

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06791

研究課題名(和文)低酸素分圧下での酸化ガリウムの結晶欠陥の生成と生成した欠陥を利用したドーピング

研究課題名(英文)Chemical defects of gallium oxide at low oxygen partial pressure and doping for sol-gel thin films

研究代表者

大矢 豊(Ohya, Yutaka)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：80167311

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：高純度酸化ガリウム焼成体を作製し、電気伝導度の酸素分厚依存性を測定し、併せて透過電子顕微鏡による組織観察を行った。酸化ガリウム焼成体は酸素分圧を低くすると電気伝導度が増加するというn型酸化物半導体の性質を示したが、酸素分圧が10の-5乗を境として酸素分圧依存性が変化し、それよりも高い酸素分圧の場合は2価に帯電した格子間ガリウムイオン、それよりも低いときは依存性が小さくなったが格子欠陥の種類は分からなかった。実験後の試料中には非常に高密度の刃状転位が観察され、点欠陥やその会合だけでなく、転位のような線欠陥からのキャリア生成も考慮する必要があることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化ガリウムは次世代のパワーデバイス用の半導体基板として注目され、研究されている。半導体基板は高品質の単結晶を作製することが不可欠であるが、どのような欠陥が生成し、これが電氣的性質に影響を及ぼしているかについて明らかにする必要がある。この研究では酸化物半導体の基礎となる欠陥の生成について電気伝導度の酸素分圧依存性についての実験を行った。その結果は酸素分圧が高いときには2価に帯電した格子間ガリウムが重要な役割を果たしていることが分かった。さらに非常に高密度の刃状転移が存在しており、これが高品質な単結晶の合成に影響を及ぼすことも示された。

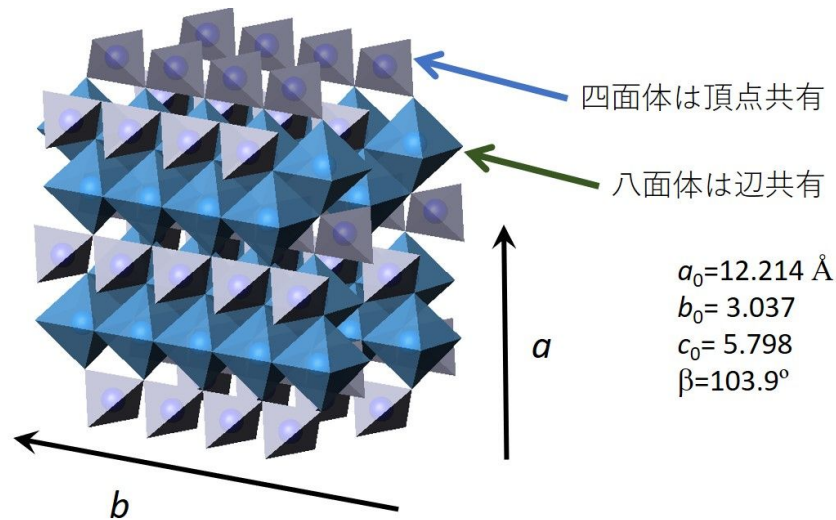
研究成果の概要(英文)：The electrical conductivity of porous and high-purity γ -Ga₂O₃ ceramics was measured as a function of oxygen partial pressure, p_{O_2} , at 700 to 900 °C. In the high p_{O_2} range, the conductivity was proportional to about $-1/4$ th power of p_{O_2} , while in the lower p_{O_2} range less than about 10 atm its exponent was -0.1 to -0.13 . This suggests that different types of defects were formed at high and low p_{O_2} . The point defect of doubly ionized interstitial gallium ion causes the exponent of $-1/4$, the same value of the experiment in high p_{O_2} . When p_{O_2} was changed, the electrical conductivity first changed sharply, followed by a slow change, suggesting a certain migrations of point defects, and so on. Many edge dislocations, with density of about 10^8 /cm², were observed after long time duration in reducing atmosphere at 800 °C.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：酸化ガリウム 電気伝導度 格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は、約 4.9eV の大きなバンドギャップと 8MV/cm という理論的に高い耐圧を持つことから、パワーデバイスや紫外領域の光電子デバイス用の n 型半導体として注目されている^{1,2)}。また、高温で分解せず融点を持つことから、SiC や GaN と異なり、単結晶化が容易であるという利点がある^{3,4)}。 β -Ga₂O₃ は下に示すように単斜晶系の結晶であり⁵⁾、ガリウムイオンは酸化物イオンの作る四面体および八面体中にありこれらは b 軸方向に繋がっている。



