全な脱水と硝酸の脱離、及びクエン酸の重合処理を行った。

以上の処理を行った物を出発物質として、TG-DTA測定により反応が起こる条件を探った。測定結果を図4-26に示す。

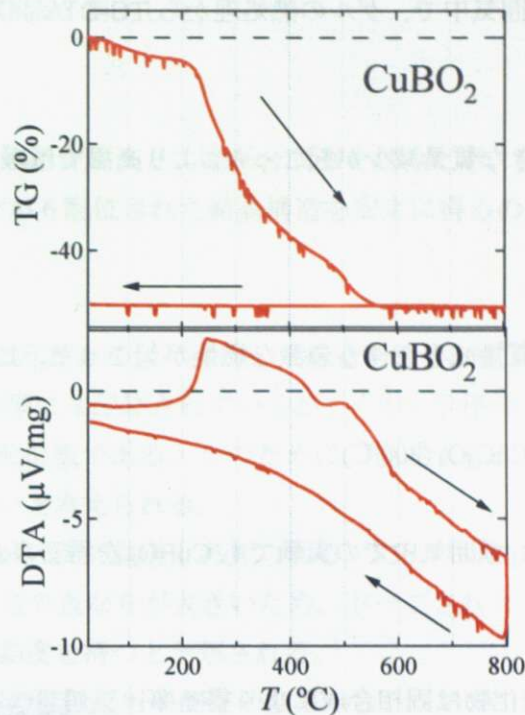


図 4-26 CuBO_2 出発物質の TG-DTA 測定結果 (大気中)

図 4-26 より、反応は 3 つの段階に分けられる。

1. 室温～200°C: 質量は徐々に減少し、大きな発熱・吸熱は見られない
この領域では試料に残っていた微量の水分や硝酸が、水蒸気や窒素酸化物として空气中に発散していると考えられる。

生成物質: Cu_2O , Cu , CuC_2O_4 , アモルファス相 (200°C)

2. 200°C～600°C: 質量は急激に減少し、発熱が見られる
この領域ではクエン酸の重合体(シュウ酸塩など)が燃焼し、二酸化炭素や水蒸気として空气中に発散していると考えられる。燃焼が進行する温度で焼成した試料(320°C)、燃焼完了後の試料(600°C)ともに、 CuBO_2 の痕跡は得られなかった。

生成物質: Cu_2O , アモルファス相 (320°C) / 不明ピーク多数(600°C)

3. 600°C～: 質量変化、熱変化ともにほとんど無い
この領域において CuB_2O_4 , $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ が生成していると考えられる。

生成物質: CuB_2O_4 , $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, C (800°C)

以上より、大気中での実験では、 CuBO_2 を得る事ができなかった。ここで、各温度領域でのガス発生などの現象の考察については、クエン酸法の TG-EGA 測定に関する文献を参考にした[16]。また、生成物質を判断する際は、TG-DTA 測定とは別に各温度領域で出発物質を電気炉で焼成し、XRD により確認した。

次に、Ar 雰囲気中と O₂ 雰囲気中で、ゲルの熱処理から TG-DTA 測定まで実験を行なった。

・ Ar 雰囲気

230℃付近から発熱を伴う大きな質量減少が起こった。より高温では緩やかな質量減少が継続した。
生成物質: Cu、H₃BO₃ (800℃)

・ O₂ 雰囲気

230℃において大きな発熱と質量減少を伴う急激な燃焼が起こった。より高温では微小な質量変化と熱変化が見られた。

生成物質: CuB₂O₄、CuO、H₂CuC₂O₄ (800℃)

以上より、Ar 雰囲気中、O₂ 雰囲気中での実験でも CuBO₂ を得る事ができなかった。

4.2.1.2 高压合成法

一般に、デラフォサイト酸化物は固相合成により得る事ができる。しかし、CuBO₂ を固相合成で得ようとしても、図 4-27 の CuO-B₂O₃ 系相図[17]に示すように、別の相しか得られない。この事を結晶学的に考えると、まず B³⁺のイオン半径が小さすぎるために、デラフォサイト構造が安定でない事が考えられる。また B³⁺はイオン半径が小さいために 3 配位や 4 配位と言った低配位数を好むが、デラフォサイト構造 CuBO₂ では、6 配位という大きな配位数となる。そのため、不安定になる事が考えられる。

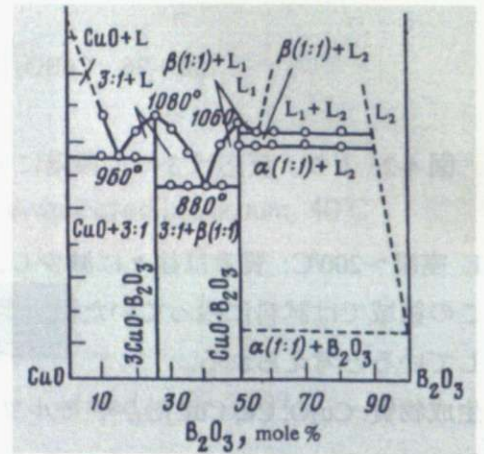
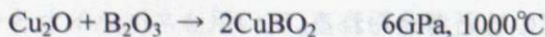


図 4-27 CuO-B₂O₃ 系相図 [17]

一般に高压下では、小さいイオン半径ゆえに安定でない構造や、高配位数のイオンを含む化合物が生成しやすい。そこで本研究では高压合成を試みた。

反応条件は以下の通りである。他のデラフォサイト化合物が 1000℃以上で得られる事から、反応温度を 1000℃とした。



得られた試料の XRD パターンを図 4-28 に示す。CuB₂O₄ の PDF(Peak Data File)パターンを図の下半分に示してある。CuB₂O₄ と Cu が生成したが、CuBO₂ のピークは見られなかった。CuB₂O₄ において B³⁺の周囲は 4 配位であり、6GPa の高压下においても 6 配位のデラ

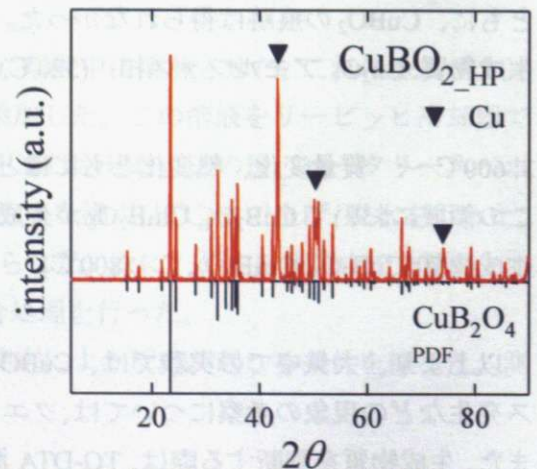


図 4-28 CuBO₂ 高压合成試料の XRD パターン

フォサイト構造は得られない事が判明した。

4.2.1.3 まとめ

CuBO₂を合成するため、液相合成法と、高圧合成法を試みたが、CuBO₂を得る事はできなかった。原因として、B³⁺イオンが6配位された結晶構造を安定に得るのが難しい事が考えられる。

4.2.2 CuBS₂

CuBS₂は図 4-29 に示すようなカルコパイライト構造を取る。B³⁺イオンはS²⁻イオンに四面体型に4配位されているが、イオン半径の小さいB³⁺にとっては高い配位数である。このために、後述するように高圧下でしか得られないと考えられる。

価電子帯上端はCu3d-S3pの混成軌道と考えられる。S3p軌道はO2p軌道に比べ大きく、軌道の重なりが大きいいため、ドーピングされた正孔は酸化物よりも高い移動度を持つと予想される。

図 4-30 に示した多結晶体の拡散反射率測定の結果から、バンドギャップはE_g = 3.61eVと見積もられている[12]。これはカルコパイライト型化合物で最高の値である。

この物質に関する輸送特性などの物性報告はまだされていない。しかし、CuMS₂ (M = Al, Ga, In)の化学式で表されるカルコパイライト型化合物は、表 4-2 に示す通り高い正孔移動度を示す。Mサイトに同族のBイオンを含むCuBS₂も同様の特性を示す事が予想される。

図 4-31 に当研究室で行った第一原理バンド計算結果を示す。価電子帯のΓ点近傍において高い曲率を有するバンド枝が見られる。このため高い正孔移動度が予想される。ここで、バンドギャップは2.1eVと見積もられ、過小評価されているが、これは計算の原理的な問題であり、計算の妥当性に直接関係するものではない。

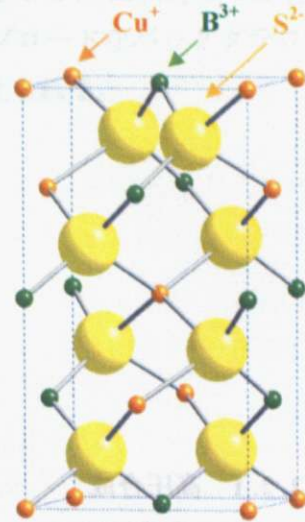


図 4-29 CuBS₂の結晶構造

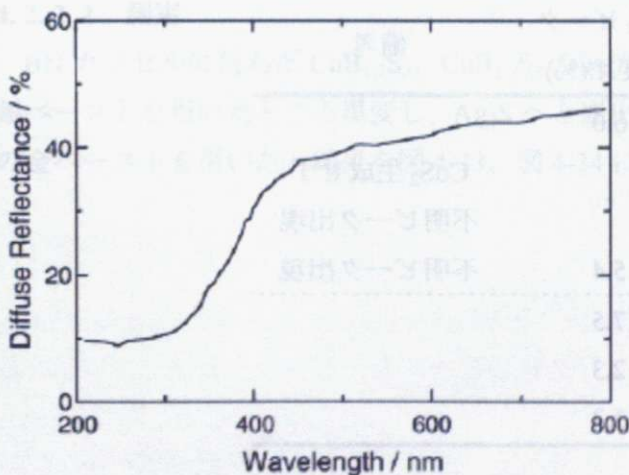


図 4-30 CuBS₂の拡散反射率の波長依存性[12]

