

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05285

研究課題名(和文) s軌道性の価電子帯をもつ透明p型半導体におけるキャリア生成と薄膜化

研究課題名(英文) Carrier generation in wide-gap p-type semiconductors with their valence band composed of metal s-orbital

研究代表者

菊地 直人 (Kikuchi, Naoto)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：20308589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：価電子帯がスズ(Sn)の5s軌道、またはビスマス(Bi)の6s軌道から構成される新しいp型酸化物半導体について、その正孔と電子の生成機構を明らかにするとともに、p型伝導発現をもたらす特徴的な結晶構造を明らかにした。その結果、正孔は結晶構造中の八面体の中心元素をより価数の小さな元素で置換した欠陥により生成していること、酸素が欠損した欠陥により作られた電子によって正孔が補償されてしまうこと、そして酸素欠損欠陥の生成のしやすさに結晶構造が大きく影響していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物の特徴的な電子構造に起因し、実現が難しかった高移動度が期待できる新しいp型酸化物半導体について、結晶構造を切り口としてキャリア生成と電荷補償のメカニズムを明らかにしたものである。この物質群は研究代表者がp型化に初めて成功したものであり、上記メカニズムの解明と合わせて学術的に独創性が高い。また本成果は新しい関連材料の探索や特性向上に寄与するものであり、地球上で安定かつ豊富に存在する酸化物をつかった電子デバイスの実現につながるものである。

研究成果の概要(英文)：Correlation between carrier generation and crystal structure on new p-type oxide semiconductors in which valence band consists of Sn 5s or Bi 6s orbitals was revealed in this study. It was found that hole carriers were generated by defects in which the central cation of the octahedron in the crystal structure was substituted by the cation with lower valence and compensated by the electron generated by oxygen vacancy, and the generation of oxygen vacancies were strongly affected by the crystal structure of oxides.

研究分野：無機材料

キーワード：酸化物半導体 p型半導体 キャリア生成機構 ワイドバンドギャップ

## 1. 研究開始当初の背景

多くの透明導電性酸化物において価電子帯(VB)を構成する酸素(O)2p軌道は、その強い局在性のためp型半導体実現にとって問題となる。このVBの局在性を下げるため、より軌道半径の大きな軌道(Cuのd軌道やS、Seのp軌道)をVBに導入した透明酸化物が提案されてきた<sup>1)</sup>。しかし電子軌道の形状を考慮すれば、d、p軌道に対して等方的でより大きなs軌道から構成されるVBが高移動度実現には最も有望である(図1)。この指針に基づき、VBがSn5s軌道からなるSnOによるpチャネルトランジスタの作製が報告された<sup>2)</sup>。またab initio計算から小さな有効質量が期待される透明p型候補物質群が提案されてきたが<sup>3)</sup>、SnO以外にp型伝導の報告はなかった。この原因はこれらの物質群のキャリア生成の難しさにあるが、これら候補物質の中から、Sn(II)系酸化物(Sn<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(M=Nb, Ta)のp型化に世界で初めて成功した<sup>4)</sup>。正孔はNb<sup>5+</sup>/Ta<sup>5+</sup>サイトへのSn<sup>4+</sup>の置換欠陥(Sn<sub>Nb<sup>5+</sup></sub><sup>-1</sup>/Sn<sub>Ta<sup>5+</sup></sub><sup>-1</sup>)によると考えられるが、現時点では酸素の窒素置換欠陥(NO<sup>-1</sup>)や炭素による置換欠陥(C<sub>Nb<sup>5+</sup></sub><sup>-1</sup>/C<sub>Ta<sup>5+</sup></sub><sup>-1</sup>)の可能性も否定できない。さらに低いキャリア生成効率は酸素欠陥(V<sub>O<sup>2+</sup></sub>)による電荷補償の影響も強く示唆している。このようにp型Sn(II)系酸化物のキャリア生成機構に関する研究は始まったばかりで未解明な点が多く存在している。またこの物質の応用を考えると、p型Sn(II)系酸化物の透明pn接合デバイス実現にむけてその薄膜化は欠かせないが、現時点で薄膜のp型化の成功例はない。つまりSn(II)系酸化物におけるキャリア生成機構の解明は、新材料の欠陥生成機構の理解という学術的な興味だけでなく、これまでになかった透明電子デバイス実現につながる産業応用においても重要な課題といえる。

