

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630283

研究課題名(和文)p/n制御が可能な酸化物系I-III-VI<sub>2</sub>化合物半導体の物質・機能開拓研究課題名(英文)Exploring of I-III-VI<sub>2</sub> oxide semiconductors and their new functions

研究代表者

小俣 孝久(Omata, Takahisa)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80267640

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、酸化物半導体としては類まれな1.45eVの小さなバンドギャップを有するウルツ鉱型  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>の結晶構造の精密解析した。また、この結晶が空気中でも300℃以下では実際上安定な準安定相であることを明らかにした。GaサイトへのBeおよびTiのドーピングが可能であることを示したが、注入された電子・正孔を活性化するには至らなかった。電子構造の計算と実測から、この結晶はバンド端近傍で強い光吸収を示すことを明らかとし、CdTe、CuInSe<sub>2</sub>などと最高変換効率を競い合う、酸化物では唯一の物質であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文):Crystal structure of  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> was refined and its stability was evaluated using TG-DTA and high temperature XRD. As a result, this material is a metastable phase, but practically stable <300 °C even under oxygen atmosphere. Impurity doping was attempted, and possibility of carrier injection by impurity doping was suggested. Based on the first principles density functional calculation, it was shown that  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> intensely absorb light around the fundamental absorption edge; therefore, it was shown that this material is a promising oxide semiconductor as a solar cell absorber.

研究分野：無機材料化学

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

化合物半導体は GaAs, CdSe など III-V, II-VI 化合物に代表される IV 族半導体を元素置換した化合物である。V, VI 族元素は通常 P や S より重い元素であるが、III-V 半導体では GaN など窒化物も含まれる。一方、酸化物の II-VI 半導体は ZnO だけである上、ZnO では p 型化が難しい、バンドギャップ制御に岩塩型化合物を使用するなどのため、酸化物は化合物半導体のマイナーな材料系となっている。広範囲でバンドギャップを制御でき p/n 制御も容易なダイヤモンド関連構造の酸化物が現れれば、酸化物半導体を化合物半導体のメジャーな材料系へと広げられる。

II-VI カルコゲナイド半導体では、II 族元素を I 族と III 族で置換した I-III-VI<sub>2</sub> 半導体が長く研究され、CuInSe<sub>2</sub> など実用材料も存在する。従来、酸化物では I-III-VI<sub>2</sub> 半導体 (I-III-O<sub>2</sub> 半導体) についての研究が少なかったが、研究代表者らはウルツ鉱超構造の β-NaFeO<sub>2</sub> 構造 (図 1, 2) に注目し、β-LiGaO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub>~5.6eV)、β-AgGaO<sub>2</sub> (2.4eV) と ZnO との混晶化により 2.4-4.0eV でのバンドギャップ制御に成功した。しかし、いずれも n 型半導体であり、p-n 接合に供しうる酸化物半導体は見出されていない。このような状況の下で、研究代表者らは p/n 制御が可能な物質を見出すべく検討を重ね、価電子帯上部に d 軌道が混成する Cu<sup>+</sup> を含む β-CuGaO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub>~1.6eV) の合成に成功した。

### 2. 研究の目的

前述した β-CuGaO<sub>2</sub> は発見後間もないことから、その物性の詳細は明らかでない。本研究では以下を行い、β-CuGaO<sub>2</sub> の p/n 制御、電子構造や光学的性質の解明を通じ、β-CuGaO<sub>2</sub> の化合物半導体としてのポテンシャルを明らかにすることを目的とした。

- (1) β-CuGaO<sub>2</sub> の薄膜化、光学的・電気的性質の解明および p 型/n 型ドーピング
- (2) β-CuGaO<sub>2</sub> のエネルギーバンド構造の実験的および理論的解析

### 3. 研究の方法

β-CuGaO<sub>2</sub> は、β-NaGaO<sub>2</sub> を前駆体として Na<sup>+</sup> を Cu<sup>+</sup> に交換する方法で作製した。前駆体 β-NaGaO<sub>2</sub> は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比 1.06:1 でエタノールを用いて湿式混合し、圧粉したものを 900 °C で 20h 焼結して得た。β-NaGaO<sub>2</sub> と CuCl をモル比 1:1 で乾式混合し、圧粉体を真空中 300 °C で 48h 焼成した。室温まで冷却したのち、生成した NaCl を水で洗い流して真空乾燥した。結晶構造の詳細を放射光 XRD の Rietveld 解析により研究した。熱安定性を DSC および高温 XRD により検討した。p/n ドーピングについては、前駆体 β-NaGaO<sub>2</sub> の Ga 位置に Be, Ti を固溶した試料を作製し、そのイオン交換により検討した。薄膜化は β-NaGaO<sub>2</sub> をターゲットとしてスパッタリング法により作製した前駆体薄膜のイオン交