表 4-2 カルコパイライト型化合物の移動度とバンドギャップ

化合物	μ (cm ² /Vs)	E _g (eV)
CuBS ₂	?	3.61
CuAlS ₂	1.1	3.35
CuGaS ₂	15	2.43
CuInS ₂	50	1.53

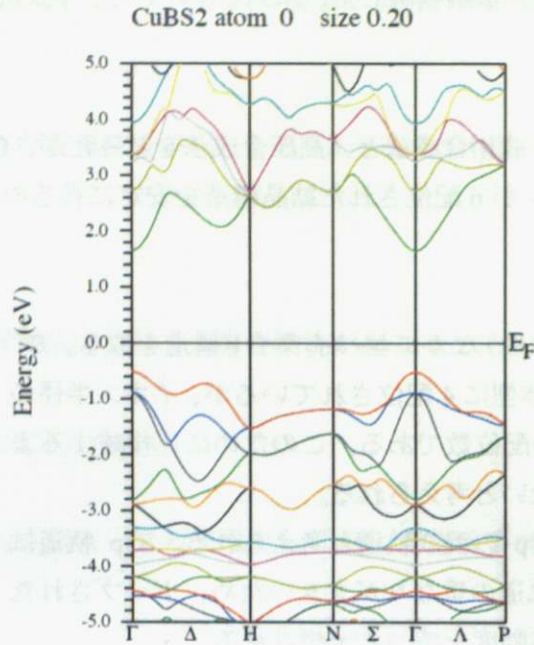
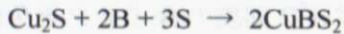


図 4-31 CuBS₂の第一原理バンド計算結果

4.2.2.1 高压合成

CuBS₂の合成にはキュービックアンビル型高压合成装置を用いた。化学反応式は以下の通り。



この物質は 3GPa、700-900°Cの条件で得られるが、微量の CuS₂ が不純物として生成してしまう事が報告されている。3GPa 以上や高温ではより混入が著しいと報告されている[12]。このことを考慮しつつ、単相化するため、様々な条件で合成を行った。結果を表 4-3 に示す。

表 4-3 CuBS₂の合成条件別 CuS₂生成状況

仕込み組成	圧力(GPa)	温度(°C)	CuS ₂ ピーク強度比(%)	備考
CuBS ₂	3	700	6.0	
	2.55	700	-	CuS ₂ 生成せず 不明ピーク出現
	3	800	5.4	不明ピーク出現
CuBS ₂			7.5	
CuB _{1.1} S ₂	3	700	2.3	
CuB _{1.2} S ₂			3.3	

ここで、CuS₂ ピーク強度比とは、XRD パターンにおける CuBS₂ のメインピークと CuS₂ のメインピークの強度の比である。これは CuS₂ 生成量を知る目安となる。仕込み組成は出発物質の B 量

を多くすることで調整した。

高圧合成では通常、金カプセルで試料を包む。表 4-3 における前半 3 つの実験でこの方法で合成したところ、 CuBS_2 を合成する際は金が試料に溶け込んでしまう事がわかった。これは CuS_2 の生成のしやすさには影響が無いと考えられるが、抵抗率測定などに大きく影響する。そのため、後半 3 つの測定では BN カプセルに試料を直接包み合成した。

これらの試料の XRD パターンを図 4-32 に示す。最下段には CuBS_2 の CIF(Crystallographic Information File)を用いたピークパターンシミュレーションを示す。結果として、 $\text{CuB}_{1.1}\text{S}_2$ と $\text{CuB}_{1.2}\text{S}_2$ において CuS_2 ピーク強度比が最小となった。ただし、 $\text{CuB}_{1.2}\text{S}_2$ では、ブロードなバックグラウンドが存在するため、何らかのアモルファス相が形成されている事が考えられる。

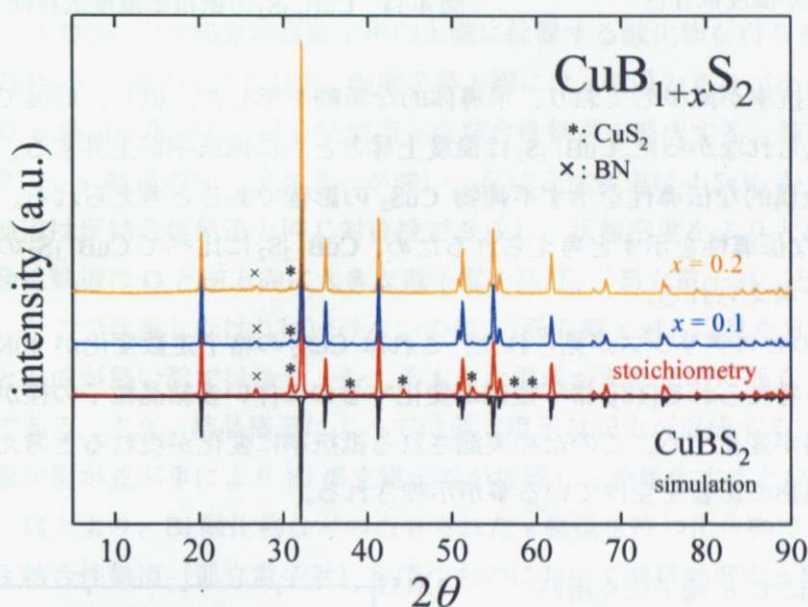


図 4-32 $\text{CuB}_{1+x}\text{S}_2$ の XRD パターン

4.2.2.2 測定

BN カプセルに包んだ $\text{CuB}_{1.1}\text{S}_2$ 、 $\text{CuB}_{1.2}\text{S}_2$ の抵抗率測定を行った。測定の際、端子に常温硬化の銀ペーストを用いたところ黒変し、 Ag_2S へと変化している事が示唆されたため、端子に常温硬化の金ペーストを用いた。結果を図 4-33、図 4-34 に示す。

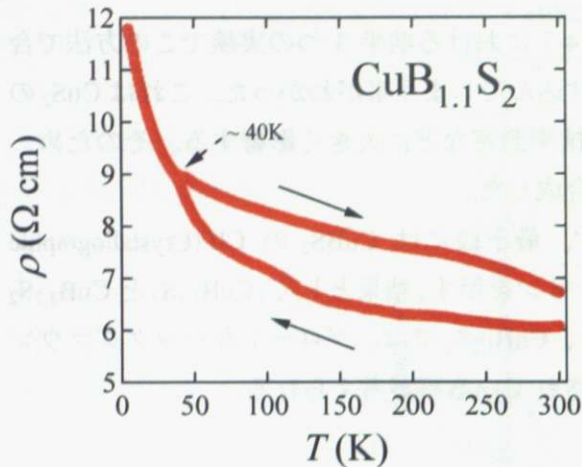


図 4-33 $\text{CuB}_{1.1}\text{S}_2$ の抵抗率温度依存性

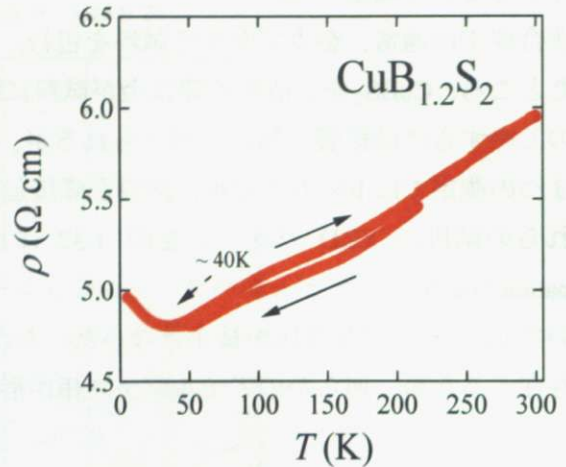


図 4-34 $\text{CuB}_{1.2}\text{S}_2$ の抵抗率温度依存性

$\text{CuB}_{1.1}\text{S}_2$ は温度上昇とともに抵抗率が減少しており、半導体的な挙動を示した。但し、低温での指数関数的な抵抗率の発散は見られなかった。 $\text{CuB}_{1.2}\text{S}_2$ は温度上昇とともに抵抗率が上昇する、金属的な挙動を示した。これは金属的な伝導性を示す不純物 CuS_2 の影響であると考えられる。 CuBS_2 は半導体(バンド絶縁体)的な伝導性を示すと考えられるため、 $\text{CuB}_{1.2}\text{S}_2$ に比べて $\text{CuB}_{1.1}\text{S}_2$ の方が CuBS_2 相の構成比率が高いと考えられる。