## 2. 研究の目的

本研究ではSn(II)系およびBi(III)系酸化物についてキャリア生成機構の解明を行うとともに、その知見を活かして産業応用を目指した薄膜のp型化(pn接合作製)へと展開する。Sn(II)系およびBi(III)系酸化物は、VBがSn5sまたはBi6sとO2pとの混成軌道からなるため、透明酸化物半導体でみられるVBの強い局在性を低減できる。この材料における構造欠陥について、長周期と短周期両面からの構造解析や価数などの状態分析とキャリア濃度を中心とした電気物性を組み合わせて検討することで、詳細なキャリア生成機構を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

試料作製は原料試薬を湿式混合した後、錠剤状に成型し、電気炉で焼成する一般的な粉末合成法により行った。焼成時は窒素ガス雰囲気とした。得られた試料のキャリア濃度や荷電粒子の判定(p/n判定)には、ホール係数測定から求めた。またp/n判定においては熱起電圧により求めたゼーベック係数の符号からも判断した。結晶相はX線回折により同定した。試料中の金属イオン周りの局所構造は広域X線吸収微細構造(EXAFS)とX線回折のリートベルト解析から検討した。試料中に含まれるスズ(Sn)の価数比はメスbauer分光から求めた。

## 4. 研究成果

### (1) SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のp型伝導発現とキャリア生成機構の解明

SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は図1に示すようにbc面に広がるNbO<sub>6</sub>八面体とSnがa軸方向に積み重なった構造である。すでにp型伝導を発現したパイロクロア構造をもつSn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>においてはSn<sup>2+</sup>が酸化したSn<sup>4+</sup>がNbO<sub>6</sub>八面体のNb<sup>5+</sup>を置換して正孔を生成していたため、SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>においても同様な正孔生成機構が期待される。SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>においても焼成温度によりp型およびn型伝導の発現に成功した。p型伝導を発現した試料に含まれる全Sn中に含まれるSn<sup>4+</sup>の割合は、n型よりも高く、Sn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>同様、NbO<sub>6</sub>中のNb<sup>5+</sup>サイトへのSn<sup>4+</sup>置換欠陥が、正孔生成に寄与している可能性を示していた。しかし、その絶対量は1.3%とSn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における~15%よりも低く、正孔濃度から見積もられる正孔生成効率はSn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の0.016%と比べて3.4%と高いことが分かった。これは正孔の作りやすさ、あるいは生成した正孔を補償する働きが酸化物によって異なることを示唆していた。

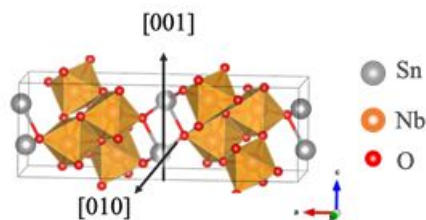


図1 SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の結晶構造

### (2) 結晶構造による電荷補償の違いがもたらすキャリア生成効率の違い

同一の正孔生成に寄与する部分構造は有しているが、結晶構造は異なるSn<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とSnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>において正孔生成効率に大きな違いが見られた。この違いはおそらく酸素欠損欠陥により生成した電子による電荷補償による影響があると考えられたため、金属イオン周辺の酸素欠損欠陥に関する知見を得るため、広域X線吸収微細構造(EXAFS)による検討を行った。SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の