酸化物半導体の電気的性質は、化合物の不定比性に大きく影響されるため、 β -Ga₂O₃ の格子欠陥が広く研究されてきた。最近、Johnson らは、STEM 画像と DFT シミュレーションを用いて β -Ga₂O₃ の化学欠陥について研究を行った⁶⁾。彼らは欠陥の電荷については言及していないが、1 個の格子間ガリウムと 2 個のガリウム空孔からなる複合欠陥[2V_{Ga}-Ga_i]であるとしている。しかしこの組成はガリウムが不足している。通常の n 型酸化物半導体の不定比組成は酸化物イオン不足か金属イオン過剰のいずれかであるはずであり、この欠陥の複合体以外に付加的な欠陥の形成も考慮する必要がある。

酸化物イオン空孔の形成については、中性と二価にイオン化された酸化物イオン空孔の形成エネルギーを計算されており、これらは深い準位にあることがわかっている⁷⁾。また、Varley ら⁸⁾も、酸化物イオン空孔による準位は深く酸化物イオン空孔が本質的な導電性の源にはなりえないと述べている。

欠陥準位については幾つかの研究がなされており、伝導帯の下端から約 1.0、0.8、0.6 eV 下の欠陥準位が同定されている。さらに、約 0.13eV のやや浅い欠陥レベルが報告されている^{9,10)}。このやや浅い準位が、不定比性による導電性になるとしている。

酸化物半導体の不定比性による電導度変化の伝統的な実験は、高温で酸素分圧を変化させたときの導電率を測定することである。これについては既に 1974 年に佐々木ら¹¹⁾による研究があり、 β -Ga₂O₃ 焼結体の電導度は酸素分圧の - 1/4 乗に比例すること、これは 1 価にイオン化された酸化物イオン空孔または 2 価にイオン化された格子間ガリウムイオンが形成されることを推論している。

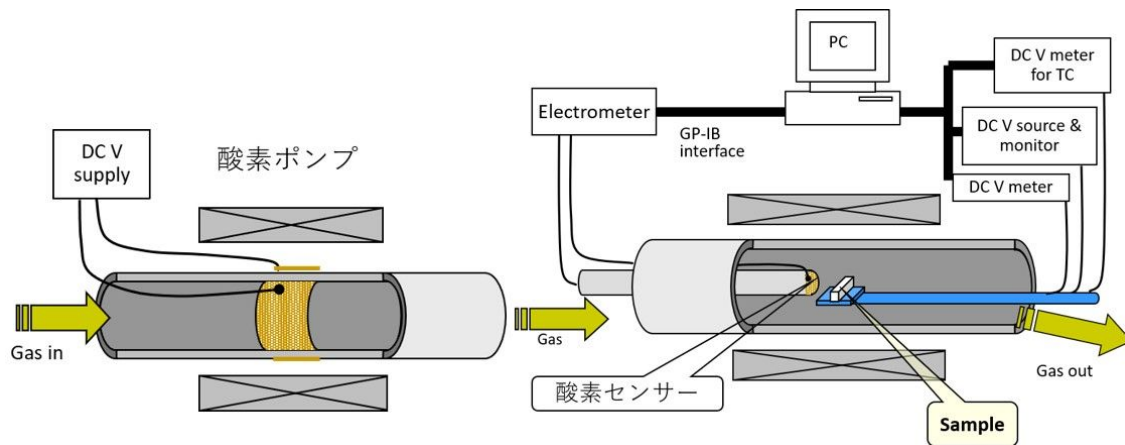
2. 研究の目的

ここでは多孔質で高純度の β -Ga₂O₃ 多結晶体の導電率の酸素分圧依存性を測定し、格子欠陥についての知見を得ると共に、TEM による構造観察の結果を行い欠陥構造について検討