両者ともに 40K 付近で抵抗値のヒステリシスが見られた。これは CuS_2 の格子定数変化が 40K 付近で起こる事に起因していると考えられる[18]。格子定数が増加するのに伴い多結晶粒子の径が変化し、端子や粒界付近の導電路が変化する。このため実測される抵抗率に変化が現れると考えられる。よって、両者ともに不純物の影響を受けている事が示唆される。

次に、 $\text{CuB}_{1.1}\text{S}_2$ について、室温にて 6 端子法を用いた Hall 測定を行った。図 4-35 に示す通り、Hall 抵抗の磁場依存性は見られなかった。抵抗値変動の絶対値が小さい事から、抵抗値の磁場依存性の傾き自体が小さいと考えられ、それに比例する Hall 係数が小さいと考えられる。

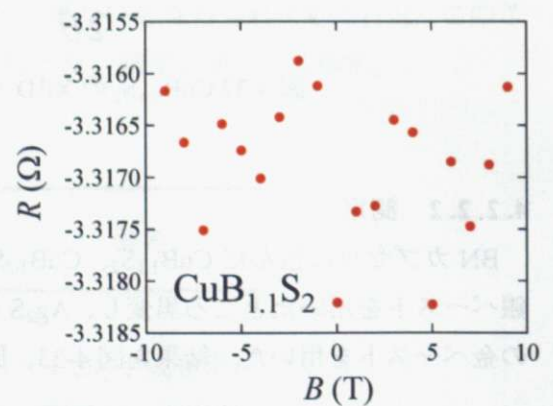


図 4-35 CuBS_2 の Hall 抵抗の磁場依存性

4.2.2.3 まとめ

高圧合成法により CuBS_2 を得る事ができた。しかし、金属性不純物の CuS_2 の影響により、 CuBS_2 固有の輸送特性を知る事ができなかった。合成条件の最適化により、単相化を実現する事が必要だと考えられる。

4.3 s²軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

p型酸化物でこの配置を得るには、以下の2つの条件を同時に満たす事が必要となる。

1. 占有されたs軌道を持つこと
2. 価電子帯上端にs軌道の寄与が大きい事

まず1であるが、酸化物において、金属元素のs軌道は多くの場合非占有である。例外として第5、第6周期に属するSn, Sb, Tl, Pb, Biでは、不活性電子対効果、つまり内殻電子による殻電荷の遮蔽が不十分なために最外殻のs軌道が不活性(安定)となる効果により、s軌道のイオン化エネルギーが高く、s軌道が占有された状態になっている。このため、これらの元素を用いる事が必要である。

2について、不活性電子対効果で安定化したs軌道は深いエネルギー準位に位置するため、s電子のDOSの大部分が価電子帯の上端に位置する酸化物を得る事は困難である。一方で、図4-36のBi₂O₃の例のように[19]、価電子帯上端にはs軌道の寄与が小さいながらある。Biのs軌道とOのp軌道は混成し、結合性軌道と反結合性軌道を形成する。結合性軌道は図の-10eV付近のピークで、s軌道のキャラクターが強い。反結合性軌道は-1.5eVから価電子帯上端の間にある。Bi6p軌道は反結合性軌道と同じ対称性で混成し、状態密度をより大きくしている。結果として、反結合性軌道はOと逆方向に大きな電子雲を広げ、「孤立電子対」として存在する。

ここで注意しなければいけないのは、「孤立電子対」は見た目は「孤立」しているが、周囲のOと混成が無い訳ではなく、むしろ大きな混成があるために孤立しているように見えるということである。また、結晶構造によっては孤立電子対同士が混成する。δ-Bi₂O₃において<111>方向に酸素欠損が並ぶ事によりBi孤立電子対が混成し、金属化するという計算結果がある[19]。

以上より、Bi酸化物などの占有されたs軌道を持つ化合物でも、価電子帯上端に混成の大きい反結合性軌道(孤立電子対)を持つものにおいて高移動度のp型伝導が期待できる。

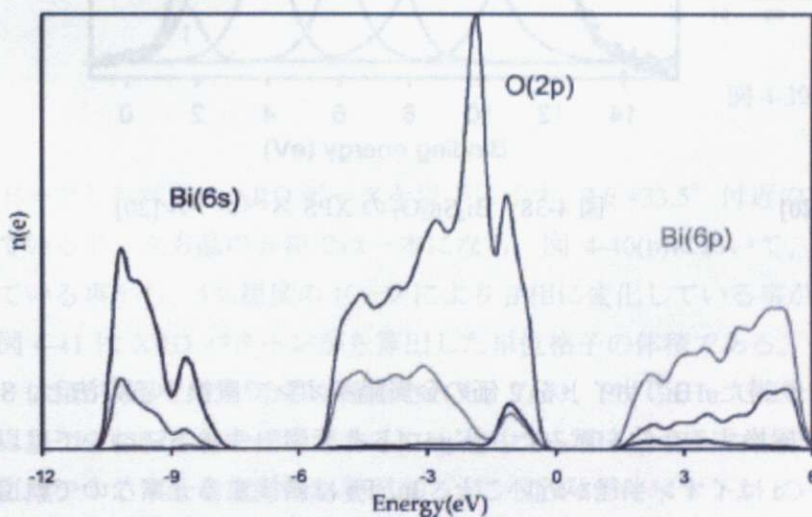


図4-36 α-Bi₂O₃のDensity Functional Theory (DFT)法による局所状態密度計算結果[19]

黒線はBi6s軌道、明灰線はBi6p軌道、暗灰線はO2p軌道からの寄与を表す

4.3.1 Bi₂Sn₂O₇

Bi³⁺が占有された6s軌道を有し、他の元素の軌道も閉殻であるため、バンド絶縁体である。図4-37のような歪んだパイロクロア構造を示し[20]、表4-4に示す相転移を起こす事が知られている[21]。これはBiの占有された6s軌道が球対称ではなく、周囲の原子から配位されていない方向へ伸びた孤立電子対を形成し、安定化している事によると考えられる。

価電子帯の光電子分光スペクトルを図4-38に示す[20]。このうち、価電子帯上端に位置するIのピークはBi6s-O2p反結合性準位であり、ここを正孔が伝導する事によりs軌道のキャラクターを利用できると考えられる。バンドギャップは1.98eV、オプティカルギャップは3eVと報告されている。

表4-4 Bi₂Sn₂O₇の温度による相変化[21]

温度	相	結晶系と対称性
$T < 130\text{ }^{\circ}\text{C}$	α	正方晶
$130\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 630\text{ }^{\circ}\text{C}$	β	中心対称性の無い立方晶
$630\text{ }^{\circ}\text{C} < T$	γ	中心対称性の有る立方晶

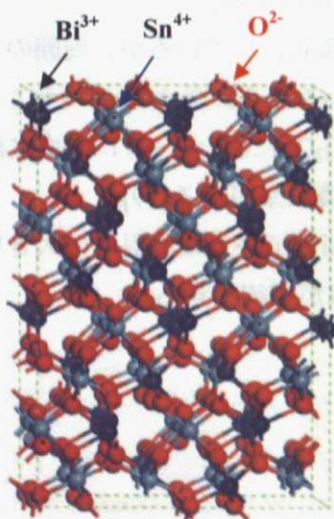


図4-37 Bi₂Sn₂O₇の結晶構造[20]

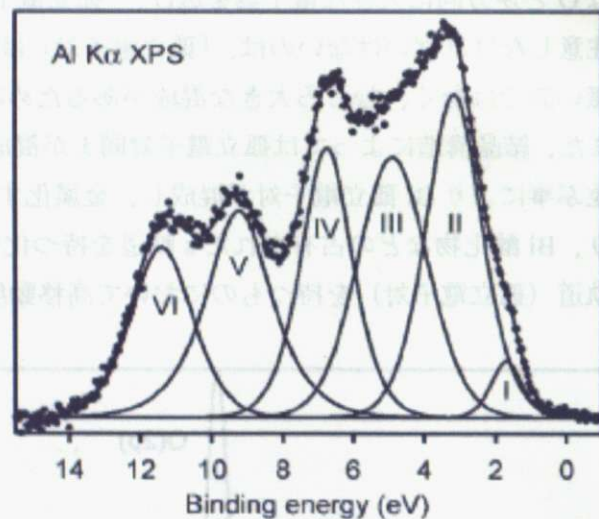


図4-38 Bi₂Sn₂O₇のXPSスペクトル[20]

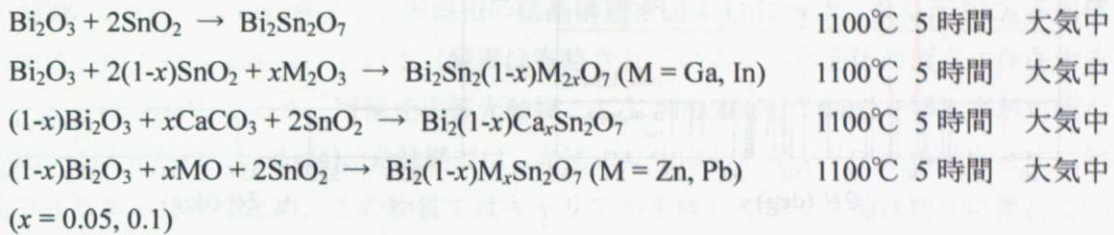
4.3.1.1 合成

多結晶試料を固相合成法により得た。Bi³⁺サイトを2価の金属陽イオンで置換する方法と、Sn⁴⁺サイトを3価の金属陽イオンで置換する手法を試みた。ドーピングした元素、サイトについては以下の表4-5に示す。このうちGa, Caはイオン半径が近いこと、In, Pbは隣接する元素なので軌道エネルギーが近くキャリアがドーピングされやすいのではないかとこの事を念頭に置いて選定した。