EXAFS スペクトルは Sn K 吸収端と Nb K 吸収端のいずれも高波数側まで明瞭な振動が観察された。これは Sn と Nb 周辺の局所構造に乱れが少ないことを意味する。一方、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  では Nb K 吸収端では  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  と同様に高波数側までの明瞭な振動が見られたが、Sn K 吸収端においては高波数側の振動が不明確になっていた (図 2)。これは  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  では Sn サイト近傍での局所的な構造の乱れが生じていると考えられる。 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  と  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  の p 型および n 型伝導を示す試料の Sn K 吸収端の EXAFS スペクトルのフーリエ変換から、いずれも n 型試料の Sn-O に起因する第一近接のピーク強度が p 型のそれよりも弱いことから、Sn と結合している酸素が優先的に欠損欠陥  $\text{V}_{\text{O}^{+2}}$  を生成して、その結果として電子を生成していると考えられた。つまり  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  では Sn に結合している酸素はすべて強固な  $\text{NbO}_6$  八面体を構成する酸素と結合しているため、欠損欠陥濃度が低いが、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  では、Sn にのみ弱く結合する酸素が相対的に高濃度の欠損欠陥を作り、それが正孔を補償しており、これが両者の生成効率の違いに表れていると考察された。

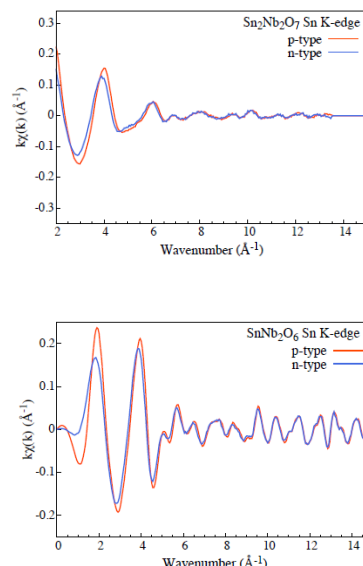


図 2  $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (上) と  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  (下) の Sn-K 吸収端 EXAFS スペクトル

### (3) $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 薄膜の伝導性付与

$\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  は VB が  $\text{Sn}5s$  軌道から構成されるので、構造の乱れに対し、正孔の伝導パスが影響を受けにくい。ゆえに非晶質 p 型半導体への応用も期待できる。そこで薄膜作製において結晶質・非晶質いずれも適用可能で、かつ工業的に一般的なスパッタリング法を用いてガラス基板上に  $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  膜を形成し、熱処理条件によって p 型伝導の発現を目指した。基板温度  $575^\circ\text{C}$  で成膜した結晶性  $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  膜を窒素中で  $550^\circ\text{C}$ 、14 時間アニールしたところ、as-grown 膜では  $2.1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$  の電気伝導度が  $2.1 \text{ Scm}^{-1}$  に向上した。このときのキャリアは電子であり、キャリア濃度は  $5.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は  $0.61 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。還元性となる窒素中のアニールは酸素欠損欠陥を生成し、n 型発現をもたらしたと考えられる。一方、様々なアニール条件を検討したが、p 型伝導を示す薄膜は得られなかった。バルク試料におけるキャリア生成機構の考察から、正孔生成には  $\text{Sn}^{4+}$  が  $\text{Ta}^{5+}$  サイトを置換した欠陥 ( $\text{Sn}_{\text{Ta}^{5+}}$ ) の生成が必要になるが、薄膜はバルクよりも相対的に表面積が大きく、酸化還元雰囲気による Sn の価数制御が難しいことが原因と考えられる。

