



Title	可視および近赤外域にバンドギャップを有する多元系ウルツ鉱型酸化物半導体の研究
Author(s)	鈴木, 一誓
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55938
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士學位論文

可視および近赤外域にバンドギャップを有する 多元系ウルツ鉱型酸化物半導体の研究

A Study of Multinary Wurtzite-type Oxide Semiconductors having
Energy Band Gap in Visible and Near-infrared Region

鈴木 一 誓

2016年1月

大阪大学大学院 工学研究科

マテリアル生産科学専攻

目次

第1章 序論	4
1-1 酸化物半導体の現状と課題	4
1-2 三元系酸化物半導体のもつポテンシャル	5
1-3 本研究の目的	7
1-4 本論文の構成	7
1-5 参考文献	8
第2章 β-AgGaO₂の固溶によるZnOのバンドギャップナローイング	11
2-1 緒言	11
2-2 実験方法	12
2-2-1 実験に使用した試薬	12
2-2-2 β -AgGaO ₂ ターゲットの作製	12
2-2-3 β -AgGaO ₂ 薄膜の作製とキャラクターゼーション	13
2-2-4 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 薄膜の作製とキャラクターゼーション	14
2-3 実験結果	15
2-3-1 種々のスパッタリング条件にて作製した β -AgGaO ₂ 薄膜の性状	15
2-3-2 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 薄膜の化学組成と生成相	19
2-3-3 β -AgGaO ₂ の固溶による ZnO のバンドギャップ変化	23
2-4 考察	25
2-4-1 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ の固溶領域	25
2-4-2 Ag ₂ O と Ga ₂ O ₃ をターゲットとしたスパッタリング	26
2-5 結言	27
2-6 参考文献	28
第3章 新規ナローギャップ半導体 β-CuGaO₂の合成	31
3-1 緒言	31
3-2 ナローギャップ三元系ウルツ鉱型酸化物半導体の探索の作業仮説	31
3-3 実験方法	33
3-3-1 実験に使用した試薬	33
3-3-2 β -CuGaO ₂ の合成	33
3-3-3 β -CuGaO ₂ のキャラクターゼーション	33
3-3-4 β -CuGaO ₂ の薄膜化	34
3-4 実験結果	36
3-4-1 イオン交換後の化学組成と生成相	36
3-4-2 β -CuGaO ₂ の光学的性質	40
3-4-3 β -CuGaO ₂ の電気的性質	41

3-4-4 β -CuGaO ₂ の薄膜化	42
3-5 考察	47
3-5-1 薄膜太陽電池の光吸収材料としての可能性	47
3-6 結言	48
3-7 参考文献.....	49
第4章 第一原理計算による β-CuGaO₂ の電子構造と物性の評価	51
4-1 緒言	51
4-2 計算および実験方法.....	52
4-2-1 第一原理計算.....	52
4-2-2 光電子分光	52
4-2-3 計算結果の妥当性の評価方法	54
4-3 計算および実験結果と考察.....	55
4-3-1 種々の汎関数により求めた β -CuGaO ₂ の結晶構造と電子構造.....	55
4-3-1-1 緩和構造	55
4-3-1-2 価電子帯の電子構造	69
4-3-1-3 バンドギャップ	70
4-3-1-4 適切な汎関数	71
4-3-2 第一原理計算により求めた β -CuGaO ₂ の電子構造	72
4-3-3 β -CuGaO ₂ の光学的・電氣的性質	73
4-4 結言	76
4-5 参考文献.....	76
第5章 第一原理計算による α-CuGaO₂、α-AgGaO₂ および β-AgGaO₂ の電子構造の評価.....	79
5-1 緒言	79
5-2 計算および実験方法.....	79
5-2-1 LDA+ <i>U</i> による第一原理計算	79
5-2-2 光電子分光測定用の試料作製	80
5-2-3 光電子分光	80
5-3 実験結果.....	81
5-3-1 最適な <i>U</i> 値の決定.....	81
5-3-1-1 価電子帯の電子構造.....	81
5-3-1-2 緩和構造	82
5-3-1-3 <i>U</i> 値の妥当性	86
5-3-2 α -CuGaO ₂ および α -AgGaO ₂ の電子構造	87
5-3-3 β -AgGaO ₂ の電子構造	89
5-3-4 電子・ホールの有効質量	92
5-3-5 β -CuGaO ₂ および α -CuGaO ₂ の光学的性質.....	93

5-4 考察	94
5-4-1 α 相と β 相の相安定性	94
5-4-2 Cu 周囲の局所構造と価電子帯の電子構造	95
5-4-3 α -CuGaO ₂ および β -CuGaO ₂ の原子配列と電子構造	98
5-4-4 Cu 3d, Ag 4d バンドの分散を律する因子	101
5-5 結言	106
5-6 参考文献	107
第6章 総括	110
謝辞	112
研究業績リスト	114

第1章 序論

1-1 酸化物半導体の現状と課題

酸化物の材料としての歴史は極めて古く、二百万年前の旧石器時代に人類が初めて作った道具、すなわち打製石器にまで遡ることができる。さらに、約一万年ほど前に発明された土器は、人類が初めて化学反応を用いることで作製した道具であり、定住生活の確立を決定づけるブレイクスルーであった。人類の最初期における材料が酸化物であったのは、酸素が地球上で極めて豊富な元素であり^[1]、それゆえに地球上で酸化物が安定に存在できるからにほかならない。

現代におけるファインセラミックスとしての酸化物の研究は、その高い絶縁性を利用した機能の探索にはじまった。酸素の電気陰性度はフッ素について二番目に高いため、金属元素との化合物は強いイオン性を示す。イオン性の強い化合物は、結合性軌道と反結合性軌道の間のギャップ、すなわち価電子帯と伝導帯の間に存在する禁制帯の幅（バンドギャップ）が大きくなるため、絶縁体になりやすい。酸化物の絶縁体としての利用は、1940-1950年代の TiO_2 コンデンサ^[2-6]やフェライトコンデンサ^[7,8]、 BaTiO_3 ^[9-13]に代表される酸化物誘電体に端を発する。現在でも、強誘電体酸化物は、不揮発メモリーの誘電体層などとして活発に研究されており^[14-19]、エレクトロニクスの広い分野に利用されている。

酸化物は典型的な絶縁体ではあるものの、伝導帯の直下にドナーレベルを形成してキャリア電子を注入することで、電子伝導性を賦活することができるという“半導体”としての側面も持っている。バンドギャップが約 3 eV 以上の半導体は可視光に対して透明であるため、多くの酸化物半導体が、透明導電体として機能することが知られている。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)^[20-24]や $\text{SnO}_2:\text{F}$ ^[25-29]に代表される酸化物透明電極は、1990 年以降に急速に発展した LCD などの各種ディスプレイや太陽電池に必要不可欠であり、酸化物をベースとした半導体の有用性が大きくクローズアップされることになった。近年では、アモルファス InGaZnO_4 (a-IGZO)^[30-32]などの酸化物をベースとした透明 TFT の研究開発も活発で、既にいくつかのメーカーの LCD に搭載されている。

