

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656402

研究課題名（和文） 酸化亜鉛半導体に可視光域での活性を賦与する新たな混晶系の創製とその原理

研究課題名（英文） Invention and its guiding principle of new alloying system of zinc oxide realizing optoelectronic function in visible lights

研究代表者

小俣 孝久 (OMATA TAKAHISA)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80267640

研究成果の概要（和文）：ZnO と β -AgGaO₂ の混合粉末をターゲットとして、rf-マグネトロンスパッタ法により、ウルツ鉱型 ZnO とウルツ鉱型の派生構造である β -NaFeO₂ 型 β -AgGaO₂ との混晶薄膜 $(1-x)\text{ZnO} - x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ を作製した。0 \leq x \leq 0.33 の範囲でウルツ鉱型の単相薄膜が生成することが明らかとされた。0.67ZnO-0.33(AgGaO₂)_{1/2} 組成で、そのバンドギャップは 2.55eV (波長 485nm) であり、ZnO のバンドギャップを青色の領域まで小さくすることに成功した。

研究成果の概要（英文）：The novel pseudo-binary alloy system $(1-x)\text{ZnO} - x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ is demonstrated by rf-magnetron sputtering using mixed powders of ZnO and β -AgGaO₂ with various mixing ratio as target materials. The energy band gap of ZnO is decreased with the increasing the AgGaO₂ concentration, and it reaches to 2.55eV (485nm). This alloy system is non-toxic unlike the previous reported alloy, i. e., ZnO-CdO, then this is suitable for the practical applications of ZnO in visible light region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：半導体物性、光物性、ナノ材料、先端機能デバイス

1. 研究開始当初の背景

ウルツ鉱型の単純酸化物は ZnO のほか発癌性の BeO のみであり、バンドエンジニアリングは岩塩型 MgO により行われている。このためバンドギャップ制御の範囲は紫外光の狭い領域に限られ、現状では窒化物半導体に太刀打ちできない(図 1(a))。ZnO をナローギャップ化し応用範囲を可視光へと広げられれば、ZnO はその安定性、安全性、資源の点で優れており、半導体産業を大きく変える可能性さえでてくる。この“夢”の実現に必須の、ZnO と混晶を作るナローギャップ材料の開発は、ZnO の研究をリードしてきた我が国が、世界に先駆けて取り組まねばならない課題である。

代表者は、ZnO 量子ドットの研究の過程で、ZnO の Zn を Li と Ga で規則的に置換したウルツ鉱型の超構造 β -NaFeO₂ 型 β -LiGaO₂ (Eg=5.6eV) の存在を知った。 β -LiGaO₂ と ZnO とは構造の類似性から広い範囲で混晶(固溶体)を生成し ZnO のバンドギャップを紫外域で広く制御できること、混晶系にはウルツ鉱型に類似の直接遷移型化合物 Zn₂LiGaO₄ (Eg=4.0eV) が存在することを見出した。同じ β -NaFeO₂ 型化合物には ZnO よりナローギャップな β -AgGaO₂ (Eg=2.2eV), β -AgAlO₂ (Eg=2.9eV) があることに気付き、ZnO との混晶化によりナローギャップ化できることに着想した(図 1(b))。

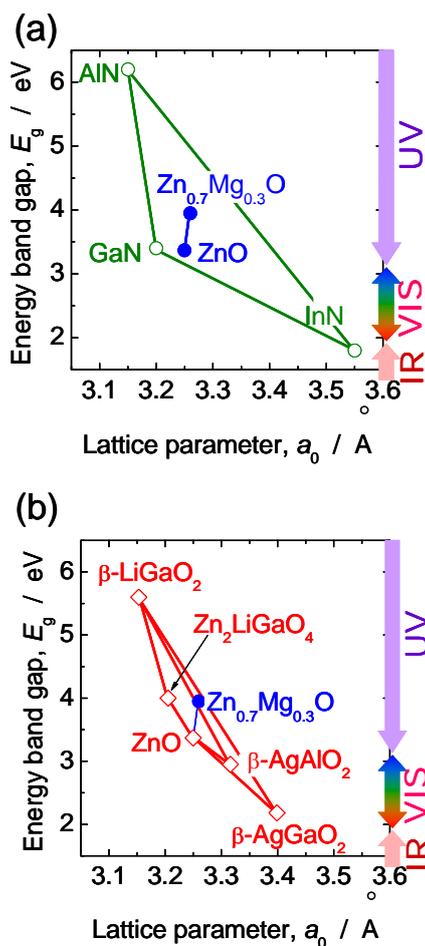


図1. バンドエンジニアリングが可能なエネルギー範囲(横軸はウルツ鉱型構造の格子定数 a_0). (a) 窒化物系半導体(緑白抜)と ZnO 系(青)の比較, (b) β -NaFeO₂ 型化合物(赤白抜)と MgO(青)との比較