した。

3. 研究の方法

高純度粉末（純度 99.999%）を 1500 で焼成し、 β - Ga_2O_3 多結晶を作製した。これを棒状に加工した後、電導度を直流二端子法を用いて酸素分圧を変化させつつ 700~900 で測定した。高酸素分圧は N_2 と O_2 を混合した気体で、低酸素分圧は安定化ジルコニアの酸素ポンプに CO_2 またはドライ/ウェットの N_2 を流した酸素ポンプを用いて制御した。測定後の試料を透過型電子顕微鏡によって観察した。



4. 研究成果

(1) 1500 で焼成した結果得られたセラミックは相対密度約 65% の多孔質であり、粒径は 3~10 μm の柱状形状からなっていた。電導度は酸素分圧が減少すると増加し、n 型酸化物半導体に特有な性質を示した。電導度は酸素分圧を変化させたときの急激な変化とそれに続くゆっくりとした変化が認められた。この変化は 800 や 900 での測定で顕著であった。900 での測定では一度低酸素分圧で測定した後、比較的高い酸素分圧にしても最初の値とは異なり、 β - Ga_2O_3 成分の揮発が考えられた。800 でのゆっくりとした抵抗変化は 10 時間以上にわたって続いていた。

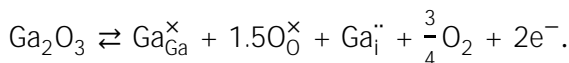
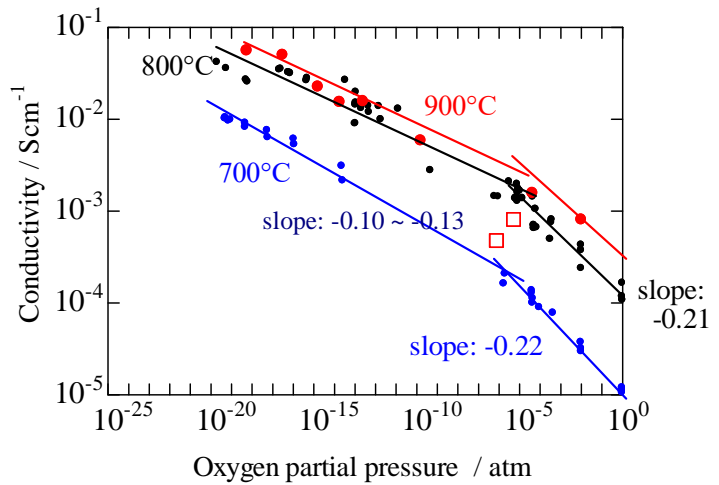
この変化は雰囲気と β - Ga_2O_3 多結晶の反応が表面から内部へ拡散することによって起こることも考えられる。そこで表面に異なる比抵抗を有する層が生じ、この厚みが拡散により篤くなると言う過程をおきて、全体の電導度変化を計算した。拡散であるので表面層の厚さは時間の平方根に比例するとした。さらに粒界部には表面の厚さの半分の反応層が生成するとした。この計算では、特に酸素分圧を大きくしたときの変化が実験で得られた傾向と異なっており、例えば生成した点欠陥が移動して集合するような過程を考える必要がある。

電気伝導度の変化から考えると、最初の急激な変化は格子欠陥生成によるキャリア濃度の増加に対応し、その後のゆっくりとした変化は欠陥が移動して例えば集合体を作ることによる散乱中心の減少による移動度の増加によるものと推定できる。

(2) 700-900 で測定した電導度の酸素分圧依存性はほぼ同じであった。900 の測定では幾つかの測定点が明らかにこの傾向からずれること（次ページ図の白抜きの赤四角）、また 700 と 800 での測定結果と比較して、900 での電導度がほぼ 800 での測定値と同じ

であることから、先に述べたように、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の分解・蒸発などの影響が大きいと思われる。

酸素分圧を変化させ 700 と 800 で測定した結果は、酸素分圧が約 10^{-5} 気圧で変化し、それよりも高い酸素分圧では電導度は酸素分圧の $-1/4$ 乗に比例した。次に示すように二価にイオン化した格子間ガリウムイオンが生成しているときの依存性と同じであった。