近年、環境負荷や有害性・有毒性の低い材料や製造プロセスが環境適合材料 (Materials for Environment) や環境適合設計 (Design for Environment) として、重要視されるようになってきている^[33,34]。酸化物半導体は、GaAs や CdTe といったニクタイドやカルコゲナイドの化合物半導体とは違い、アニオンである酸素の資源が豊富であり、酸素は安全な元素であるために、環境負荷が低い材料である。また、酸化物は大気中で安定であるため、素子化において大規模な真空装置を使用しない低コストの製造プロセスを目指すことができる。酸化物半導体は、環境適合材料に対する需要が増している現代において、今後ますます注目を集めていくに違いない。

さきに挙げた酸化物の応用例、すなわち誘電体や透明電極、透明 TFT は、いずれも光学的にはパッシブな機能である。酸化物半導体が、LED や太陽電池のように光エネルギーと

電気エネルギーを直接相互変換する光電変換素子に用いられる例は極めて少ない。その最大の理由は、光電変換素子への応用に適した、直接許容遷移型の酸化物半導体のバンドギャップのバリエーションが極めて少ないことにある。

直接許容遷移型の半導体の代表的な結晶構造は、閃亜鉛鉱型 (Figure 1-1(a)) やウルツ鉱型 (Figure 1-1(b)) といったダイヤモンド関連型構造であるが、この構造を有する二元系の酸化物半導体は ZnO と発癌性物質の BeO のみである。ZnO は近年の薄膜結晶成長技術の進歩により、レーザー発振^[35-38]や LED^[39-44]としての動作が報告されているものの、そのバンドギャップが紫外領域の 3.37 eV である^[45]ことから、カバーできる波長は近紫外領域に限定される。可視・赤外領域における光電変換素子は、そのバンドギャップのバリエーションの豊かさから、カルコゲナイドやニクタイトの独壇場となっている。可視・赤外領域において、環境適合性の高い酸化物の長所を活かした光電変換素子を実現するためには、より狭いバンドギャップを有する新しい直接許容遷移型の酸化物半導体の登場が望まれる。

1-2 三元系酸化物半導体のもつポテンシャル

立方晶系の閃亜鉛鉱型構造は、直接遷移型の化合物半導体の代表的な構造である (Figure 1-1(a))。この構造は、ダイヤモンド構造における IV 族元素を、III 族と V 族元素、もしくは II 族と VI 族元素に、すなわち、平均価電子数が 4 となる元素の組で規則的に置換した構造である。閃亜鉛鉱型構造の III-V 族のニクタイトと II-VI 族のカルコゲナイドは、物質のバリエーションが非常に豊かであり、それらがカバーするバンドギャップのエネルギー領域はそれぞれ InAs ($E_g = 0.42$ eV) ~ AlP ($E_g = 2.52$ eV)^[46]と CdTe ($E_g = 1.50$ eV) ~ ZnS ($E_g = 3.5$ eV)^[47,48]と幅広い。また、二元系化合物から三元系化合物へと拡張することで、物質のバリエーションはさらに豊かとなる。三元系への拡張は、化学量論組成を達成するための組成制御が難しくなるものの、二元系の化合物半導体が抱える問題を解決できる場合があるため、古くからとられてきた材料戦略である。例えば、CdTe や GaAs、InAs における有毒なカドミウムや砒素、希少なインジウムなどの使用を回避することのできる三元系カルコパイライト型構造 (Figure 1-1(a)) の CuInSe₂^[49,50]や ZnSnP₂^[51]は活発に研究されている。

閃亜鉛鉱型構造と同様に、直接遷移型の化合物半導体の代表的な構造である六方晶系のウルツ鉱型構造においても、それを三元系へと拡張した、 β -NaFeO₂ 型構造が知られている^[52,53] (Figure 1-1(b))。 β -NaFeO₂ 型構造は、II-VI 族ウルツ鉱型化合物の II 族元素を、I 族と III 族元素で規則的に置換したウルツ鉱型構造の派生構造である。六方晶系におけるウルツ鉱型構造と β -NaFeO₂ 型構造の関係は、立方晶系における閃亜鉛鉱型構造とカルコパイライト型構造と同等の関係と言える。二元系の酸化物半導体のバンドギャップがカバーできる波長領域が狭いという前述の課題は、二元系酸化物から三元系酸化物へと拡張することで解決できる可能性がある。

β -NaFeO₂ 型構造を有する酸化物半導体として、 β -LiGaO₂ ($E_g = 5.7$ eV)^[54,55]、 β -AgGaO₂ ($E_g = 2.1$ - 2.2 eV)^[56-58]、 β -AgAlO₂ ($E_g = 2.6$ eV)^[56,58]が知られており、三元系へと拡張することで酸化物半導体のバンドギャップ可視光領域をもカバーすることができる。しかし、前記

の三元系酸化物半導体のうち可視光にバンドギャップを有する $\beta\text{-AgGaO}_2$ や $\beta\text{-AgAlO}_2$ は間接遷移型である^[57-60]ため、光電変換素子への応用には適さない。可視～赤外域で応用可能な酸化物半導体をベースとした光電変換素子を実現するには、ウルツ鉱型もしくはその派生構造を有する新たな直接遷移型酸化物半導体を開発しなければならない。