換により試みた。

電子構造については、XPS スペクトルおよび LDA+U 法による第一原理計算から解析した。

### 4. 研究成果

#### (1) β-CuGaO<sub>2</sub> の結晶構造と熱安定性

図 1 に Rietveld 解析の結果を、表 1 に最適化により得られた構造データを示す。図 1 より計算値は実測値と妥当な一致を示していることがわかる。Cu-O、Ga-O 距離および O-Cu-O、O-Ga-O 結合角はそれぞれ 2.03~2.15 Å、1.84~1.88 Å、102.3~122.4° および 107.0~111.3° であり、CuO<sub>4</sub> および GaO<sub>4</sub> 四面体の正四面体からの歪はいずれもそれほど大きくないことが明らかとなった。また、酸素を中心とした OCu<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub> 四面体の結合角も 94.0~117.6° であり、正四面体からそれほど大きな歪は無かった。即ち、β-CuGaO<sub>2</sub> は母構造であるウルツ鉱型からの歪が小さい構造であることが明らかとなった。

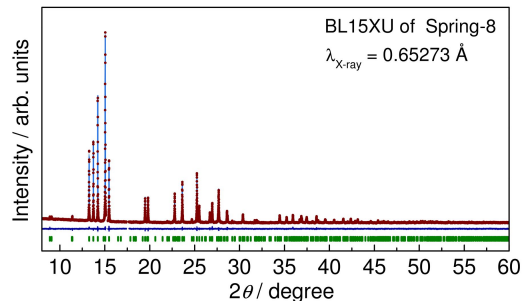


図 1 放射光 XRD による β-CuGaO<sub>2</sub> 相の Rietveld 解析結果

表 1. β-CuGaO<sub>2</sub> の構造パラメータ

Space group	Pna2 <sub>1</sub>				
Lattice parameters (Å)	a <sub>0</sub> = 5.46004(1), b <sub>0</sub> = 6.61013(2), c <sub>0</sub> = 5.27417(1)				
Atomic parameters	site	x	y	z	U (Å <sup>2</sup> )
Cu	4a	0.4414(1)	0.1285(4)	0.5046(5)	0.0247(3)
Ga	4a	0.0782(1)	0.1233(3)	0	0.0071(2)
O(1)	4a	0.4071(6)	0.1408(11)	0.9094(6)	0.0065(11)
O(2)	4a	0.4418(7)	0.6002(10)	0.8488(6)	0.0050(11)

\*R<sub>p</sub> = 2.24%, R<sub>wp</sub> = 2.84%, R<sub>e</sub> = 0.37%, R<sub>B</sub> = 3.15%, S = 7.74

図 2 に Ar 中および空気中で β-CuGaO<sub>2</sub> を加熱した際の高温 XRD を示す。Ar 中では 495 °C で、酸素中では 300 °C で発熱ピークが観測され、別の相への相変態が示唆された。図 3 に Ar 中および空気中で β-CuGaO<sub>2</sub> を加熱した際の高温 XRD を示す。Ar 中では 460 °C 以上でデラフォサイト型構造の α-CuGaO<sub>2</sub> 相へ、空気中では 350 °C 以上でスピネル型 CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と CuO へと相変化し、β-CuGaO<sub>2</sub> が準安定相であることが示唆されたが、室温~350 °C の範囲では実際上安定であり、太陽電池やセンサー、LED などへの使用には十分耐えうる材料であることが明らかとなった。

β-CuGaO<sub>2</sub> の電気伝導度は 1×10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> であった。ゼーベック係数は 400 μV K<sup>-1</sup> で符号は正であった。このことから、積極的なドーピ