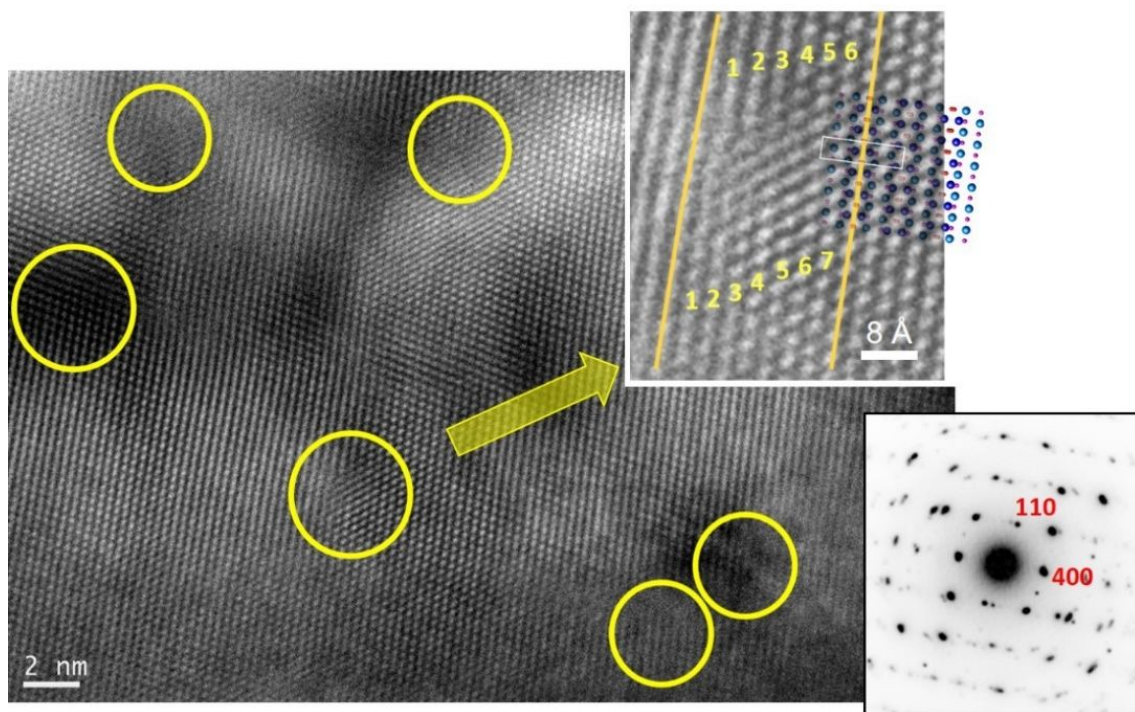


電気的中性条件から $2[\text{Ga}_{\text{i}}^{\ddot{\cdot}}] = n$ となり、平衡定数 K は次のようになる。

$$K = \frac{[\text{Ga}_{\text{Ga}}^{\times}][\text{O}_{\text{O}}^{\times}]^{3/2}[\text{Ga}_{\text{i}}^{\ddot{\cdot}}]^{3/4}P_{\text{O}_2}^{3/4}[e^{-}]^2}{[\text{Ga}_2\text{O}_3]} = \frac{1}{2}P_{\text{O}_2}^{3/4}n^3$$

従って、 $n \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ となってキャリア濃度は酸素分圧の $-1/4$ 乗に比例する。一価にイオン化した酸化物イオン空孔でも同じであるが、先に述べたように酸化物イオン空孔の生成は高いエネルギーが必要であり、この場合は格子間ガリウムイオンが最も確からしい。

(3) 実験後の試料を透過電子顕微鏡で観察すると、格子が非常に乱れていることが分かった。数十 nm の範囲でさえ均一な格子ではなかった。さらに c 軸方向から観察したときに丸で囲んだところに示されるように、非常に高い密度の刃状転移が観察された。