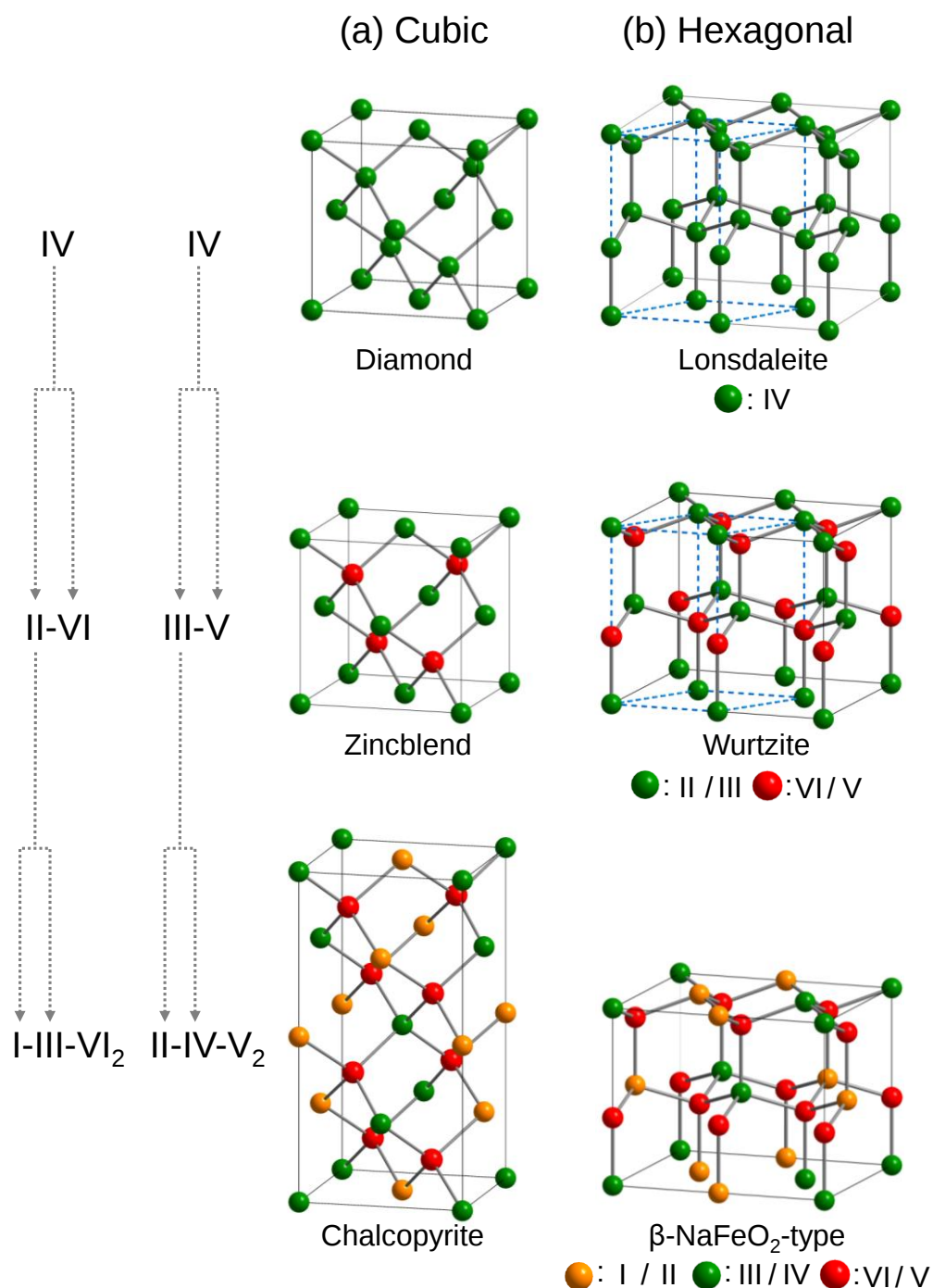


Figure 1-1. Schematic illustrations of diamond related crystal structures of simple, binary and ternary compounds in (a) cubic system and (b) hexagonal system. The blue dashed lines in lonsdaleite and wurtzite show their unit cells.

1-3 本研究の目的

これまで述べてきた酸化物半導体を取り巻く状況のなか、本研究は以下を目的に遂行した。

- (1) 直接遷移型の酸化物半導体のカバーする波長領域を広げるため、既存の $\beta\text{-NaFeO}_2$ 型酸化物を直接遷移型半導体に固溶させる、もしくは、直接許容遷移型ギャップを有する新たな $\beta\text{-NaFeO}_2$ 型酸化物を見出すこと。
- (2) 第一原理計算によって、新しい $\beta\text{-NaFeO}_2$ 型酸化物の基礎物性を明らかにすること、およびその物性の起源を見出すこと。

1-4 本論文の構成

本論文は、以下の第1章から第6章により構成されている。

第1章では、二元系ウルツ鉱型酸化物半導体の現状と課題を整理し、可視～赤外域にバンドギャップを有する酸化物半導体を探索する意義と本研究の目的を述べた。

第2章では、バンドギャップが 2.2 eV の三元系ウルツ鉱型酸化物 $\beta\text{-AgGaO}_2$ と ZnO との固溶体をスパッタリング法により作製し、その光学的性質を研究した。 $\beta\text{-AgGaO}_2$ の固溶により ZnO のバンドギャップを青色域の 2.55 eV まで小さくできることを見出した。ZnO- $\beta\text{-AgGaO}_2$ 固溶体は、従来の ZnO-CdO 固溶体と異なり有害元素を含まないため、ZnO をベースとした半導体の可視光領域での応用を可能とする実用的な酸化物半導体となりうることを提案した。

第3章では、赤外域にバンドギャップを有する新しい酸化物半導体の候補物質である $\beta\text{-NaFeO}_2$ 型構造の $\beta\text{-CuGaO}_2$ を作製し、その光学的・電気的性質を研究した。 $\beta\text{-CuGaO}_2$ は、単接合太陽電池の理論限界変換効率が最大となる 1.47 eV のバンドギャップを有すること、p 型伝導性を有すること、ZnO との格子整合性が優れていることを明らかにし、薄膜化にも成功した。これらの知見をもとに、 $\beta\text{-CuGaO}_2$ は n 型 ZnO などとの p/n 接合により変換効率の高い全酸化物薄膜太陽電池を実現しうる、有望な光吸収層材料であると提案した。

第4章では、第一原理計算により $\beta\text{-CuGaO}_2$ の電子構造を計算し、その光学的・電気的性質を研究した。局在電子系における自己相互作用を補正した局所密度近似法 (LDA+U) により、 $\beta\text{-CuGaO}_2$ の結晶構造と価電子帯の電子構造の実測値をよく再現する、信頼性の高い計算結果を得た。計算結果に基づき、 $\beta\text{-CuGaO}_2$ が直接遷移型半導体であること、バンドギャップ直上で光吸収係数は $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ に達し、CdTe や CuInSe_2 などの薄膜太陽電池材料と同程度であることを示し、 $\beta\text{-CuGaO}_2$ が光学特性の観点から薄膜太陽電池に適した材料であることを明らかにした。

第5章では、第一原理計算により $\beta\text{-CuGaO}_2$ の多形であるデラフォサイト型 $\alpha\text{-CuGaO}_2$ 、

および同形の β -AgGaO₂ の電子構造を計算し、 β -CuGaO₂ 中の Cu 周囲の局所構造や結晶構造が電子構造や物性に及ぼす影響を研究した。 β -CuGaO₂ のバンドギャップ近傍が Cu と Ga の各原子軌道が混成したバンドから構成されるのは、Cu 原子と Ga 原子が混合した β -CuGaO₂ の結晶構造に由来すること、 β -CuGaO₂ の強い光吸収やホールのかな有効質量をもたらす価電子帯の上端近傍の大きな状態密度は、酸素に四面体4配位する Cu 原子の局所構造に由来することなどを明らかにした。また、 β -AgGaO₂ の価電子帯の分散が β -CuGaO₂ よりも大きいことを、イオン半径の小さな Ga³⁺ が結晶格子の大きさを規定するために、隣接する Ag 原子間の距離が短くなっていることによって説明した。この理解に基づき、 β -CuGaO₂ の Ga³⁺ の一部を Al³⁺ で置換することで、 β -CuGaO₂ のホールの有効質量を小さくし、移動度を向上する方法を提案した。