2. 研究の目的

本課題ではウルツ鉱型の超構造である β -AgGaO₂ ($E_g=2.2\text{eV}$) と ZnO との混晶により、酸化亜鉛の応用範囲を可視光域へと広げる新たな混晶系を開拓し、酸化亜鉛が広範囲でバンドエンジニアリングが可能な“真の化合物半導体”であることの明示に挑戦することを目的とした。

3. 研究の方法

出発原料とする β -AgGaO₂ は、 Na_2CO_3 と Ga_2O_3 の固相反応により作製した β -NaGaO₂ を前駆体とし、 AgNO_3 と KNO_3 の混合熔融塩中で Na^+ と Ag^+ とのイオン交換により作製した。 β -AgGaO₂ と ZnO を種々の比率で混合した粉末をターゲットとし、RF マグネトロンスパッタによって $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ 薄膜を作製した。基板には (0001)- Al_2O_3 単結晶を用い、基板を加熱せずに、スパッタガスを 10%₂-90%Ar

とし圧力 0.25Pa、ガス流量 8sccm の条件で成膜した。薄膜の化学組成は EDX により分析し、透過スペクトルからバンドギャップを決定した。

4. 研究成果

(1) $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ 混晶薄膜の作製

図2に、作製した $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ 薄膜の XRD パターンを示す。ZnO ($x=0$) の薄膜では、ウルツ鉱型構造の (002) 回折線の強度が強いものの、全体としてはパウダーパターンに近く、ほぼ無配向の ZnO 膜が得られた。これに対し AgGaO_2 ($x=1$) の薄膜では、回折線は非常にブロードであるが β -NaGaO₂ 型構造の (002) 回折線のみが観察され、(000) 配向した AgGaO_2 薄膜が得られた。 β -NaFeO₂ 型構造の c 軸は母構造のウルツ鉱型構造の c 軸と一致することが知られており、配向性においても AgGaO_2 は ZnO と類似した性質であることが示された。 β -AgGaO₂ と同じ β -NaFeO₂ 型構造の β -LiGaO₂ のスパッタ薄膜では、ターゲットは β -LiGaO₂ であっても、Li と Ga がランダムに分布したウルツ鉱型 ($\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$)O 相となる。 AgGaO_2 薄膜の場合、観察された回折線は (002) のみで非常にブロードであるため、堆積した相が β -NaFeO₂ 型構造とウルツ型構造のいずれであるかは现阶段では特定できない。

$x < 0.33$ では AgGaO_2 量の増加に伴い回折線はブロードになるが、全ての回折線はウルツ鉱型構造で指数付けができた。すなわち、この組成域ではウルツ鉱型の単相が得られていると結論される。一方、 $x=0.42, 0.48$ では (002) 回折線は 2 本が明瞭に観察され、格子定数の近い 2 相が共存していることを示している。また、 $0.56 \leq x < 0.86$ ではウルツ鉱型の回折線の外、 30° 付近に同定できない回折線が現れた。以上より、 β -AgGaO₂ は $x \sim 0.35$ 付近まで ZnO に固溶することが示唆された。