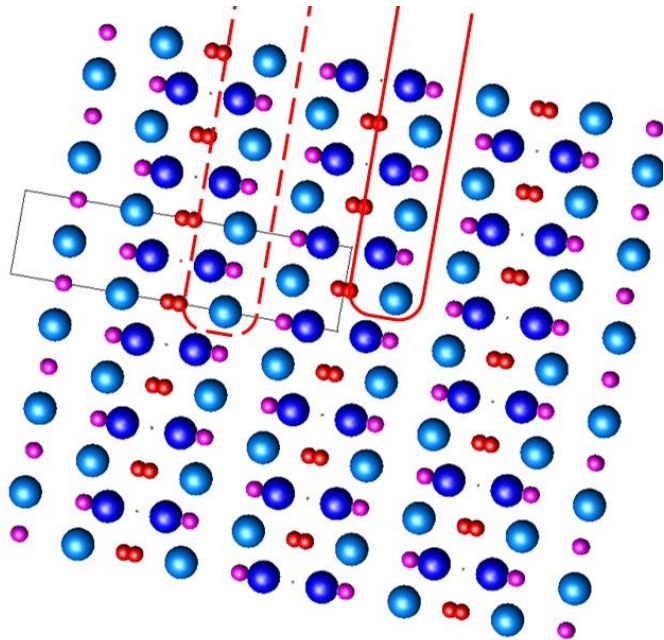


またこれは(100)面の $1/4$ が挿入されたことに相当している。 c 軸方向から観察した(100)面の $1/4$ を赤く囲ったが、この面は等価な面が一つおきにあり、隣接する面とは鏡面の関係

がある。このことは通常の並進の操作では転位が消滅することができないことを示し、一度生成するとこの転位を解消することは非常に困難であることを示唆している。従って単結晶の合成には細心の注意が必要である。

転位密度を見積もると約 10^{12} cm^{-2} と非常に大きく、これは加工硬化した金属材料と同じくらいである。また、符号の異なる転位が近接して存在するなどしている。隣り合うことによって局所的に転位の生成による応力を緩和していることも分かった。符号の異なる転位が近接しても消滅しないことは、上で述べたように隣接する面に並進の関係が無いことによると思われる。さらにこれは外力や熱膨張の異方性による熱応力が原因ではないことを示している。

転位が生成する原因は明らかではないが、点欠陥だけではなく、転位という線欠陥によるキャリアの生成についても考慮する必要がある。



< 引用文献 >

- 1) M. Higashiwaki et al., *Semicond. Sci. Technol.* 31, 034001 (2016).
- 2) S. J. Pearton et al., *Appl. Phys. Reviews* 5, 011301 (2018).
- 3) Z. Galazka et al., *Cryst. Res. Technol.* 45, 1229-1236 (2010).
- 4) H. Aida et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 8506-8509 (2008).
- 5) J. Ahman et al., *Acta Cryst. C* 52 1336-1338 (1996)
- 6) J. M. Johnson et al., *Phys Review X*, 9, 041027 (2019)
- 7) Z. Hajnal et al., *J. App Phys.* 86, 3792-3796 (1999)
- 8) J. B. Varley¹ et al., *Appl. Phys. Lett.* 97, 142106 (2010)
- 9) Z. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.* 108, 052105 (2016).
- 10) A. T. Neal et al., *Sci. Rep.* 7, 13218 (2017)
- 11) T. Sasaki and K. Hijikata, *Proceedings of the Institute of Natural Science, Nihon University, No.9, 29-35 (1974)*