第6章では、多元系ウルツ鉱型酸化物により、酸化物半導体のエネルギーバンドギャップは赤外～紫外域の広い波長範囲をカバーすること述べ、それらを各種の素子へと応用する際に必須となるバンドエンジニアリングの方法を議論し、本研究を総括した。

1-5 参考文献

- [1] F. W. Clarke, *The data of geochemistry (Fifth edition) USGS Bulletin No. 770*, (U.S. Government Printing Office, 1924).
- [2] L. J. Berberich and M. E. Bell, *J. Appl. Phys.*, **11**, 681 (1940).
- [3] G. N. Howatt and R. G. Breckenridge, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 237 (1947).
- [4] I. I. Kitaigorodskii and V. A. Blinov, *Glass Ceram.*, **14**, 268 (1957).
- [5] F. Yoshiki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **61**, 566 (1953).
- [6] R. R. Roup, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 499 (1958).
- [7] J. P. Blewett, M. H. Blewett and M. Plotkin, *Rev. Sci. Instrum.*, **24**, 800 (1953).
- [8] C. A. Domenicali, *Phys. Rev. B*, **78**, 458 (1950).
- [9] E. N. Bunting, G. R. Shelton and A. S. Creamer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 114 (1947).
- [10] E. N. Bunting, G. R. Shelton and A. S. Creamer, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **38**, 337 (1947).
- [11] W. Jackson, *Proc. IEE III*, **97**, 285 (1950).
- [12] W. W. Coffeen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 207 (1953).
- [13] W. J. Merz, *J. Appl. Phys.*, **27**, 938 (1956).
- [14] J. F. Scott and CAP De Araujo, *Science*, **246**, 1400 (1989).
- [15] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2153 (2002).
- [16] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature*, **426**, 55 (2003).
- [17] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd and R. Ramesh, *Science*, **303**, 661 (2004).

- [18] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom and C. B. Eom, *Science*, **306**, 1005 (2004).
- [19] C. Dubourdieu, J. Bruley, T. M. Arruda, A. Posadas, J. Jordan-Sweet, M. M. Frank, E. Cartier, D. J. Frank, S. V. Kalinin, A. A. Demkov and V. Narayanan, *Nature Nanotech.*, **8**, 748 (2013).
- [20] G. Rupprecht, *Z. Phys.*, **139**, 504 (1954).
- [21] H. Köstlin, R. Jost and W. Lems, *Phys. Status Solidi A*, **29**, 87 (1975).
- [22] J. C. C. Fan, F. J. Bachner and G. H. Foley, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 773 (1977).
- [23] S. Noguchi and H. Sakata, *J. Phys. D*, **13**, 1129 (1980).
- [24] I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **60**, 123 (1986).
- [25] K. Ishiguro, T. Sasaki, T. Arai and I. Imai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13**, 296 (1958).
- [26] T. Arai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15**, 916 (1960).
- [27] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 299 (1976).
- [28] J. Kane, H. P. Schweizer and W. Kern, *J. Electrochem.*, **123**, 270 (1976).
- [29] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **27**, 287 (1988).
- [30] H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 112123 (2006).
- [31] H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids.*, **352**, 851 (2006).
- [32] J. M. Lee, I. T. Cho, J. H. Lee and H. I. Kwon, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 093504 (2008).
- [33] R. Socolow, C. Andrews, F. Berkhout and V. Thomas, *Industrial Ecology and Global Change*, (Cambridge University Press, UK, 1997).
- [34] J. García-Serna, L. Pérez-Barrigón and M. J. Cocero, *Chem. Eng. Sci.*, **133**, 7 (2007).
- [35] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3270 (1998).
- [36] A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, Y. Yoshida, H. Koinuma, P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong and Y. Segawa, *Mater. Sci. Eng. B*, **54**, 24 (1998).
- [37] M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z. K. Tang, P. Yu, G. K. L. Wong, B. P. Zhang and Y. Segawa, *Mater. Sci. Eng. B*, **56**, 239, (1998).
- [38] A. Mitra and R. K. Thareja, *J. Appl. Phys.*, **89**, 2025 (2001).
- [39] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, *Nature Mater.*, **4**, 42 (2005).
- [40] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu and M. Kawasaki, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **44**, 643 (2005).
- [41] W. Z. Xu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Jiang, J. G. Lu, H. P. He and S. B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 173506 (2006).
- [42] J. H. Lim, C. K. Kang, K. K. Kim, I. K. Park, D. K. Hwang and S. J. Park, *Adv. Mater.*, **18**,

- 2720 (2006).
- [43] X. M. Zhang, M. Y. Lu, Y. Zhang, L. J. Chen and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **21**, 2767 (2009).
- [44] Q. Yang, Y. Liu, C. Pan, J. Chen, X. Wen and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, **13**, 607 (2013).
- [45] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
- [46] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.*, **89**, 5815 (2001).
- [47] G. Fonthal, L. Tirado-Mejía, J. I. Marín-Hurtado, H. Ariza-Calderón and J. G. Mendoza-Alvarez, *J. Phys. Chem. Solid*, **61**, 579 (2000).
- [48] T. Maruyama and T. Kawaguchi, *Thin Solid Films*, **188**, 323 (1990).
- [49] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper and L. M. Schiavone, *Phys. Rev. B*, **7**, 4485 (1973).
- [50] L. L. Kazmerski, F. R. White and G. K. Morgan, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 268 (1976).
- [51] S. A. Mughal, A. J. Payne and B. Ray, *J. Mater. Sci.*, **4**, 895 (1969).
- [52] E. F. Bertaut and P. Blum, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **239**, 429 (1954).
- [53] E.F. Bertaut, A. Delapalme and G. Bassi, *J. Phys. France*, **25**, 545 (1964).
- [54] M. Marezio, *Acta. Cryst.*, **18**, 481 (1965).
- [55] J. F. H. Nicholls, H. Gallanger, B. Henderson, C. Trager-Cowan, P. G. Middleton and L. P. O'Donnell, in *Gallium Nitride and Related Materials*, No. 395 (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Pennsylvania, USA, 1996), p. 535.
- [56] G.A Korteweg, *J. Magn. Reson.*, **42**, 181 (1981).
- [57] Y. Maruyama, H. Irie and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23274 (2006).
- [58] S. Ouyang and J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7757 (2011).
- [59] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang and W. Feng, *Comp. Mat. Sci.*, **92**, 92 (2014).
- [60] S. Ouyang, Z. Li, Z. Ouyang, T. Yu, J. Ye and Z. Zou, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3134 (2008).