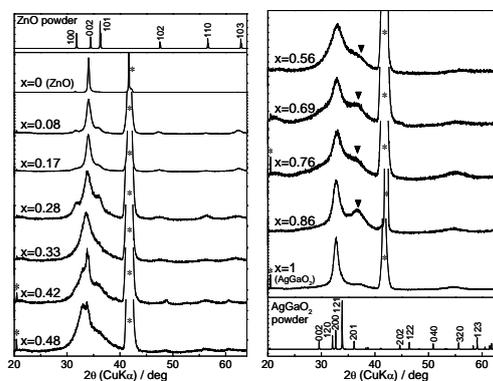


図2. $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ 薄膜の XRD パターン

混晶の生成範囲をより詳細に検討するため、格子定数を算出した(図3)。a軸はAgGaO₂含量によらずほぼ一定であった。c軸はAgGaO₂含量とともにx~0.35付近まで増大した。AgGaO₂の擬六方晶の格子定数は、ZnOのそれに比べa軸で4%、c軸で5%程度大きい。a軸方向はサファイア基板により拘束を受けていることを考慮すると、混晶薄膜の格子定数変化は非常に合理的である。この格子定数変化は、β-AgGaO₂がx~0.35付近までZnOに固溶することをサポートしており、x(AgGaO₂)_{1/2}-(1-x)ZnO薄膜は0<x<0.35の範囲でウルツ鉱型の混晶が生成すると結論した。

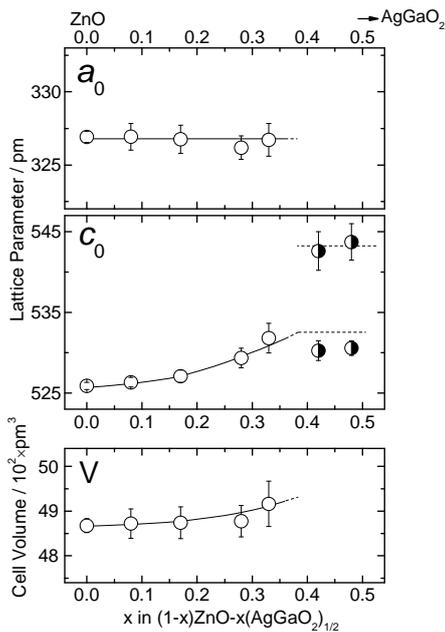


図3. $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ 薄膜の格子定数および格子体積変化

(2) $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ の光学的性質

ウルツ鉱型もしくはβ-NaFeO₂型単相について、エネルギーバンドギャップを決定するため光透過スペクトルを測定した(図4)。混

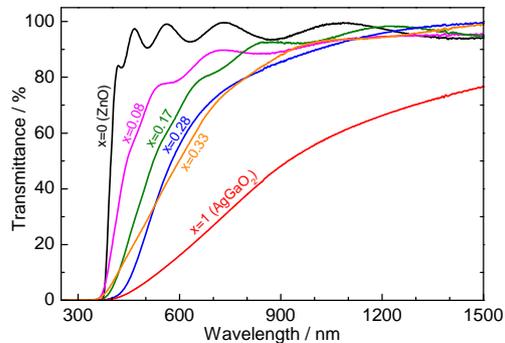


図4. $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ 薄膜の透過スペクトル

晶薄膜のスペクトルはZnO薄膜とAgGaO₂薄膜の中間の波長に吸収短が現れたが、欠陥吸収の存在のため、バンドギャップを決定することはできなかった。

バンドギャップの決定は光電流スペクトルより行った。各薄膜試料の光電流スペクトルを図5に示す。光電流が急激に増大する波長は、AgGaO₂含量の増加に伴い短波長へとシフトした。これはAgGaO₂との混晶化により、ZnOのバンドギャップが小さくなったことを示している。光電流の立ち上がり波長から算出したエネルギーバンドギャップの組成依存性を、報告されているZnO-CdO系のそれとともに図6に示す。

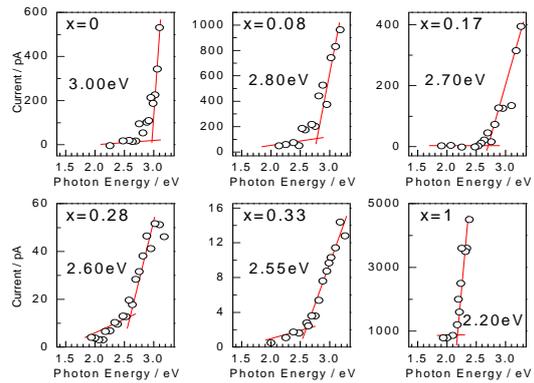


図5. $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ 薄膜の光電流スペクトル

AgGaO₂含量の増加に伴うバンドギャップの減少が明らかである。減少の傾向は直線的な変化からわずかに外れているが、いわゆるbowingはそれほど大きくない。これは、ZnOとβ-AgGaO₂の格子ミスマッチが4~5%あるいはいんめん程度と小さいこと、バンドアラインメントのミスマッチもそれほど大きくないことに由来している。最小のバンドギャップはZnO-CdO混晶系のそれとほぼ同程度であるが、ZnO-AgGaO₂系ではカドミウムのような毒