### (4) 結晶構造からの新規 p 型酸化物半導体の探索

$\text{Sn(II)}$ 系酸化物におけるキャリア生成に関する検討から、正孔生成には構造中の八面体内で起こる置換欠陥が重要であることが分かった。そこで同じく八面体構造をもつ二つの酸化物に注目し、正孔生成機構の検証を行った。検討した酸化物は、 $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  と同じパイロクロア構造を持つ  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  と  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  と類似構造をもつ  $\text{SnWO}_4$  である。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  では  $\text{SnO}_6$  八面体内の  $\text{Sn}^{4+}$  サイトを  $\text{In}^{3+}$  で置換して正孔生成を試みた。室温では電気伝導性を示す試料の作製には至らなかった。Sn-K 吸収端の EXAFS スペクトルのフーリエ変換から、In 添加に伴う Sn-Sn/Sn-Bi に起因するピークの減少が見られたことから、In 添加により置換欠陥  $\text{In}_{\text{Sn}^{4+}}$  が生成したと考えられた。また Bi-L<sub>III</sub> 吸収端の EXAFS スペクトルのフーリエ変換から In 添加により Bi-O に起因するピークの系統的な減少も確認された。これは Bi とのみ結合している酸素が、In 添加によって酸素欠損欠陥を生成することを意味しているため、In 添加により生成した正孔が酸素欠損欠陥により生成した電子によって電荷補償されていることを示唆していた。 $\text{SnWO}_4$  は  $\text{WO}_6$  八面体と Sn が b 軸方向に積層した構造をもつので、 $\text{WO}_6$  八面体内の  $\text{W}^{6+}$  を  $\text{Sn}^{4+}$  が置換することで  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  同様に p 型発現が期待される。焼成条件を詳細に検討した結果、 $\text{SnWO}_4$  においても p 型および n 型伝導の発現に成功した。EXAFS スペクトルの詳細な検討から、正孔は予想通り  $\text{WO}_6$  八面体内の  $\text{W}^{6+}$  への  $\text{Sn}^{4+}$  置換欠陥から、電子は  $\text{WO}_6$  八面体内の酸素欠陥から生成していることが分かった。

結晶構造の異なる  $\text{Sn(II)}$ 系および  $\text{Bi(III)}$ 系酸化物への p 型伝導性発現への試みから、結晶構造内の八面体を構成する金属イオンへの置換欠陥生成、および酸素欠損欠陥による生成する電子による電荷補償の抑制、が p 型伝導性発現とその特性向上に重要であることが分かった。また  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  で記述されるパイロクロア構造では、A と結合する酸素が容易に酸素欠損欠陥を生成するため、正孔を電荷補償しやすく、p 型伝導発現とその特性向上には不利であることも明らかになった。

#### < 引用文献 >

- 1) Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., Yanagi H., and Hosono H., p-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ , Nature 389, 1997, 939-942
- 2) Ogo Y., Hiramatsu H., Nomura K., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H., p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor,  $\text{SnO}$ , Applied Physics Letters, 93, 2008, 032113
- 3) Hautier G., Miglio A., Ceder G., Rignanese G.M., Gonze X., Identification and design principles of