第2章 β -AgGaO₂の固溶による ZnO のバンドギャップナローイング

2-1 緒言

化合物半導体のバンドギャップ制御は、半導体が応用可能な光の波長範囲の拡大や、量子井戸構造の作製に必須の技術であり、通常は同じ結晶構造の半導体の固溶（混晶化）により行われる。ウルツ鉱型の GaN ($E_g = 3.39 \text{ eV}^{[1,2]}$) に同じくウルツ鉱型の InN ($E_g = 0.7 \text{ eV}^{[3,4]}$) を固溶させることで青色や緑色および黄色発光が実現されたこと^[5-7]や、太陽電池材料のカルコパイライト型 CuInSe₂ ($E_g = 1.04 \text{ eV}^{[8]}$) に CuGaSe₂ ($E_g = 1.67 \text{ eV}^{[9]}$) を固溶させることで、そのバンドギャップを太陽電池に最適な値に制御されていること^[10-12]、AlN ($E_g = 6.10 \text{ eV}^{[13,14]}$) に GaN ($E_g = 3.39 \text{ eV}$) を固溶した AlGaIn を発光層に用いることで AlGaIn/AlN 量子井戸構造の紫外光 LED が実現されたこと^[15-17]など、化合物半導体のバンドギャップ制御によって達成される機能は枚挙に暇がない。

ウルツ鉱型構造を有し、直接遷移型半導体である ZnO も、そのバンドギャップ (3.37 eV) を制御することで、応用可能な光のエネルギー範囲を広げることは可能である。しかし、ウルツ鉱型の ZnO の場合、同じ構造を有する単純酸化物は BeO ($E_g = 10.6 \text{ eV}^{[18,19]}$) しかない。MBE 法で作製した Be_xZn_{1-x}O 薄膜では、BeO と ZnO は全域でウルツ鉱型の固溶体を生成し、バンドギャップは $3.37 \sim 10.6 \text{ eV}$ で制御できることが報告されている^[19]が、BeO は発癌性が高いため実用には適していない。このため、ZnO のワイドバンドギャップ化は、改善の策として、通常は岩塩型 MgO との固溶により行われている^[20-25]。例えば、パルスレーザー成膜法 (Pulsed Laser Deposition, PLD) で作製した Mg_xZn_{1-x}O 固溶体薄膜では $x \leq 0.33$ の範囲でウルツ鉱型の固溶体を得られ、 $3.37 \sim 3.87 \text{ eV}$ の範囲でバンドギャップが制御されており^[23]、ZnO をベースとした LED における量子井戸の形成に用いられている^[26-32]。

一方、ZnO のナローバンドギャップ化の研究は非常にすくない。ZnO のナローバンドギャップ化については、岩塩型構造の CdO ($E_g = 2.2 \text{ eV}^{[33]}$) との固溶体が報告されており^[34-37]、水熱合成法で作製した Zn_{1-x}Cd_xO は、 $x \leq 0.17$ の範囲でウルツ鉱型の固溶体を得られ、バンドギャップは $3.37 \sim 2.58 \text{ eV}$ の範囲で制御できること^[37]、また PLD 法による成膜では、 $x \leq 0.08$ の範囲で固溶体薄膜を得られ、バンドギャップが $3.37 \sim 2.9 \text{ eV}$ の範囲で制御できることが報告されている^[35]。しかし、カドミウムは有害元素であり、応用に向けた研究は行われていない。また、閃亜鉛鉱型の ZnSe との固溶による ZnO のナローバンドギャップ化も報告されている^[38]が、結晶構造の違いから固溶領域が極めて狭いだけでなく、化学量論組成を達成するためのアニオンの組成制御が極めて難しいという課題がある。このような状況から、ZnO の可視光領域での応用は、半ば諦められた研究課題となっている。

三元系 β -NaFeO₂ 型酸化物と ZnO の固溶体は、ZnO のバンドギャップを制御する新しい方法のひとつである。 β -NaFeO₂ 型構造はウルツ鉱型構造の超構造であるため、幅広い組成領域にて固溶することが期待できる。実際に、 5.6 eV のバンドギャップを持つ β -LiGaO₂ との

固溶により、ZnO のバンドギャップを 4.0 eV まで広げることができる^[39-43]。 β -AgGaO₂ は、 β -LiGaO₂ と同じく β -NaFeO₂ 型構造を有し、バンドギャップが 2.1–2.2 eV^[44,45]の酸化物半導体である。 β -AgGaO₂ は間接遷移型半導体であるため^[44-46]、それ自体を光電変換素子へと応用することはできないが、直接遷移型半導体の ZnO に固溶することで、可視光領域にバンドギャップを有する直接遷移型の酸化物半導体となることが期待できる。

β -AgGaO₂ は酸素雰囲気では、610 °C 以上において金属 Ag と Ga₂O₃ に分解する^[47]ため、ZnO との高温固相反応による固溶体の作製は望めない。そこで、本章では、スパッタリング法を用いた非平衡反応によって(1-x)ZnO-x(AgGaO₂)_{1/2} 固溶体薄膜の作製を試みた。本章の前半では、 β -AgGaO₂ を堆積するための最適なスパッタリング条件を探索した。スパッタガスの組成や圧力、基板温度などを成膜時の実験パラメーターとし、得られた薄膜の結晶相や光学特性、モルフォロジーを研究した。後半では、得られた β -AgGaO₂ 薄膜の作製条件にもとづいて、(1-x)ZnO-x(AgGaO₂)_{1/2} 薄膜を作製し、ウルツ鉱型化合物の生成範囲と、光学的性質を研究した。

2-2 実験方法

2-2-1 実験に使用した試薬

下記の市販の試薬を使用した。

Na₂CO₃ (99.8%、和光純薬工業)、Ga₂O₃ (99.99%、高純度化学)、AgNO₃ (99.9%、和光純薬工業)、KNO₃ (99.9%、和光純薬工業)、ZnO (99.99%、シグマアルドリッチ)、Ag₂O (99%、和光純薬工業)。

2-2-2 β -AgGaO₂ ターゲットの作製

β -AgGaO₂ は Ag₂O と Ga₂O₃ の高温固相反応では合成できないため、前駆体 β -NaGaO₂ の Na⁺ を Ag⁺ヘイオン交換する方法^[48,49,44]により合成した。前駆体 β -NaGaO₂ は次のように合成した。反応中の Na の揮発を考慮し、モル比 Na₂CO₃:Ga₂O₃ = 1.06:1 で秤量した計 10~15 g の試料を、エタノール 15 ml と ϕ 5 mm の安定化ジルコニア製ボールとともに 80 cm³ のナイロン製ポッドにいれ、遊星ボールミルを使用し、回転数 250 rpm で 1 時間混合した。混合後のスラリーは、テフロン製シートを敷いた金属製バットにのせ、150 °C に加熱したホットプレート上でエタノールを蒸発させ乾燥した。得られた粉末を ϕ 17.2 mm のダイスに充填し、100 MPa で 1 分間一軸プレスして圧粉体とした。圧粉体の側面に付着したダイスからのコンタミネーションをエメリー紙 (#1000) で取り除いた。白金箔を敷いたボートに圧粉体を載せ、電気炉にて大気中で 900 °C で 20 時間焼成した。 β -NaGaO₂ は吸湿性が極めて高いため^[50,51]、焼成後は 200 °C に保持して、試料を取り出した後、直ちに真空中にて空冷した。また、作製した β -NaGaO₂ は直ちにイオン交換反応処理に供するか、または真空中で保管後にイオン