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Ban Takayuki, Wakita Takahiro, Yokoyama Ryo, Miyake Tatsuya, Ohya Yutaka	4. 巻 20
2. 論文標題 Influence of the negative charge density of metalate nanosheets on their bottom-up synthesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3559 ~ 3568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CE00642C	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 Dwipa Y. Away Romy, Fujii Sota, Ban Takayuki, Ohya Yutaka	4. 巻 43
2. 論文標題 Preparation of Mesoporous Titania Thin Films and Their Photocatalytic Activity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 223 ~ 228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmsj.43.223	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ishii Yusuke, Ban Takayuki, Ohya Yutaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Reaction of some oxide ceramics with molten aluminium	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Refractories Worldforum	6. 最初と最後の頁 43-47
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Ohya Yutaka, Yamamoto Shu, Ban Takayuki, Tanaka Makoto, Kitaoka Satoshi	4. 巻 37
2. 論文標題 Thermal expansion and mechanical properties of self-reinforced aluminum titanate ceramics with elongated grains	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1673 ~ 1680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.037	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 OHYA Yutaka, KAWAUCHI Yukihiro, BAN Takayuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Cation distribution of pseudobrookite-type titanates and their phase stability	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 695 ~ 700
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.17086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Arief Syukri, Hidayani Putri, Aferta Lusi, Zulhadjri Zulhadjri, Ban Takayuki, Ohya Yutaka	4. 巻 33
2. 論文標題 Green Chemistry Formation of Stable Ag Nanoparticles (Agnps) in Isopropanol Solvent	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Oriental Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 87 ~ 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.13005/ojc/330109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Yun Kyyoul, Yanase Shunji, Ban Takayuki, Ohya Yutaka	4. 巻 53
2. 論文標題 New Soft Magnetic Material Bonding Approach Using Ceramic Precursors and Ceramic Nanopowder	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Magnetics	6. 最初と最後の頁 1 ~ 4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TMAG.2017.2720139	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 Ban Takayuki, Iriyama Shota, Ohya Yutaka	4. 巻 29
2. 論文標題 Bottom-up synthesis of aluminophosphate nanosheets by hydrothermal process	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Advanced Powder Technology	6. 最初と最後の頁 537 ~ 542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.appt.2017.10.013	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 Moriyama Takahiro, Hayashi Kensuke, Yamada Keisuke, Shima Mitsuhiro, Ohya Yutaka, Ono Teruo	4. 巻 3
2. 論文標題 Intrinsic and extrinsic antiferromagnetic damping in NiO	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 051402(R)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.3.051402	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 Yamada, Masuda, Park, Tachikawa, Ito, Ichikawa, Yoshimura, Takagi, Sawama, Ohya, Sajiki	4. 巻 9
2. 論文標題 Development of Titanium Dioxide-Supported Pd Catalysts for Ligand-Free Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Chlorides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 461 ~ 461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal9050461	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Labanni Arniati, Zulhadjri Zulhadjri, Handayani Dian, Ohya Yutaka, Arief Syukri	4. 巻 2019
2. 論文標題 The effect of monoethanolamine as stabilizing agent in Uncaria gambir Roxb. mediated synthesis of silver nanoparticles and its antibacterial activity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Dispersion Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/01932691.2019.1626249	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 該当する

1. 著者名 Ohya Yutaka, Ishii Yusuke, Ban Takayuki	4. 巻 61
2. 論文標題 Reaction of Molten Aluminum with MgO and Formation of MgAl ₂ O ₄ Spinel at 1000 °C	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 339 ~ 345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2019220	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 Ban Takayuki, Kaiden Takafumi, Ohya Yutaka	4. 巻 19
2. 論文標題 Hydrothermal Synthesis of Layered Perovskite-Structured Metal Oxides and Cesium Tungstate Nanosheets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 6903 ~ 6910
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00515	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 Labanni Arniati, Zuhadjri, Handayani Dian, Ohya Yutaka, Arief Syukri	4. 巻 46
2. 論文標題 Size controlled synthesis of well-distributed nano-silver on hydroxyapatite using alkanolamine compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 5850 ~ 5855
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2019.11.035	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 該当する

1. 著者名 Moriyama Takahiro, Hayashi Kensuke, Yamada Keisuke, Shima Mitsuhiro, Ohya Yutaka, Tserkovnyak Yaroslav, Ono Teruo	4. 巻 101
2. 論文標題 Enhanced antiferromagnetic resonance linewidth in NiO/Pt and NiO/Pd	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 060402(R)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.060402	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5件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Y. Ohya, Y. Ishii and T. Ban
2. 発表標題 Reaction of Some Oxide Ceramics with Molten Aluminum
3. 学会等名 UNITECR (Unified International Technical Conference of Refractories) 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takamasa MIZUNO, Takayuki BAN, Yutaka OHYA
2. 発表標題 Microstructure development and thermal expansion of aluminum titanate ceramics co-doped with MgO and La2O3
3. 学会等名 The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Romy Dwipa Y. AWAY, Y. OHYA, S. FUJII, T. BAN
2. 発表標題 Preparation of Mesoporous Titania Thin Films and It's Photocatalytic Activity
3. 学会等名 IUMRS-ICAM 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大矢 豊
2. 発表標題 ゾルゲル法によるチタニア薄膜および粉末の合成と応用
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2019年度秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大矢 豊
2. 発表標題 酸化物半導体の電導度の酸素分圧依存性
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----