表 4-5 Bi₂Sn₂O₇へのドーブ

ドーパント	イオン半径 (Å)	サイト	イオン半径 (Å)	ドーブ量
Ga ³⁺	0.62	Sn ⁴⁺ (6 配位)	0.69	5, 10%
In ³⁺	0.79			
Ca ²⁺	1.12	Bi ³⁺ (8 配位)	1.11	5, 10%
Pb ²⁺	1.29			5%

反応条件は以下の通り。試料はペレット化して焼成した。反応を完結し結晶性を向上させるため再粉碎・再ペレット化し同様の条件で再焼成を行った。



合成した試料の粉末の色は全てクリーム色であった。

合成した試料の粉末 XRD データを図 4-39 に示す。ノンドープの試料では α 相の Bi₂Sn₂O₇ がメインフェイズで得られた。不純物として、少量の SnO₂ が含まれていた。

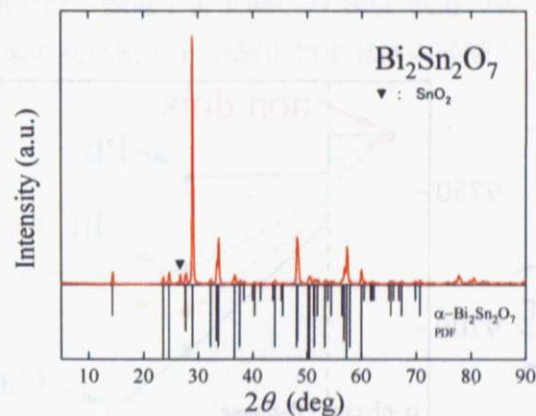


図 4-39 Bi₂Sn₂O₇ の XRD データ

ドーブした試料の XRD データを以下に示す。2θ = 33.5° 付近のピークは正方晶の α 相では分裂しているが、立方晶の β 相では一本になる。図 4-40(b)において、33.5° 付近のピーク分裂が解消している事から、5%程度のドーブにより β 相に変化している事がわかる。

図 4-41 は XRD パターンから算出した単位格子の体積である。全ての試料において、ドーブにより体積が減少している事が確認された。なお、Pb, Ga, In では 2%ドーブで β 相となるという報告に基づき相転移線を描いてある[21]。途中で α 相 → β 相への相転移が起こる際に格子体積が不連続に減少する事を考慮する必要があるが、図 4-42 に示すノンドープ試料体積の温度依存性から、300K における相転移前後の体積変化を概算すると、10 Å³ 程度と推測される (単位格子の取り方の違いにより、縦軸の値が半分になっている事に注意)。α 相体積の実験値は 9770 Å³ であるが、図 4-41 より見積もった値は 9785 Å³ でありほぼ一致している。

イオン半径が小さい Ga イオンをドーブする場合に格子定数が縮むことは妥当だと考えられる

が、他の3つの元素ではイオン半径が大きいものをドーピングしているため格子定数は伸びるはずであり、別の現象の効果があることが示唆される。

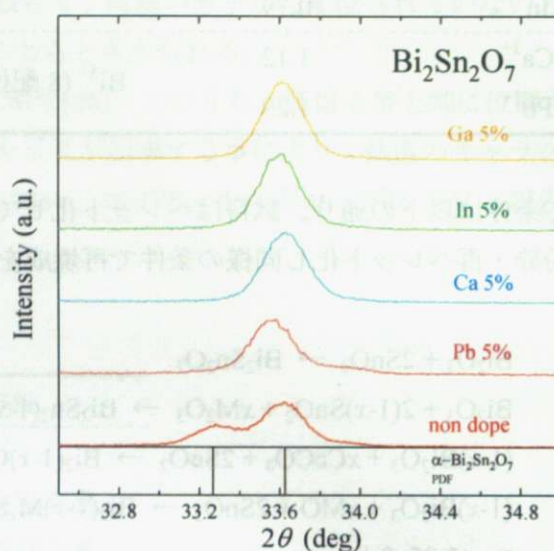
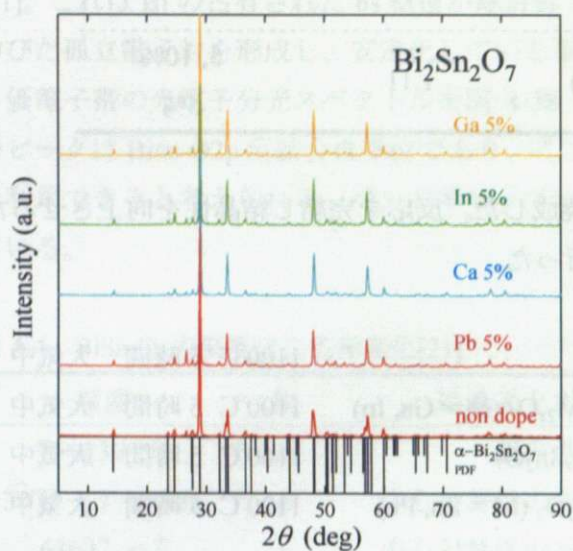


図 4-40(a) $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ のドーピング後 XRD データ

(b) $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 各試料の $2\theta = 33.5^\circ$ 付近のピーク分裂

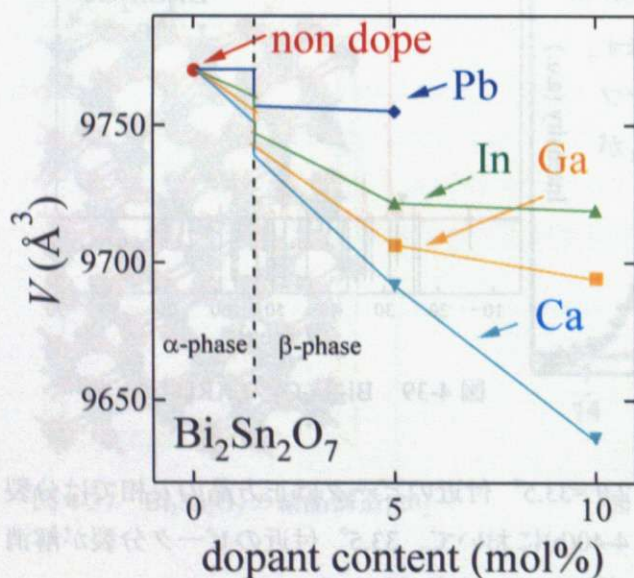


図 4-41 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 単位格子体積のドーピング依存性

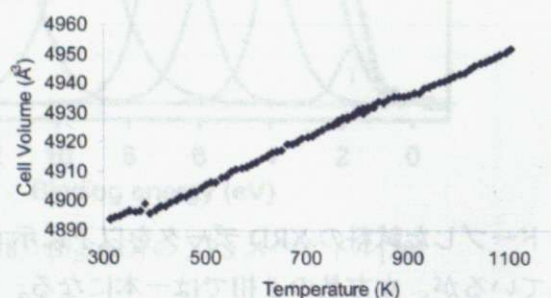


図 4-42 Bi_2O_3 単位格子体積の温度依存性[22]

4.3.1.2 測定結果・考察

2端子法により抵抗率測定を行ったところ、全ての試料で $R > 10^7 \Omega$ であった。ノンドープの試料が絶縁体である事は文献と一致する。しかし、5%程度のキャリアをドーピングできたとすれば、 $6.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ のキャリアが生成し、多少なりとも電気伝導性を示すと予想される。

こうならない理由として、電荷補償によりキャリアが生成しなかった事が考えられる。その機構として、 Bi^{3+} が Bi^{5+} に変化している事が考えられる。この仮定に基づけば、Bi のイオン半径が縮む事で格子定数が縮むと同時に、Bi の孤立電子対が解消し、 β 相に転移したという説明も可能

である。

4.3.1.3 まとめ

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と、そのドーピングした試料の合成を行った。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ はメインフェイズで得られ、ノンドーピング試料では α 相、ドーピング試料では β 相が得られた。また、ドーピングの有無に関わらず、全ての試料が電気伝導性を示さなかった。

4.3.2 BiVO_4

Bi^{3+} が占有された6s軌道を有し、他の元素も閉殻のバンド絶縁体である。 BiVO_4 では単斜晶と2種類の正方晶の計3相が報告されている[23]。このうち、単斜晶-正方晶の相は強弾性体であり、転移温度528Kで可逆的に相転移する。単斜相の結晶構造を図4-43に示す。歪んだ BiO_8 多面体と VO_4 正四面体が頂点共有で連なっている(酸素は省略されているが各多面体の頂点に存在する)。バンドギャップは2.4eVであり、可視光応答光触媒として水を分解して酸素を得る事が可能なため、近年盛んに研究されている[24]。光触媒では、光により生成したキャリアが再結合せずに他物質に移動できる事が必須なため、この物質ではキャリアが生成しやすく、輸送特性に優れている可能性が考えられる。