交換処理に供した。

イオン交換は次のように行った。モル比 β -NaGaO₂:AgNO₃:KNO₃ = 1:1.2:1 で秤量した AgNO₃ と KNO₃ を乳鉢にて粉碎混合した後、 β -NaGaO₂ とガラス製のバイアルに入れ、振とうして混合した。混合粉をアルミナ製のつぼ（ニッカトー製、SSA-S B2 型）に移し、暗所にて 200 °C で 12 時間保持した後、室温まで自然放冷した。反応後の余剰な AgNO₃ と KNO₃、副生成物の NaNO₃ を超純水で 3 回洗浄し除去し、乾燥時間を短縮するため、3 回目の洗浄後にエタノールで最終洗浄し、室温、真空中で乾燥して β -AgGaO₂ を得た。 β -AgGaO₂ は水中で安定相のデラフォサイト型 α -AgGaO₂ に相転移することが報告されている^[47,52]ため、前述の洗浄操作は 15 分以内を目安とし、出来る限り手早く完了した。

2-2-3 β -AgGaO₂ 薄膜の作製とキャラクタリゼーション

β -AgGaO₂ 薄膜は、RF マグネトロンスパッタ（EIKO 製、2 インチ粉末スパッタ）にて作製した。スパッタリングのターゲットには、 β -AgGaO₂ 粉末を 2 インチのアルミ製ホルダーに広げ、葉包紙の上から指で押し固めたものを用いた。基板は、薄板ガラス切断装置（アステラテック製、ファインガラスカッターII・EG-100II）にて 15 mm×15 mm に切断した ϕ 2 インチ、厚さ 0.33 mm の(0001)-Al₂O₃ 単結晶（京セラ製、TS-11005、両面鏡面研磨）を用いた。切断した基板は、アルカリ性基板洗浄剤（セミコクリーン 56、フルウチ化学製）、超純水、アセトン、エタノールの順にそれぞれ 5 分ずつ超音波洗浄し、圧縮空気を基板表面に垂直に吹き付けて表面のエタノールを除去し、大気中にて 1000 °C で 30 分以上加熱してから使用した。Table 2-1 に示すように、スパッタリングにおけるガスの組成や圧力、基板温度を成膜時の実験パラメーターとし、それらの影響を調べた。

Table 2-1. Sputtering conditions used to deposition of each β -AgGaO₂ thin film.

Sample No.	Substrate temp.	Pressure	Atmosphere; O ₂ /(Ar+O ₂)
Sample A1	Without intentional heating	0.25 Pa	0% (pure Ar)
Sample A2	Without intentional heating	0.25 Pa	10%
Sample A3	Without intentional heating	0.25 Pa	50%
Sample A4	Without intentional heating	0.25 Pa	100% (pure O ₂)
Sample B1	200 °C	0.25 Pa	10%
Sample B2	200 °C	0.25 Pa	15%
Sample B3	200 °C	0.25 Pa	20%
Sample B4	200 °C	0.25 Pa	25%
Sample C	300 °C	0.25 Pa	15%
Sample D	200 °C	0.50 Pa	15%

作製した薄膜中の生成相は、X 線回折装置（リガク製、RINT2500; Cu K α 線）による θ -2 θ 測定で同定した。薄膜の化学組成はエネルギー分散型 X 線分析（Energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDAX 製、CDU-S; JEOL 製 走査型電子顕微鏡(SEM) JSM-5600 に装着）によって決定した。表面のモルフォロジーは SEM（JEOL 製 JSM-5600）にて観察した。

薄膜の透過スペクトルは、分光光度計（日立ハイテック製、U4000）にて近赤外～紫外の領域（180-3300 nm）にて測定した。薄膜の光電流は、ピコアンメーター（Keithley Instruments 製、Model 487 picoammeter）と、直流電源（Advantest 製、TR6143）を用いて二端子法で測定した。イオンコーター（JEOL 製、オートファインコーター JFC-1600）で薄膜表面に Au を堆積し電極とした。Au 電極は膜厚が 200 nm で、幅と電極間距離はそれぞれ 2 mm と 0.5 mm とした。直流 50 V を電極間に印加し、キセノンランプ（分光計器製、SM-30）の単色光の照射下での電流の変化を観測した。

薄膜の膜厚は、光干渉膜厚計（WYKO 製、HD-2000）を用いて、基板との段差高を数ヶ所測定し、その平均値から決定した。測定モードは PSI、対物レンズ (Objective lens) は $\times 5.0$ 、FOV (Field of View)は $\times 0.5$ とした。

2-2-4 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 薄膜の作製とキャラクターゼーション

$(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体薄膜は、(0001)-Al₂O₃ 単結晶基板上に RF マグネトロンスパッタリング装置で成膜した。あらかじめ決定した比率にて混合した ZnO 粉末と β -AgGaO₂ 粉末を 2 インチのアルミ皿に広げて指で押し固めて、ターゲットとして用いた。混合比は $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ の表記において、 $x = 0$ (ZnO), 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1 (β -AgGaO₂)とした。 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 薄膜のスパッタリング条件は、 β -AgGaO₂ 薄膜の堆積条件を踏まえて、Table 2-2 に記載のとおりとした。作製した $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体薄膜中の生成相や光学特性、化学組成、膜厚などは、 β -AgGaO₂ 薄膜（2-2-3 にて前述）と同様の方法で評価した。

また、Ag₂O と Ga₂O₃、ZnO の混合粉末をモル比 Ag₂O:Ga₂O₃:ZnO = 0.04:0.04:0.92 で混合した粉末をターゲットとして、上記と同様の方法でスパッタリングし、薄膜を作製した。

Table 2-2. Sputtering conditions used to deposition of $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ thin film.