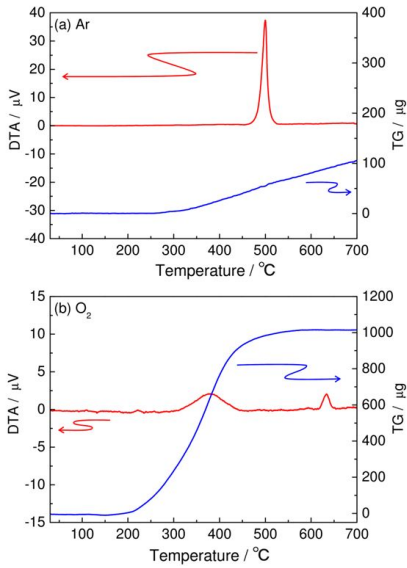


図2.  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>を出発試料としたTG-DTA 曲線 (a)Ar 中, (b)酸素中

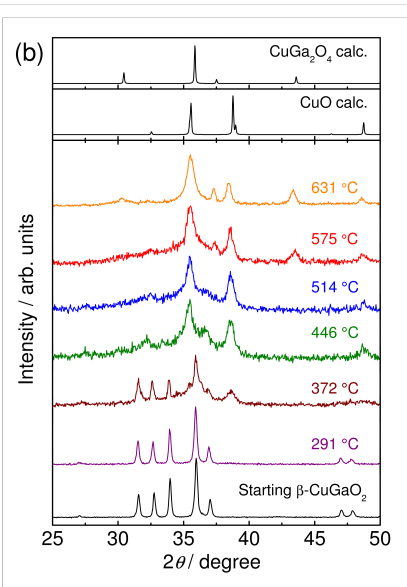
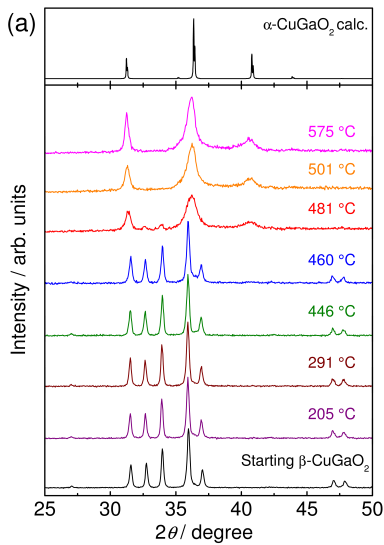


図3.  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>を出発試料とした高温 XRD. (a)Ar 中, (b)空気中

ングをしない状態で、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は p 型半導体

であることが明らかとなった。正孔はおそらく Cu 欠陥により導入されている者と推察された。

図4に Ga サイトに Be あるいは Ti をドーピングした  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> の格子定数変化を示す。Be ドープした試料では3%まで、Ti ドープした試料では5%まで  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 構造の単相が得られており、いずれもこの組成まで不純物ドーピングが可能であることを示している。しかしながら、伝導度の大きな増大は観測され

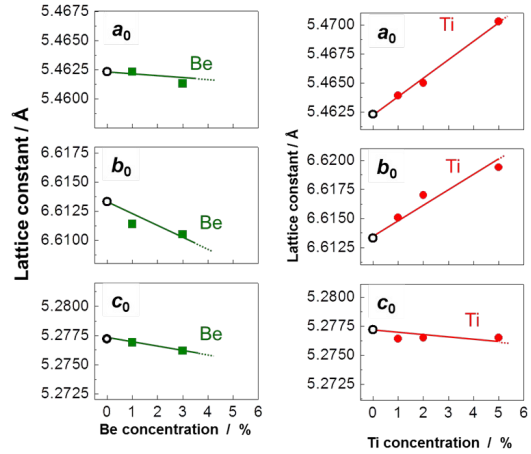


図4. Ga サイトに Be あるいは Ti をドーピングした  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> における格子定数変化

ず、注入されたキャリアは何らかの欠陥の生成により補償されているものと推察される。今後、キャリアの活性化の検討が必要である。

図5に  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> 薄膜を CuCl 蒸気中でイオン交換して作製した  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 薄膜の写真および光吸収スペクトルを示す。比較的均一な薄膜が得られている様子、かつ、吸収端が 1.46eV でありバルクのそれと一致する様子

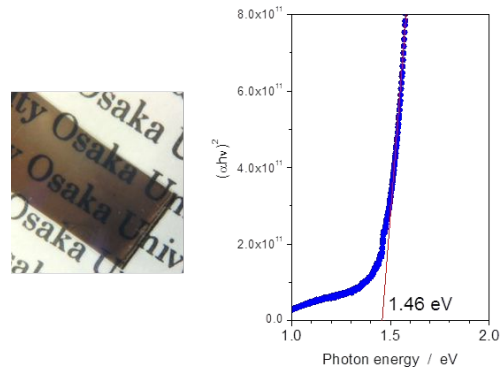


図5.  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 薄膜の写真(左)と光吸収スペクトル(右)