バンド計算の結果を図4-44に示す。この計算結果では、価電子帯上端への $\text{Bi}6s$ 軌道の寄与は18%あるとされている[25]。この物質は $\text{Bi}6s$ 軌道由来の高移動度p型酸化物半導体の候補として適当だと考えられる。



図 4-43 BiVO_4 単斜晶
結晶構造

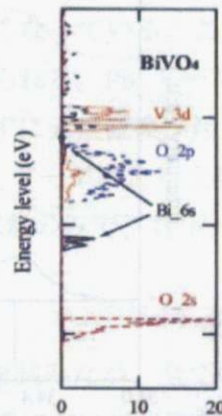


図 4-44 BiVO_4 単斜晶
バンド計算結果[25]

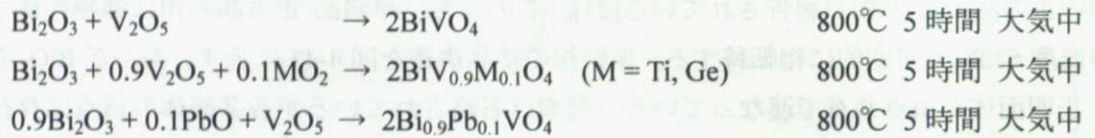
4.3.2.1 合成

多結晶試料を固相合成法により得た。正孔をドーピングするために V^{5+} を Ti^{4+} 、 Ge^{4+} で置換する方法と、 Bi^{3+} を Pb^{2+} で置換する手法を試みた。各イオン半径、ドーピング量の情報を以下の表に示す。

表 4-6 BiVO₄へのドーブ

ドーパント	イオン半径(Å)	サイト	イオン半径(Å)	ドーブ量
Ti ⁴⁺	< 0.53	V ⁵⁺ (4 配位)	0.355	10%
Ge ⁴⁺	0.40			
Pb ²⁺	1.29	Bi ³⁺ (8 配位)	1.11	10%

試料はペレット化して焼成した。反応を完結させ、結晶性を向上させるため、粉碎してペレット化した後に同様の条件で再焼成を行った。反応条件は以下の通り。



合成した試料を粉碎して粉末化したものは全て山吹色であった。

合成した試料の粉末 XRD データと、ピークデータから算出した単位格子の角度 γ 及び体積を以下に示す。

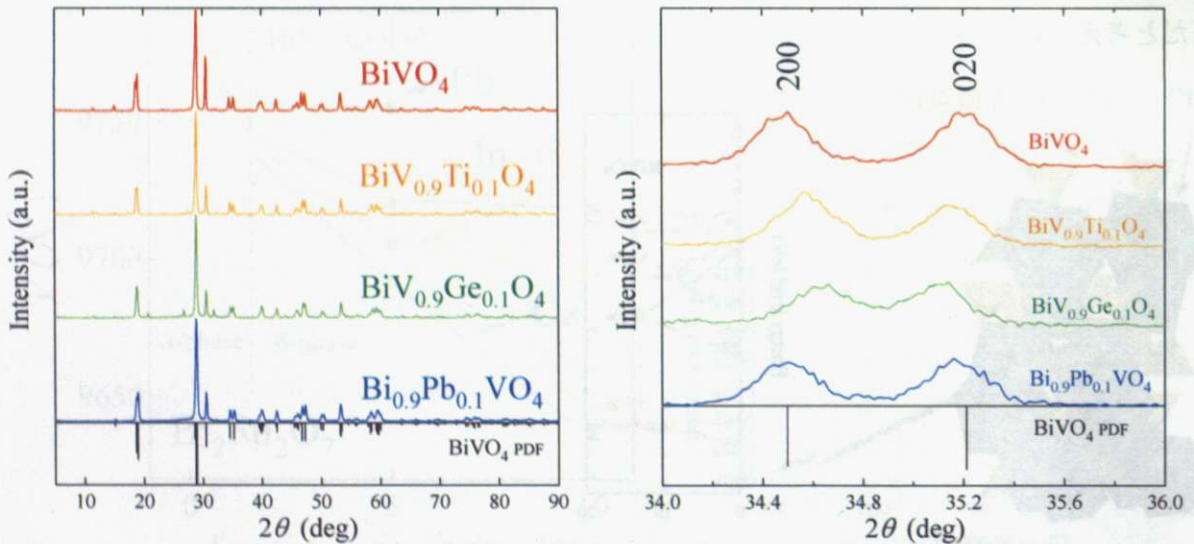


図 4-45(a) BiVO₄ 各試料の XRD

(b)各試料の BiVO₄ (200)(020)ピーク付近の XRD

4.3.1.2 測定結果・考察

BiVO₄ の単位格子の体積のドーブ (Table 4-1) は、BiVO₄ の単位格子の体積 (Table 4-1) と比較すると、BiVO₄ の単位格子の体積よりも若干小さいことが確認される。これは、BiVO₄ の単位格子の体積よりも若干小さいことが確認される。

このような理由として、電荷補償によりキチリアが生成しなかった事が考えられる。その場合として、Bi³⁺ が Bi⁵⁺ に変化している事が考えられる。この仮定に基づけば、Bi³⁺ のイオン半径が Bi⁵⁺ のイオン半径よりも大きく、Bi³⁺ の置換が Bi⁵⁺ の置換よりも容易であると考えられる。

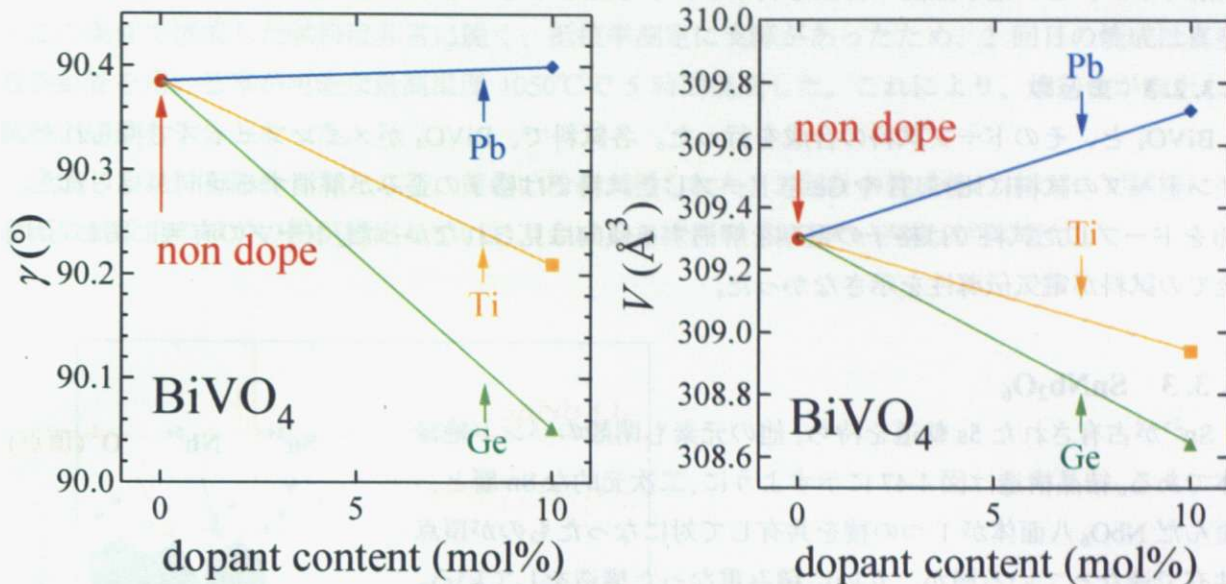


図 4-46(a) BiVO_4 各試料の単位格子における角度 γ (b) BiVO_4 各試料の格子体積

図 4-45 に示す通り、全ての試料で BiVO_4 単斜晶相がメインフェイズで得られた。ノンドープ、Ti ドープ、Ge ドープ試料で $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.6}$ が不純物として混入している。また、Ti ドープ試料では TiO_2 、Ge ドープの試料では $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ が不純物として生成している。PbO では明確な不純物ピークは見られなかった。

Ti ドープ、Ge ドープ試料では、単斜晶相に固有の $2\theta = 35^\circ$ 付近のピーク分裂幅が小さくなっている。単位格子の角度 γ も小さくなっている。これらの事実より、ドーピングの影響で正方晶への転移が起ころうとしていると考えられる。Pb ドープの試料では格子定数の変化のみが見られた。これより、結晶構造の転移を伴わずに元素置換が起こっていると考えられる。

イオン半径から単純に考えると、ドーピングにより全試料で格子体積が増加する事が予想されるが、実際に増加したのは Pb ドープの試料のみで、Ti ドープで微減、Ge ドープでは顕著に減少した。

4.3.2.2 測定結果・考察

2 端子法により電気抵抗率測定を試みたが、全ての試料で $R > 10^7 \Omega$ であった。この物質が光触媒である事を考慮し、太陽光照射下において光励起によるキャリア生成を期待して測定を行ったが、やはり電気伝導性を示さなかった。ドーピングを行ったものに関しては、XRD パターンからドーピングの影響が見られるにも関わらず、電気伝導性を全く示さなかった。