Substrate	(0001)-Al ₂ O ₃
Gas flow rate	8 sccm
RF power	50 W
Deposition time	5 h
Substrate temperature	200 °C
Sputtering atmosphere	15%O ₂ -85%Ar
Pressure	0.5 Pa

2-3 実験結果

2-3-1 種々のスパッタリング条件にて作製した β -AgGaO₂ 薄膜の性状

基板を加熱せずに、種々のスパッタ雰囲気にて堆積した薄膜 (Sample A1~A4) の XRD パターンを Figure 2-1 に示す。100% Ar でスパッタリングした薄膜 (Sample A1) の XRD パターン (Figure 2-1(a)) では、金属 Ag の回折線のみが現れ、 β -AgGaO₂ の堆積膜からの回折線は見られなかった。

10% O₂ 雰囲気で堆積した薄膜 (Sample A2, Figure 2-1(b)) は、 β -AgGaO₂ の(002)回折線のみが現れた。このことは、この薄膜が(002)配向した β -AgGaO₂ で構成されていること示している。(0001)-Al₂O₃ 単結晶基板上に堆積したウルツ鉱型 ZnO は、(0001)-Al₂O₃ と ZnO の間で大きな格子不整合(18%)がある^[53]に関わらず、(001)配向することがよく知られている^[54-56]。 β -AgGaO₂ と(0001)-Al₂O₃ との格子不整合は大きい(23.7%)ものの、 β -AgGaO₂ はウルツ鉱型派生構造であるため、ZnO と同様に(001)配向したと推察される。50% O₂ と 100% O₂ で作製した薄膜 (Sample A3, A4; Figure 2-1(a), (b)) は、それぞれ β -AgGaO₂ の(002)と(121)の回

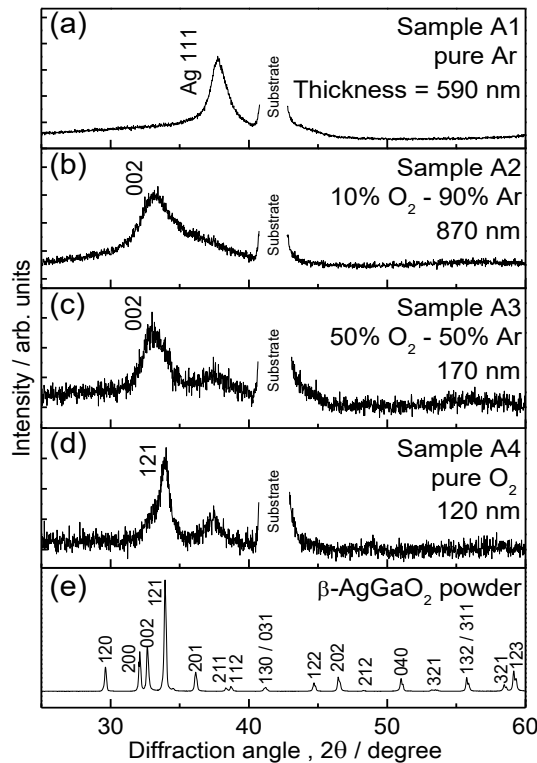


Figure 2-1. XRD patterns of films deposited under various sputtering atmosphere at 0.25 Pa. Substrates were not intentionally heated during deposition. (a) Sample A1 with pure Ar, (b) Sample A2 with 10% O₂, (c) Sample A3 with 50% O₂, (d) Sample A4 with pure O₂ and (e) β -AgGaO₂ powder. The peak exists at $2\theta = 40.5 - 43.5^\circ$ is related to the substrate Al₂O₃.

折線に加えて、 $20\sim 37^\circ$ に β -AgGaO₂では同定できない弱くブロードなピークが現れた。この回折線が金属 Ag への還元であるならば、薄膜の透過率が低下するはずであるが、膜の光透過性は良好であり、金属 Ag の析出によるものではない。このピークがどのような相に由来するかは明らかとなっていない。

上記の結果を踏まえると、薄膜の堆積速度の観点からは、10% O₂ 雰囲気における堆積 (Sample A2) が 3.0 nm/min であり最も速かった。これは、薄膜の堆積速度はスパッタ雰囲気の酸素濃度の増加とともに遅くなるためである。10% O₂ 雰囲気のスパッタ雰囲気で作製した薄膜 (Sample A2) は、XRD から β -AgGaO₂ 単相であることが示され、また堆積速度も比較的速いことから、基板を加熱しない条件下 (Sample A1–A4) の中では、最適であると結論づけた。

基板加熱なしで作製した薄膜 (Sample A2; Figure 2-1) は、XRD ピークが極めてブロードだった。これは、薄膜の結晶性の低さに起因しているので、 β -AgGaO₂ 薄膜の結晶性を向上させることを狙って、基板を加熱した上で成膜した。酸化物の成膜では、数百 °C 以上に基板を加熱して成膜することが一般的である。しかし、 β -AgGaO₂ は 600 °C 以上で Ag と Ga₂O₃ に分解してしまうため、 β -AgGaO₂ の分解を抑制するために、200 °C と 300 °C での成膜を試みた。

200 °C において種々のスパッタ雰囲気で作製した薄膜の XRD パターンを Figure 2-2 に示す。10% O₂ で堆積した薄膜 (Sample B1, Figure 2-2(a)) では、 β -AgGaO₂ に加えて金属 Ag が生成した。O₂ 濃度が 15%以上の雰囲気では堆積した薄膜 (Sample B2-B4; Figures 2-2(a)-(d)) では、金属 Ag の生成は見られず、(001)配向した β -AgGaO₂ 薄膜が得られた。観測された(002)の回折線は、基板加熱をせず堆積した薄膜のそれよりも明らかにシャープであり、基板加熱によって期待通り β -AgGaO₂ 相の結晶性が向上した。得られた薄膜中の Ag と Ga の比 ($N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ga}}$) は、O₂ が 15%から 20%雰囲気で堆積した薄膜 (Sample B2, B3; Figure 2-2(b)-(c)) で、おおよそ 1 となった。O₂ 25%雰囲気で堆積した薄膜 (Sample B4; Figure 2-2(d)) では、化学量論組成から外れ、Ga リッチだった。Ga リッチ組成の薄膜においても、Ga₂O₃ の回折線が観測できなかったことから、過剰な Ga₂O₃ はアモルファスを形成していると推察される^[57,58]。

さらに高い結晶性を有する β -AgGaO₂ 薄膜を得るために、基板温度を 300 °C として堆積した。Figure 2-3(a), (b)は、基板温度 300 °C で堆積した薄膜 (Sample C) の XRD パターンと SEM 像を示す。得られた β -AgGaO₂ 薄膜の(002)回折線は、200 °C での堆積のそれよりもわずかにシャープになっていたものの、 $35-40^\circ$ に β -AgGaO₂では同定できないブロードな回折が現れた。薄膜表面のモルフォロジーは極めて不均一であり、その組成も、例えば point A では $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ga}} = 1.85$ で point B は $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ga}} = 0.62$ であるなど場所によって大きく変化した。このことは、300 °C での成膜では、組成が均一な薄膜が得られないことを示している。これらの検討から、 β -AgGaO₂ の成膜には基板温度 200 °C が最適であると判断した。

β -AgGaO₂ 薄膜の透過スペクトルを Figure 2-4 に示す。基板温度 200 °C、15% O₂ 雰囲気で堆積した薄膜 (Sample B2) の透過率は、基板加熱なし、10% O₂ 雰囲気で堆積した薄膜 (Sample