が観測される。今後、成膜条件等を詳細に検討することで、より良質な薄膜が得られることが期待される。

図6に U=6eV で LDA + U 法により計算した XPS と、AgLa 線を励起光源とした実測 XPS の比較を示す。これらは非常によく一致しており、U=6eV とすることで真のバンド構造を再現することが明らかとなった。図7に U=6eV で計算した  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> のエネルギーバ

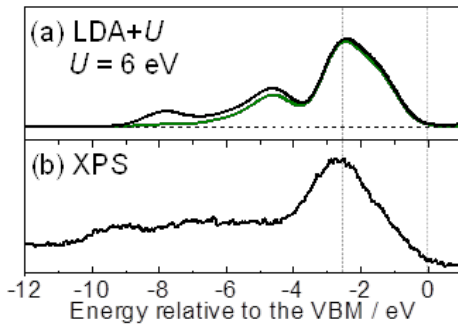


図6. (a) LDA+U(U=6eV)でシミュレーションした $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>のXPSと(b) AgL $\alpha$ 線励起で測定した実測XPS. 計算XPSの緑線はCu3dの成分を示す.

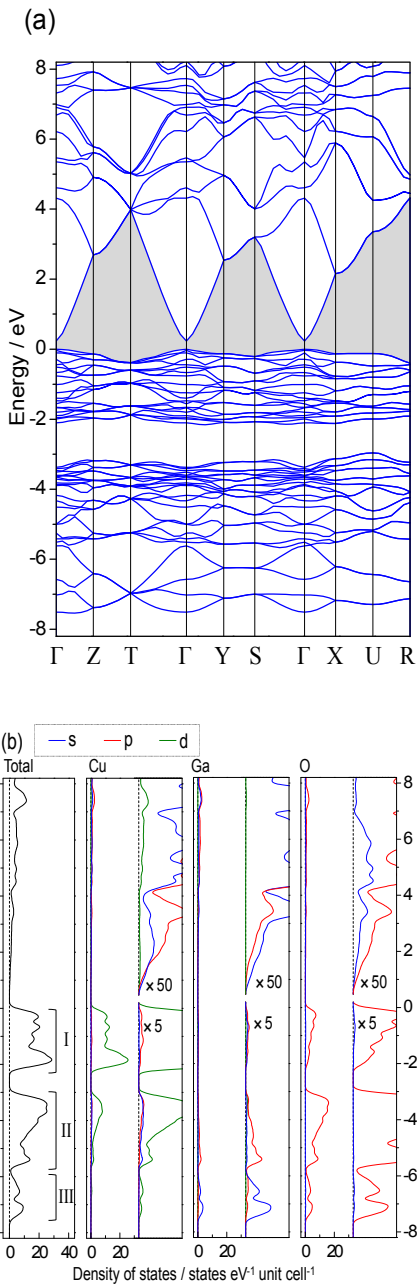


図7. (a) LDA+U(U=6eV)で計算した $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>の(a)バンド構造と(b)PDOS.

バンド構造とPDOSを示す。価電子帯の上部はCu3dの強い寄与により構成され、実験的にp

型伝導性を示すことをよく説明できる。しかしながらその分散はそれほど大きくなく、あまり大きな移動度は期待できない。一方、伝導帯の底部はCu4sおよびGa4sがよく混成した状態からなる。そのバンド分散は大きく、電子が注入できれば高い移動度となることが期待できる。表2に放物線近似により求めた電子および正孔の有効質量を示す。

表2.  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>の正孔・電子の有効質量

Hole		Electron	
Direction	$m_h^*/m_0$	Direction	$m_e^*/m_0$
$\Gamma \rightarrow X$	5.1	$\Gamma \rightarrow X$	0.21
$\Gamma \rightarrow Y$	1.7	$\Gamma \rightarrow Y$	0.21
$\Gamma \rightarrow Z$	4.9	$\Gamma \rightarrow Z$	0.21
$\Gamma \rightarrow R$	2.7	$\Gamma \rightarrow R$	0.21