この理由として、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ で考察したように Bi の価数変化が起きたためと仮定すると、Ti ドープ、Ge ドープ試料での格子定数の減少や、結晶の歪みが弱まっている事への説明がつく。しかし、Pb ドープ試料に関しては、Bi の価数変化では説明ができない。Pb ドープ試料では、何か別の現象が起きていると考えられる。

Pb ドープ試料については、Bi の価数変化や電荷補償などは起きずに、普通の半導体と同様にキャリアがドーピングされていると仮定できる。そうすると、電気伝導が起こらない理由として、キャリアが深い準位や格子点のイオンに捕らえられ、局在したと考えられる。これは、価電子帯上端の $s^2\text{-O}2p$ 混成軌道の移動度が低い事を意味する。Pb ドープ試料とそれ以外のドーピング試料の違いを

紐解く事が、この電子配置の特性を明らかにする鍵となるかもしれない。

4.3.2.3 まとめ

BiVO₄ と、そのドーブ試料の合成を行った。各試料で、BiVO₄ がメインフェイズで得られた。ノンドーブの試料に比べ、Ti や Ge をドーブした試料では格子の歪みが解消する傾向が見られた。Pb をドーブした試料では格子の歪みを解消する傾向は見られなかった。ドーブの有無に関わらず、全ての試料が電気伝導性を示さなかった。

4.3.3 SnNb₂O₆

Sn²⁺が占有された 5s 軌道を持ち、他の元素も閉殻のバンド絶縁体である。結晶構造は図 4-47 に示すように、二次元的な Sn 層と、歪んだ NbO₆ 八面体が 1 つの稜を共有して対になったものが頂点共有で連なっている層が、互いに積み重なった構造をしている。単斜晶であるが、Bi 化合物のように高温で対称性の良い結晶構造に相転移するという報告は無い。オプティカルギャップは 2.3eV であり、水から水素を発生する事が可能な可視光応答光触媒であることが報告されている[26]。光触媒である事から、BiVO₄ と同様にキャリアの生成がしやすく、輸送特性に優れている可能性が考えられる。さらに、水素が発生する触媒では、伝導帯端のエネルギーが浅い(高い)必要がある。結果的に、バンドギャップだけ低エネルギー側に位置する価電子帯端も浅くなると考えられる。

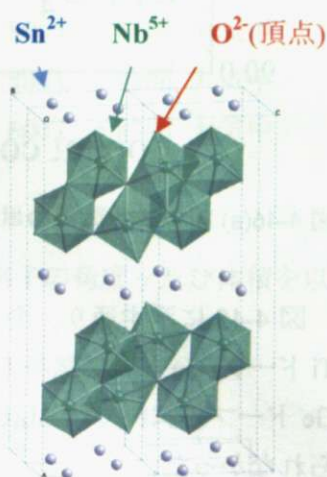


図 4-47 SnNb₂O₆ の結晶構造

1.2.2.4 で挙げた経験則から、正孔が安定的に存在する可能性が考えられる。

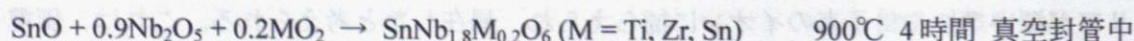
4.3.3.1 合成

空气中で合成すると酸化により Sn⁴⁺が生成してしまうため、石英真空封管を用いた固相合成法で多結晶試料を得た。正孔をドーブするため、Nb⁵⁺を 4 価の Ti、Zr、Sn で置換する方法を試みた。ドーブした元素、サイトについては以下の表の通り。

表 4-7 SnNb₂O₆ へのドーブ

ドーパント	イオン半径(Å)	サイト	イオン半径(Å)	ドーブ量
Ti ⁴⁺	0.605	Nb ⁵⁺ (6 配位)	0.64	10%
Zr ⁴⁺	0.72			
Sn ⁴⁺	0.69			

反応条件は以下の通り。試料はペレット化して焼成した。



この条件で焼成した試料は非常に脆く、抵抗率測定に支障があったため、2回目の焼成は真空石英封管を用いる事が可能な最高温度 1050°C で 5 時間焼成した。これにより、焼結性が向上し、試料の硬度も十分となった。

合成した試料を粉砕したところ、黄色い粉末が得られた。2回目の焼成後の Ti ドープ試料には表面に銀灰色の細かい粉が析出していた。合成した試料の XRD データを以下に示す。

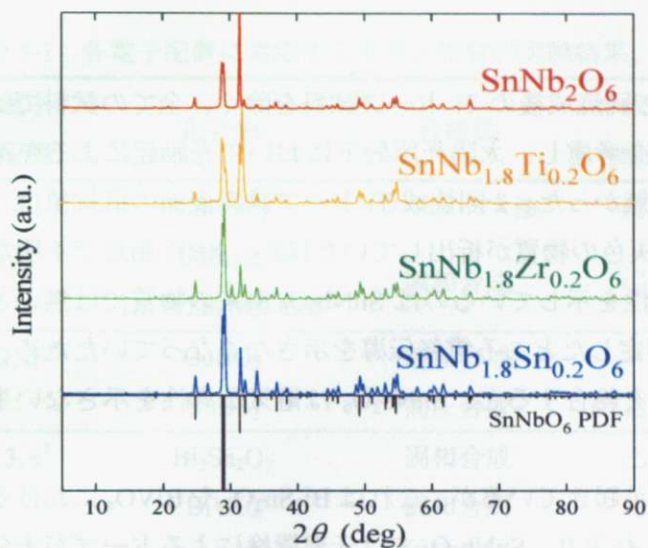


図 4-48 SnNb₂O₆、SnNb_{0.9}M_{0.1}O₆ (M = Ti, Zr, Sn) の XRD

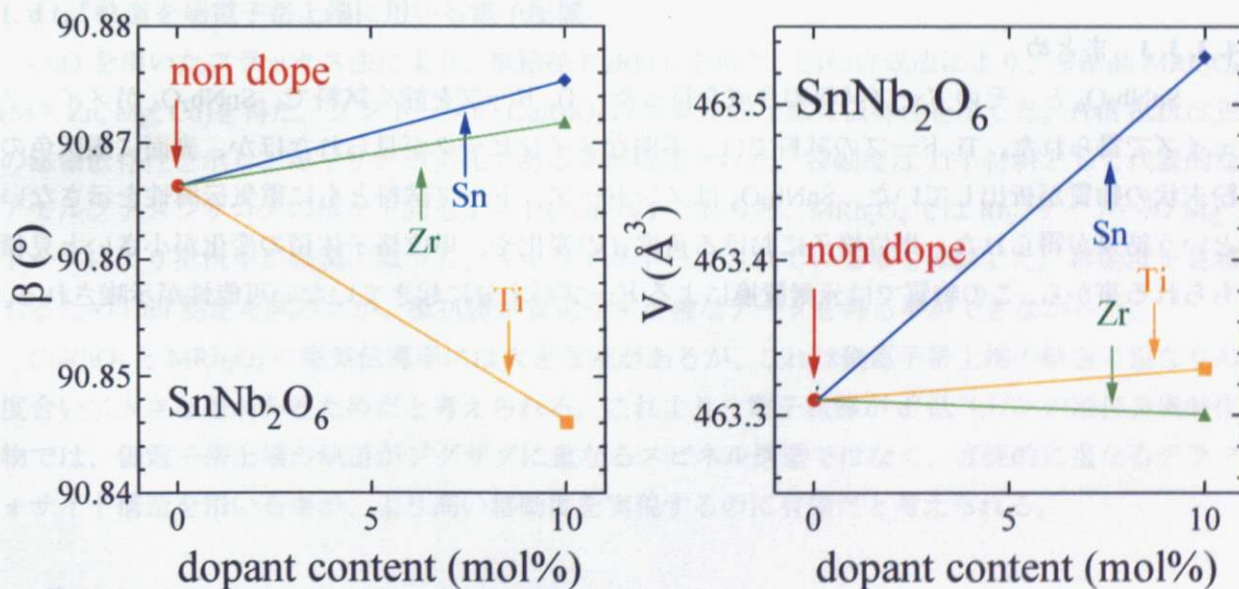


図 4-49(a) SnNb₂O₆ 各試料における単位格子の角度 β (b) SnNb₂O₆ 各試料における単位格子体積

ノンドープ試料では SnNb₂O₆ が単相で得られた。Ti ドープ試料では、SnNb₂O₆ が得られると同時に、2θ=31.8° に正体不明のメインピークが現れた。PDF(Peak Data File)が存在しないため不精確ではあるが、このピーク位置は κ-CeZrO₄ 構造の SnNbO_{4+x} について報告されているものと良く

一致した。Zr ドープ試料は SnNb_2O_6 がメインフェイズだが、不純物として $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ が生成している。Sn ドープ試料は SnNb_2O_6 がメインフェイズだが、不純物として $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 SnO_2 が生成している。

ピークシフトから算出した単位格子の角度 β と体積は図 4-49 に示す通りとなった。角度 β は Ti ドープで減少し、Zr ドープと Sn ドープではやや大きくなった。イオン半径から単純に予想すると、Ti ドープで格子定数が減少、Zr ドープと Sn ドープでは増加する事が予想されるが、実際には Ti ドープ微増、Zr ドープ微減、Sn ドープ上昇という結果となった。