- low hole effective mass p-type transparent conducting oxides, Nature Communications, 4, 2013, 2292
- 4) Kikuchi N., Samizo A., Ikeda S., Aiura Y., Mibu K., Nishio K., Carrier generation in a p-type oxide semiconductor:  $\text{Sn}_2(\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x)\text{O}_7$ , Physical Review Materials, 1, 2017, 021601(R)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Samizo Akane, Kikuchi Naoto, Aiura Yoshihiro, Nishio Keishi, Mibu Ko	4. 巻 30
2. 論文標題 Carrier Generation in p-Type Wide-Gap Oxide: SnNb2O6 Foordite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8221 ~ 8225
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.8b03408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Shunichi, Nishio Keishi, Kikuchi Naoto	4. 巻 37
2. 論文標題 Electrical and optical properties of wide-gap n-type Sn2Ta2O7 films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A	6. 最初と最後の頁 031501 ~ 031501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1116/1.5081991	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Samizo Akane, Kikuchi Naoto, Nishio Keishi	4. 巻 4
2. 論文標題 Effect of Crystal Structure on Hole Carrier Generation in Wide-gap P-type Tin-Niobate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 27 ~ 32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/adv.2018.687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Minohara Makoto, Dobashi Yuka, Kikuchi Naoto, Samizo Akane, Tsukuda Kouhei, Nishio Keishi, Mibu Ko, Kumigashira Hiroshi, Hase Izumi, Yoshida Yoshiyuki, Aiura Yoshihiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Bipolar Semiconducting Properties in $\text{-SnWO}_4$ Based on the Characteristic Defect Structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8035 ~ 8041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00530	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 佃康平、三溝朱音、土橋優香、西尾圭史、菊地直人、簀原誠人
2. 発表標題 In <sub>3</sub> +添加Bi <sub>2</sub> Sn <sub>207</sub> におけるサイト選択的な酸素欠損生成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第36回 関東支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土橋優香、三溝朱音、佃康平、西尾圭史、菊地直人、簀原誠人、組頭広志
2. 発表標題 八面体中の欠陥構造を利用した -SnW <sub>04</sub> のp型伝導性の発現
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第36回 関東支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土橋優香、菊地直人、簀原誠人、三溝朱音、西尾圭史
2. 発表標題 酸素雰囲気アニールによるp型 -SnW <sub>04</sub> のキャリア濃度向上
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三溝朱音、菊地直人、簀原誠人、阪東恭子、相浦義弘、壬生攻、西尾圭史
2. 発表標題 p型半導体スズニオブ酸化物におけるスズ周辺の酸素欠陥生成
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佃康平、菊地直人、簗原誠人、三溝朱音、土橋優香、西尾圭史
2. 発表標題 EXAFSを用いたIn <sub>3</sub> +添加Bi <sub>2</sub> Sn <sub>207</sub> の局所構造解析
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Samizo Akane, Kikuchi Naoto, Aiura Yoshihiro, Nishio Keishi
2. 発表標題 New p-type Sn <sub>2</sub> (Nb <sub>2</sub> -xTax) <sub>07</sub> with tunable band gap
3. 学会等名 9th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三溝朱音、菊地直人、相浦義弘、西尾圭史
2. 発表標題 新規p型ワイドギャップSn <sub>2</sub> +酸化物SnNb <sub>206</sub> における正孔生成
3. 学会等名 第8回JACI / GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三溝朱音、菊地直人、簗原誠人、阪東恭子、相浦義弘、西尾圭史
2. 発表標題 p型三元系Sn <sub>2</sub> +酸化物における正孔生成と酸素欠陥生成による電荷補償
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菊地直人、相浦義弘、簀原誠人、三溝朱音、永田進哉、西尾圭史
2. 発表標題 Sn <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> におけるSn <sup>4+</sup> 量によるp型伝導性制御の試み
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三溝朱音、西尾圭史、菊地直人、簀原誠人、阪東恭子、相浦義弘
2. 発表標題 Sn <sub>2</sub> +系パイロクロアSn <sub>2</sub> M <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (M=Nb, Ta)におけるSn周辺の不規則構造評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Samizo Akane、Kikuchi Naoto、Aiura Yoshihiro、Nishio Keishi
2. 発表標題 Effect of crystal structure on hole carrier generation in wide-gap p-type tin niobate
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Suzuki Shunichi、Kikuchi Naoto、Aiura Yoshihiro、Nishio Keishi
2. 発表標題 Preparation of Wide Gap n-Type Sn <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Polycrystalline Films by Magnetron Sputtering
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 三溝朱音、永田晋哉、菊地直人、相浦義弘、西尾圭史
2. 発表標題 ワイドギャップp型酸化物Sn <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> における構造欠陥量と電気物性との相関
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三溝朱音、菊地直人、相浦義弘、西尾圭史
2. 発表標題 ワイドギャップp型Sn-Nb-O系の局所構造と正孔生成との相関
3. 学会等名 応用物理学会第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 菊地直人、三溝朱音	4. 発行年 2021年
2. 出版社 (株)エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 322
3. 書名 マテリアルズ・インフォマティクス開発事例最前線	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関