図8にはU=6eVのバンド構造からシミュレーションした光吸収スペクトルを示す。バンド端近傍で吸収係数は $10^5 \text{ cm}^{-1}$ に達し、太陽電池材料として知られるCdTeやCuInSe<sub>2</sub>と同程度の強い吸収を示すことが明らかとなった。直接遷移型半導体、強い光吸収、n型ZnO半導体との優れた格子整合性を総合すると、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>は酸化物では唯一のCdTe、CuInSe<sub>2</sub>などと最高変換効率を競いうる、優れた太陽電池材料であることが明らかとなった。

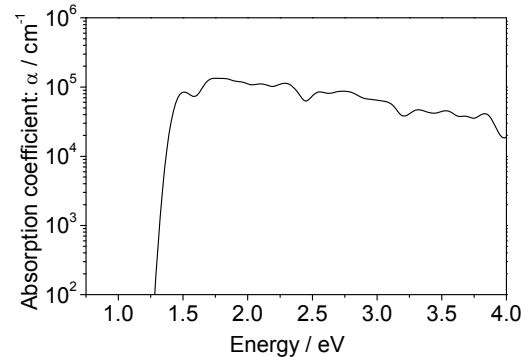


図8. LDA+U(U=6eV)でシミュレーションした $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>の光吸収スペクトル

## 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7件)

"Wurtzite-derived ternary I-III-O<sub>2</sub> semiconductors", T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 024902 (2015). (査読有)

DOI: 10.1088/1468-6996/16/2/024902

"Structural and thermal properties of a ternary narrow gap oxide semiconductor; wurtzite-derived  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>", H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, T. Omata, *Inorg. Chem.* **54**, 1698-1704 (2015). (査読有)

DOI: 10.1021/ic502659e

"Structure of  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>; ternary I-III-VI<sub>2</sub> oxide semiconductor with a wurtzite-derived structure", H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata and T. Omata, *J. Solid State Chem.* 222, 66-70(2015). (査読有)

DOI: 10.1016/j.jssc.2014.11.012

"Ternary and Quaternary Wurtzite-type Oxide Semiconductors; New Materials and Their Properties", T. Omata, Proceedings of SPIE, Vol. 9364, 93641L(2015). (査読無)

DOI: 10.1117/12.2175570

"Wurtzite CuGaO<sub>2</sub>: A direct and narrow band gap oxide semiconductor applicable to solar cell absorber", T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi and N. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 3378-3381(2014). (査読有)

DOI: 10.1021/ja501614n

"Fabrication of  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> thin film by rf-magnetron sputtering", I. Suzuki, H. Nagatani, Y. Arima, M. Kita and T. Omata, *Thin Solid Films*, 559, 112-115(2014). (査読有)

DOI: 10.1016/j.tsf.2013.10.099

"Pseudo-Binary Alloying System of ZnO-AgGaO<sub>2</sub> Reducing the Energy Band Gap of Zinc Oxide", I. Suzuki, H. Nagatani, Y. Arima, M. Kita and T. Omata, *Appl. Phys. Lett.* 103, 222107 (2013). (査読有)

DOI: 10.1063/1.4836435

[学会発表](計23件)

"New Pseudo-Binary Alloy System of  $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$  for Band Gap Narrowing of ZnO", I. Suzuki, Y. Arima, M. Kita, T. Omata, 2013 MRS Spring Meeting & Exhibit, California, USA, (April 2013).

"Band Gap Narrowing of ZnO by Alloying with  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>", I. Suzuki, Y. Arima, M. Kita, T. Omata, 8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO8), Tokyo, (May 2013).

"Band Gap Engineering of ZnO by Alloying with  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>", I. Suzuki, H. Nagatani, Y. Arima, M. Kita, T. Omata, The 2nd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion, Koumi, Nagano, Japan (September 2013).