4.3.3.2 測定・考察

2 端子法により電気抵抗率測定を試みた。2 回焼成後の Ti ドープ試料を除く、全ての試料で $R > 10^7 \Omega$ であった。この物質が光触媒である事を考慮し、太陽光照射下において光励起によるキャリア生成を期待して測定を行ったが、変化は無かった。2 回焼成 Ti ドープ試料表面の抵抗値は、 $R = 30 \text{M}\Omega$ であった。この試料には表面に銀灰色の物質が析出していたほか、XRD 測定で不明なメインピークが観測された事から、電気伝導性を示しているのは SnNb_2O_6 由来の物質では無いと考えられる。また、焼成から 2 ヶ月後に再測定したところ電気伝導を示さなくなっていたため、不安定な物質だと考えられる。これらの結果を総合すると、 SnNb_2O_6 は電気伝導性を示さない事が判明した。

ドープにより角度 β や単位格子体積に変化が起きているが、これは $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ や BiVO_4 における変化率と比較すると 10 分の 1 ほどである。これより、 SnNb_2O_6 では元素置換によるドープが十分に起きていない可能性が示唆される。

4.3.3.3 まとめ

SnNb_2O_6 と、そのドープ試料の合成を行った。Ti ドープを除く試料で、 SnNb_2O_6 がメインフェイズで得られた。Ti ドープの試料では、不明なメインピークが見られたほか、表面に銀灰色の粉末状の物質が析出していた。 SnNb_2O_6 はノンドープ、ドープ試料ともに電気伝導性を示さないという結果が得られた。単位格子における角度 β の変化や、単位格子体積の変化が小さいと見積もられる事から、この物質では元素置換によるドープが十分に起きていない可能性が示唆される。

第5章 総括

5.1 電子配置の有効性の検証

高い移動度を有する p 型酸化物半導体実現に有効だと考えられる各電子配置について、モデル物質の実験結果に基づき、適否を判断する。

表 5-1 各電子配置に対応するモデル物質の実験結果、及び有効性の検証

電子配置	化合物	合成法	合成・測定	適否	詳細
1. $d\ t_{2g}^6$	CuRhO ₂	フラックス法	◎		単結晶。高い正孔移動度を示す
	MRh ₂ O ₄ (M = Zn, Mg, Cd)	固相合成	○	適	正孔移動度は不明
2. d^{10}	CuBO ₂	液相合成	×	不明	物質自体得られず
	CuBS ₂	高压合成	△		不純物が影響した輸送特性
3. s^2	Bi ₂ Sn ₂ O ₇	固相合成	△	否	電気伝導せず
	BiVO ₄	固相合成	△		電気伝導せず
	SnNb ₂ O ₆	固相合成	△		電気伝導せず

1. $d\ t_{2g}^6$ 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

CuO を用いたフラックス法により、単結晶 CuRhO₂ を得た。固相合成法により、多結晶 MRh₂O₄ (M = Zn, Mg, Cd) を得た。ノンドープの CuRhO₂ は半導体的な電気伝導性を示した。Hall 抵抗は正の磁場依存性を示し、キャリアが正孔である事が確認された。移動度は TFT 材料として代表的なアモルファスシリコンの値を上回る $\mu = 1.14\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。MRh₂O₄ では Rh³⁺ サイトへの Mg²⁺ ドープにより抵抗率が順調に減少し、キャリアがドープされている事を確認した。移動度を見積もるため Hall 測定を試みたが、抵抗値が安定せず正確なデータを得る事ができなかった。

CuRhO₂ と MRh₂O₄ の電気伝導率には大きな差があるが、これは価電子帯上端の軌道の重なるの度合いに大きな差があるためだと考えられる。これより、電子状態が d^6 低スピンの遷移金属酸化物では、価電子帯上端の軌道がジグザグに重なるスピネル構造ではなく、直線的に重なるデラフォサイト構造を用いる事が、より高い移動度を実現するのに有効だと考えられる。

2. d^{10} 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

CuBO₂ は得る事が出来なかった。CuBS₂ は高压合成により得られたが、不純物の CuS₂ による金属的な伝導のために、CuBS₂ 固有の輸送特性を評価することはできなかった。これらの物質はイオン半径が極めて小さいホウ素を含むため、デラフォサイト構造やカルコパイライト構造を得る事は難しい事が判明した。

3. s^2 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 BiVO_4 、 SnNb_2O_6 を固相合成により得た。ノンドープ試料はそれぞれ絶縁体であった。ドープした試料では格子定数の変化にドープの影響が見られたものの、電気伝導を示さなかった。その理由として、電荷補償が起こりキャリアが消滅した可能性や、キャリアが局在しており移動度が非常に小さい事が考えられる。これより、価電子帯上端においても局在性の強い $\text{O}2p$ 軌道のキャラクターが強い事が示唆される。

結論

高いキャリア移動度を有する p 型酸化物半導体を開発するため、価電子帯上端を【1】遷移金属 $d t_{2g}^6$ 軌道、【2】遷移金属 d^{10} 軌道、【3】金属 s^2 軌道で形成するという 3 種類の電子配置を考案した。次に、それぞれの電子配置を持つ物質を合成・測定し、適否を検証した。その結果、 $d t_{2g}^6$ 軌道を価電子帯上端に持つ電子配置で実際に高いキャリア移動度が実現され、最も有望であるという事が判明した。

5.2 既存の p 型酸化物半導体との比較

前節では、高いキャリア移動度を有する p 型酸化物半導体の開発において、 $d t_{2g}^6$ 軌道が価電子帯上端を形成する電子配置が有効である事を提唱した。この節では、本研究の $d t_{2g}^6$ 軌道利用物質と、既存の p 型酸化物半導体との比較を行う。

表 5-2 に代表的な p 型酸化物(一部オキシカルコゲナイドや硫化物)半導体の物性値を示す。

表 5-2 代表的な p 型酸化物(硫化物)半導体の物性値 (室温における値)

物質系	化合物名	形状	μ ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	n (cm^{-3})	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	E_g (eV)	Ref.
デラフォサイト	CuRhO ₂	単結晶	1.14	4.76×10^{20}	0.0116	~1	本研究
	CuAlO ₂	薄膜	10.4	1.3×10^{17}	11	3.5	[9]
	CuGaO ₂	薄膜	0.015	2.4×10^{18}	18	3.4	[27]
	CuInO ₂	薄膜	-	-	$>10^7$	3.9	[28]
スピネル	ZnRh ₂ O ₄	多結晶	-	-	700	-	本研究
	CdRh ₂ O ₄	多結晶	-	-	1300	-	本研究
	ZnRh ₂ O ₄	アモルファス	-	-	1.4	2.1	[29]
Cu ₂ O	Cu ₂ O	薄膜	60	10^{15}	100	2.2	[30]
p-ZnO	ZnO: N	薄膜	2	9×10^{16}	40	3.3	[31]
NiO	NiO	薄膜	-	1.3×10^{19}	0.14	3.8	[32]
SrCu ₂ O ₂	SrCu ₂ O ₂	薄膜	0.46	6.1×10^{17}	21	3.3	[33]
LnCuOCh	LaCuOS	薄膜	-	-	83	3.1	[34]
	LaCuOSe	薄膜	8.0	3×10^{19}	0.42	3.1	[35]
Chalcopyrite	CuAlS ₂	多結晶	1.1	5.1×10^{18}	1.1	3.35	[36]

一見してわかる通り、p 型酸化物半導体で、移動度が実用化の目安である $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えるものはほとんど無い。表より、CuRhO₂ は p 型酸化物半導体で 5 指に入る高い移動度を有する事がわかる。

一方で、CuRhO₂ のバンドギャップは他の物質と比べ小さい。この点を改善する事で、応用の範囲を拡大できると考えられる。

5.3 今後への展望

d t_{2g}^6 軌道を価電子帯に用いる電子配置に基づき、以下のような物質開発の方向性が考えられる。

- a. バンドギャップを拡大し、ワイドギャップ半導体応用を狙う
- b. さらなる高移動度化を狙う
- c. アモルファス半導体応用を狙う

a については、 t_{2g} 軌道- e_g 軌道間の結晶場分裂を拡大する事が求められる。一般に、結晶場分裂は $3d < 4d < 5d$ の順に大きくなっていく。そのため、4d 元素である Rh の代わりに、5d 元素の Ir、Os、Pt を用いた化合物を作成することでワイドギャップ化が実現できると考えられる。実際、スピネル酸化物 ZnM_2O_4 にて、M サイトの元素を Co, Rh, Ir と変えていく事でギャップが拡大し、 $ZnIr_2O_4$ にて $E_g \sim 3eV$ が実現している[37]。但し、この物質を得るには PLD(Pulsed Laser Deposition) を用いる必要がある。実際問題として、5d 元素を含むデラフォサイトやスピネル酸化物の平衡反応での報告は無いため、非平衡反応装置である PLD による合成が必要だと考えられる。

b についても、4d 元素である Rh よりも広い軌道を持つ Ir を用いる事が有効だと考えられる。また、4. 1. 3 で考察したとおり、縮んだ IrO_6 アンチプリズム構造を有するデラフォサイト構造では高移動度が期待できる。この条件を満たす $CuIrO_2$ が非平衡プロセスにより実現できれば、さらに大きな移動度を有する事が予想される。

c については、既に $ZnRh_2O_4$ にて p 型アモルファス半導体としての実証例がある[29]。本研究で、この物質には Mg ドープにより容易にキャリアを生成する事ができる事が判明した。そこで、ドーピングによるキャリア制御が可能なアモルファス半導体としても応用が可能だと予想される。また、同様の構成元素からなる $CuRhO_2$ に関してもアモルファス半導体となる事が期待できる。