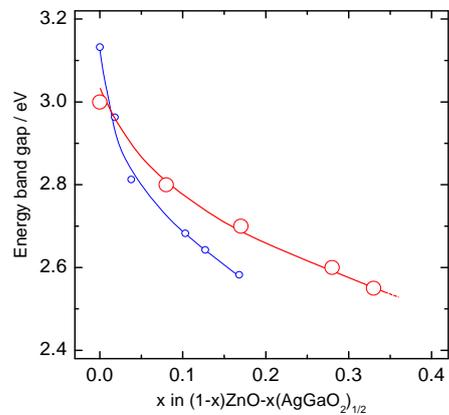


図6. $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ (赤) および $x\text{CdO}-(1-x)\text{ZnO}$ (青) 混晶のバンドギャップの組成依存性

性元素を含まないので、LED や可視応答性光触媒など、ZnO 半導体の可視光領域での応用に期待が持てる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) T. Omata, M. Kita, K. Tachibana and S. Otsuka-Yao-Matsuo, “Structural variation and optical properties of ZnO-LiGaO₂ pseudo-binary system”, J. Solid State Chem. 188, 92-99 (2012). doi:10.1016/j.jssc.2012.01.053
- (2) T. Omata, K. Tanaka, S. Otsuka-Yao-Matsuo, “Fabrication of ZnO Films Alloyed with LiGaO₂ by RF-Magnetron Sputtering and Their Optical Property”, Jpn. J. Appl. Phys. 50, 061102 (2011)
DOI: 10.1143/JJAP.50.031102

[学会発表] (計 7 件)

- (1) I. Suzuki, Y. Arima, M. Kita, T. Omata, “Band Gap Narrowing of ZnO by Alloying with β -AgGaO₂”, 8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-8) (2013.5.13-15, Waseda University, Tokyo)
- (2) I. Suzuki, Y. Arima, M. Kita, T. Omata, “New Pseudo-Binary Alloying System of $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ for Band Gap Narrowing of ZnO”, 2013 MRS Spring Meeting (2013.4.1-5, San Fransisco)
- (3) 鈴木一誓、有馬優太、小俣孝久、喜多正雄、“ β -AgGaO₂の固溶による ZnO のバンドギャップナローイング”、資源・素材学会 2013 年春季大会 (2013 年 03 月 28～30 日、千葉工業大学)
- (4) 鈴木一誓、有馬優太、小俣孝久、喜多正雄、“ β -AgGaO₂の固溶による ZnO のバンドギャップナローイング”、日本セラミックス協会 2013 年年会 (2013 年 03 月 17～19 日、東京工業大学)
- (5) T. Omata, M. Kita, S. Otsuka-Yao-Matsuo, “A pseudo-binary alloying system of zinc oxide; LiGaO₂-ZnO”, International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (IWZnO2012) (2012.9.11-14, Nice, France).
- (6) 喜多正雄、小俣孝久、“Zn₂LiGaO₄の構造相転移”、日本セラミックス協会 2012 年年会 (2012 年 3 月 19 日、京都大学)

- (7) 小俣孝久、喜多正雄、“ZnO-LiGaO₂系混晶の構造変化と光学的性質”、2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会 (2011 年 8 月 31 日、山形大学)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

- (1) 名称：波長変換材料、波長変換機能付き基材、太陽電池用封止材および太陽電池モジュール
発明者：小俣孝久、鈴木一誓、有馬優太、河合洋平
権利者：旭硝子(株)
種類：特許
番号：特願 2012-265430
出願年月日：2012 年 12 月 04 日
国内外の別：国内
- (2) 名称：半導体材料
発明者：小俣孝久、鈴木一誓、有馬優太、河合洋平
権利者：旭硝子(株)
種類：特許
番号：特願 2012-265431
出願年月日：2012 年 12 月 04 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小俣 孝久 (OMATA TAKAHISA)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80267640

(2) 連携研究者

大橋 直樹 (OHASHI NAOKI)
(独)物質・材料研究機構・光材料センター・センター長
研究者番号：60251617