"新規の薄膜太陽電池用酸化物半導体;  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>", 長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、柳博、大橋直樹、小俣孝久、資源・素材学会関西支部 第10回若手研究者・学生のための研究発表会, 京都、2013年12月

"ウルツ鉱型  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の第一原理計算", 鈴木一誓、長谷拓、喜

多正雄、井口雄喜、佐藤千友紀、柳博、大橋直樹、小俣孝久、第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、なかもず(2014年7月25日)

"直接遷移型ナローギャップ半導体; ウルツ鉱型  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>", 長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、柳博、田中雅彦、勝矢良雄、坂田修身、大橋直樹、小俣孝久、第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、なかもず(2014年7月25日)

"CuAlO<sub>2</sub> との混晶化によるウルツ鉱型 CuGaO<sub>2</sub> のバンドギャップエンジニアリング", 水野裕貴、長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、小俣孝久、第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、なかもず(2014年7月25日)

"ウルツ鉱型  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の第一原理計算", 鈴木一誓、長谷拓、喜多正雄、井口雄喜、佐藤千友紀、柳博、大橋直樹、小俣孝久、第75回 応用物理学会秋季学術講演会、札幌(2014年9月19日)

"CuAlO<sub>2</sub> との混晶化による  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> のバンドギャップエンジニアリング", 水野裕貴、長谷拓、鈴木一誓、小俣孝久、資源・素材学会関西支部 第11回若手研究者・学生のための研究発表会(京都、2014年12月12日)

"First Principle Calculations of Electronic Band Structures of Wurtzite  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> and  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>", I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata,

"A New Direct and Narrow Band Gap Oxide Semiconductor; Wurtzite CuGaO<sub>2</sub>", H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, The 8th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8) (Yokohama, June 25-27, 2014).

"FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS OF ELECTRONIC BAND STRUCTURES OF WURTZITE  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> and  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>", I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, The 3rd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion (Hokuto, Yamanashi, Japan, August, 2014).

"A NEW DIRECT AND NARROW BAND GAP OXIDE SEMICONDUCTOR; WURTZITE CuGaO<sub>2</sub>", H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi, N. Ohashi, T. Omata, The 3rd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion (Hokuto, Yamanashi, Japan, August, 2014).

"BAND GAP ENGINEERING OF WURTZITE-DERIVED CuGaO<sub>2</sub> WITH

CuAlO<sub>2</sub>”, Y. Mizuno, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, T. Omata, The 3rd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion (Hokuto, Yamanashi, Japan, August, 2014). "First Principle Calculation of Electronic Band Structure of Wurtzite β-CuGaO<sub>2</sub> and β-AgGaO<sub>2</sub>”, I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, Niagara Falls, Ontario, Canada, (September 7-11, 2014).

” Band Gap Narrowing of ZnO by Alloying with -AgGaO<sub>2</sub> ”, I. Suzuki, Y. Arima, M. Kita, T. Omata, 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, Niagara Falls, Ontario, Canada, (September 7-11, 2014).

” A New Ternary Oxide Semiconductor; Wurtzite CuGaO<sub>2</sub> ”, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, Niagara Falls, Ontario, Canada, (September 7-11, 2014). “Wurtzite I-III-O<sub>2</sub> Ternary Oxide Semiconductors; New Materials and Application”, T. Omata, 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, Niagara Falls, Ontario, Canada, (September 7-11, 2014).

“ Novel Ternary Wurtzite-type Semiconductor, -CuGaO<sub>2</sub> ”, I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, (Dec. 1-5, 2014).

“ First Principle Calculations of Wurtzite -CuGaO<sub>2</sub> and -AgGaO<sub>2</sub> ”, I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA (Dec. 1-5, 2014).

- 21 「新規酸化物半導体：ウルツ鉱型 -CuGaO<sub>2</sub>」, 鈴木一誓、長谷拓、喜多正雄、井口雄喜、佐藤千友紀、柳博、大橋直樹、小俣孝久, 日本セラミックス協会 2015年 年会、岡山(2015年3月20日)
- 22 「ウルツ鉱型 -CuGaO<sub>2</sub> の第一原理計算」, 鈴木一誓、長谷拓、喜多正雄、井口雄喜、佐藤千友紀、柳博、大橋直樹、小俣孝久, 日本セラミックス協会 2015年 年会、岡山(2015年3月20日)
- 23 “Ternary and Quaternary Wurtzite-type Oxide Semiconductors; New Materials and Their Properties”, T. Omata, SPIE: Photonics WEST2015; Oxide based Materials and Devices VI, San Fransisco, USA (Feb. 7-12, 2015)

{図書}(計0件)

{産業財産権}  
○出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

{その他}  
ホームページ等 該当なし

## 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:

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

大橋直樹 (OHASHI, Naoki)  
物質・材料研究機構・部門長  
研究者番号: 60251617

柳博 (YANAGI, Hiroshi)  
山梨大学・医学工学総合研究部・准教授  
研究者番号: 30361794