謝辞

本研究を行なう上で大変多くの方々にお世話になりました。この場をお借りしてお礼、感謝申し上げます。

指導教官である高木英典教授には定期的にディスカッションの機会をいただき、その深い知識と洞察力に敬服するとともに、大変勉強になりました。研究室での三年間に渡る親身のご指導、どうもありがとうございました。

指導教官であり、直接の上司でもある野原実准教授には、研究を進める上で誰よりもお世話になりました。自分だけが担当しているテーマを進める上で、研究についていつも一緒に考えてくださった野原先生のお力無しでは、本研究は成り立ちませんでした。本当にどうもありがとうございました。

中村吉伸助教には合成法や装置の使い方など、実験手法の数々を教えてくださいました。特に本研究のクエン酸液相合成法を行う際には、中村さんの助言無しには実験を始める事ができませんでした。ありがとうございました。

高山知弘助教には測定に必要な装置の作成法について相談させていただきました。理研での測定をさせていただく際にも立ち会っていただき、大変お世話になりました。また、本研究の硫化物合成の際に、実験上の注意点など詳しく教えてくださいました。ありがとうございました。

野原グループの先輩である片山尚幸先輩には、日々研究を進める上で何度もお世話になりました。ふとした疑問やアイデアが浮かんだ時や、研究に行き詰った時など、色々と相談させていただきました。いつでも親身にお答えいただきありがとうございました。

栗山博道先輩には、本研究で取り上げた CuRhO_2 や、カルコパイライト型化合物を修士課程まで研究されていたこともあり、実験・理論両面で様々な質問、ディスカッションをさせていただきました。おかげ様でいくつもの疑問が解決しました。ありがとうございました。

野原グループの皆さんにもお世話になりました。客員研究員の金範俊さんには、英語でディスカッションをする貴重な機会を頂きありがたかったです。後輩の大橋啓君とは「粉混ぜグループ」という事で一緒に実験をする機会が多くありましたが、研究の話や専門的な話をするなど、楽しく過ごす事ができました。ありがとうございました。

多くの先輩方や後輩達から、一緒に研究を進める中で、言葉に尽くせないほどのご協力を頂きました。ありがとうございました。

秘書の八島恵子さん、飯田薫さん、和泉嘉枝さんには、事務手続きをしていただいたほか、お茶部屋で声をかけてくださるなど、いつも学生に目を向けていただきありがとうございました。また、退職された布野さん、清田さん、長島さんにもお世話になりました。

苦楽を共にして来た M2 の皆様には言葉に言い表せないほど色々とお世話になりました。根本匠君とは研究室のお隣同士、平日休日昼夜を問わず共同生活しました。平井大悟郎君とは登山などのアクティビティをして、日々楽しく過ごしました。山口耕平君とは仕事や家庭など、今後の人生計画について熱く語り合いました。谷雲鵬君とは現代中国の最新情勢や、日本文化に関する専門的な話をたくさんしました。和田研の田中良君とは映像技術について、理論と実践を交えた活発なやりとりをしました。本当にどうもありがとうございました。

本研究はキヤノン株式会社との共同研究として行なわれました。キヤノン株式会社先端融合研究所の田透部長、岩崎達哉主任とは定期的なミーティングでのディスカッションや、メールのやり取りなどを通じて、密接な情報交換をさせていただきました。研究に関するご指摘や、企業側からの視点などは、本研究の随所に反映されております。活発なご議論、どうもありがとうございました。また、キヤノン株式会社からのご支援に対し、重ねて感謝申し上げます。

最後に、これまで自分を育て、支えてくれた家族にお礼を言いたいと思います。ありがとうございました。

参考文献

- [1] G. Rupprecht, *Z. Phys.* **139**, 504 (1954).
- [2] H. J. J. van Boort and R. Groth, *Philips Tech. Rev.* **29**, 17 (1968).
- [3] Atsushi Tsukazaki, Masashi Kubota, Akira Ohtomo, Takeyoshi Onuma, Keita Ohtani, Hideo Ohno, Shigefusa F. Chichibu and Masashi Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L643 (2005).
- [4] 細野秀雄 編, *機能材料* **25**, 5 (2005)
- [5] 野澤哲生, *日経エレクトロニクス* 8月27日号, 39 (2007).
- [6] V. Gavryushin, G. Raciukaitis, D. Juodzbališ, A. Kazlauskas and V. Kubertavicius, *J. Cryst Growth* **138**, 924 (1994).
- [7] J. Robertson, *Phys. Rev. B* **28**, 3378 (1983).
- [8] J. Robertson et al., *Thin Solid Films* **411**, 96 (2002).
- [9] Hiroshi Kawazoe, Masahiro Yasukawa, Hiroyuki Hyodo, Masaaki Kurita, Hiroshi Yanagi and Hideo Hosono, *NATURE* **389**, 939 (1997).
- [10] B. J. Ingram, T. O. Mason, R. Asahi, K. T. Park and A. J. Freeman, *PHYSICAL REVIEW B* **64**, 155114 (2001).
- [11] Michael Snure and Ashutosh Tiwari, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 092123 (2007).
- [12] Takahiro Kajiki, Yamato Hayashi and Hirotsugu Takizawa, *Mater. Lett.* **61**, 2382 (2007).
- [13] Christian Marcilly, Philippe Courty and Bernard Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 56 (1970).
- [14] Johan Nell and Hugh St.C. O'Neill, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4159 (1997).
- [15] 栗山 博道, 東大院新領域 物質系専攻 修士論文
- [16] M. S. G. Baythoun and F. R. Sale, *J. Mater. Sci.* **17**, 2757 (1982).
- [17] G. K. Abdullaev, P. F. Rza-Zade(deceased), and Kh. S. Mamedov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **27**, 1037 (1982).
- [18] G. Krill, P. Panissod, M. F. Lapierre, F. Gautier, C. Robert and M and Nassr Eddine, *J. Phys. C* **9**, 1521 (1976).
- [19] Aron Walsh, Graeme W. Watson, David J. Payne, Russell G. Edgell, Jinhua Guo, Per-Anders Glans, Timothy Learmonth and Kevin E. Smith, *Phys. REV. B* **73**, 235104 (2006).
- [20] Aron Walsh, Graeme W. Watson, David J. Payne, Gregory Atkinson and Russell G. Egdel *J. Mater. Chem.* **16**, 3452 (2006).
- [21] R. D. Shannon, J. D. Berlein, J. L. Gillson, G. A. Jones and A. W. Sleight *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 117 (1980).
- [22] Ivana Radosavljevic Evans, Judith A. K. Howard and John S. O. Evans, *J. Mater. Chem.* **13**, 2098 (2003).
- [23] A. W. Sleight, H.-y. Chen and A. Ferretti, *Mat. Res. Bull.* **14**, 1571 (1979).
- [24] Saimi Tokunaga, Hideki Kato, and Akihiko Kudo, *Chem. Mater.* **13**, 4624 (2001).
- [25] Mitsutake Oshikiri, Mauro Boero, Jinhua Ye, Zhigang Zou and Giyuu Kido, *J. Chem. Phys.* **117**, 7313 (2002).
- [26] Yasuhiro Hosogi, Kentaro Tanabe, Hideki Kato, Hisayoshi Kobayashi, and Akihiko Kudo, *Chem. Lett.* **33** 28 (2004).

- [27] F. A. Benko and F. P. Koffyberg, Phys. Stat. Sol. (a) **94**, 231 (1986).
- [28] Hiroshi Yanagi, Tomomi Hase, Shuntaro Ibuki, Kazushige Ueda and Hideo Hosono, Appl. Phys. Lett. **78**, 1583 (2001).
- [29] Hiroshi Mizoguchi, Masahiro Hirano, Satoru Fujitsu, Tomonari Takeuchi, Kazushige Ueda and Hideo Hosono, Appl. Phys. Lett. **80**, 1207 (2002).
- [30] Shogo Ishizuka, Takahiro Maruyama and Katsuhiro Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L786 (2000).
- [31] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason and G. Cantwell, Appl. Phys. Lett. **81**, 2 (2002).
- [32] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, Thin solid films. **236**, 27 (1993).
- [33] Atsushi Kudo, Hiroshi Yanagi, Hideo Hosono and Hiroshi Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **73**, 220 (1998).
- [34] K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. **77**, 2701 (2000).
- [35] Hidenori Hiramatsu, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Toshio Kamiya and Hideo Hosono, Appl. Phys. Lett. **82**, 1048 (2003).
- [36] Min-Ling Liu, Fu-Qiang Huang, Li-Dong Chen Yao-Ming Wang, Ying-Hua Wang, Gui-Feng Li and Qun Zhang, Appl. Phys. Lett. **90**, 072109 (2007).
- [37] Matthijn Dekkers, Guus Rijnders, and Dave and H. A. Blank, Appl. Phys. Lett. **90**, 021903 (2007).