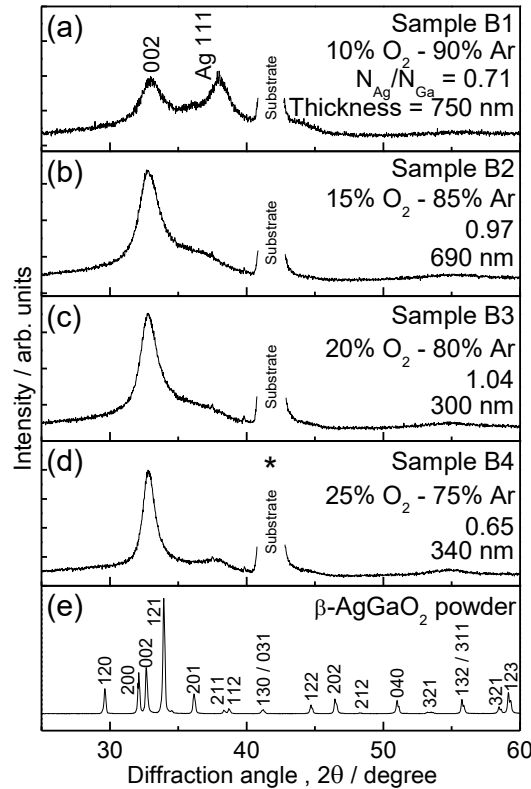


Figure 2-2. XRD patterns of films deposited at 200 °C under various sputtering atmospheres at a pressure of 0.25 Pa. (a) Sample B1 with 10% O₂, (b) Sample B2 with 15% O₂, (c) Sample B3 with 20% O₂, (d) Sample B4 with 25% O₂ and (e) β -AgGaO₂ powder. $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ga}}$ is the atomic ratio of silver to gallium in the films determined by EDX analysis.

A2) のそれよりも低かった。このことは、200 °C で堆積した β -AgGaO₂ 薄膜中に存在するカラーセンターとなる欠陥の濃度が、基板加熱なしのそれよりも高いことを示している。 β -AgGaO₂ 中の Ag⁺ は高温では金属 Ag に還元されやすいことから、欠陥種は酸素空孔に関連したものだと推察される。

Figure 2-5(a)に、基板温度 200 °C で 0.5 Pa の圧力で堆積した β -AgGaO₂ 薄膜 (Sample D) の XRD パターンを示す。この薄膜も (001) 配向しており、また (002) 回折線は 0.25 Pa で成膜した薄膜 (Sample B2, Figure 2-2(b)) と比較してわずかにシャープだった。薄膜の組成 $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ga}}$ は 1.15 であり、おおよそ化学量論組成だった。Figure 2-5(b) に示すように、その表面モルフォロジーは均一であった。Figure 2-4 に示すように、 β -AgGaO₂ 薄膜の透過率は、スパッタ圧力の上昇にともなって向上した。これらの結果をふまえて、 β -AgGaO₂ 薄膜の作製に最適な条件は、スパッタ雰囲気は 15% O₂、圧力 0.5 Pa、基板温度は 200 °C であると決定した。

β -AgGaO₂ 薄膜のバンドギャップを決定した。Figure 2-4 に示すように、 β -AgGaO₂ 薄膜中に存在する欠陥による光吸収が、バンド間遷移による吸収端の長波長側に現れ、Tauc's プロ

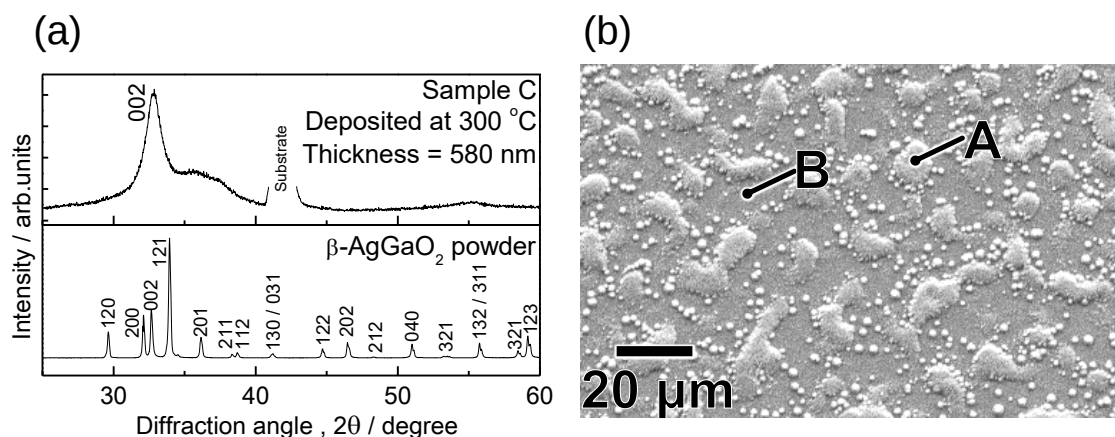


Figure 2-3. (a) XRD pattern and (b) SEM image of the film deposited at 300 °C under 15% O₂ atmosphere at 0.25 Pa (Sample C). The atomic ratio of $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ga}}$ determined by EDX analysis was 1.85 for point A and 0.62 for point B.

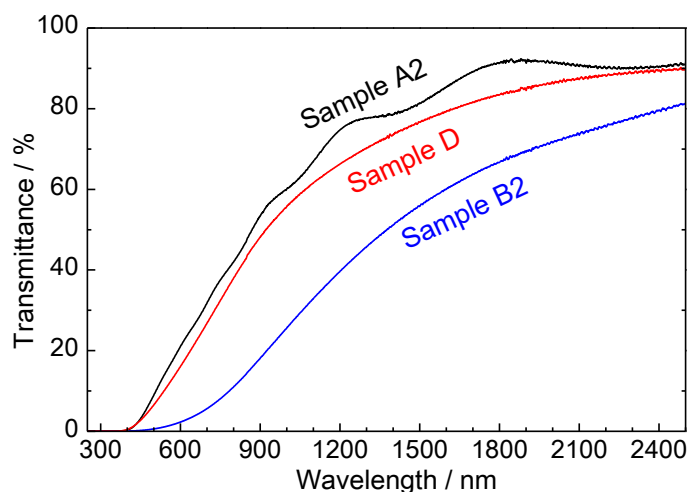


Figure 2-4. Optical transmission spectra of β -AgGaO₂ films deposited under various conditions; Sample A2 (10% O₂ atmosphere at a pressure of 0.25 Pa without intentional substrate heating), Sample B2 (at 200 °C under 15% O₂ atmosphere at 0.25 Pa) and Sample D (at 200 °C under 15% O₂ atmosphere at 0.5 Pa).

ットによる決定されるバンドギャップの精度を著しく低下させている (2.0 ± 0.4 eV)。より高い精度でバンドギャップを決定するため、光電流スペクトルを測定した。

Figure 2-6 に示すように、 2.2 ± 0.05 eV において急激な電流の増大が明瞭に観察され、光学バンドギャップは 2.2 eV であると決定した。この値は、バルクの β -AgGaO₂ の光学ギャップの報告値 ($2.1^{[44]} - 2.2$ eV^[45]) と良く一致する。

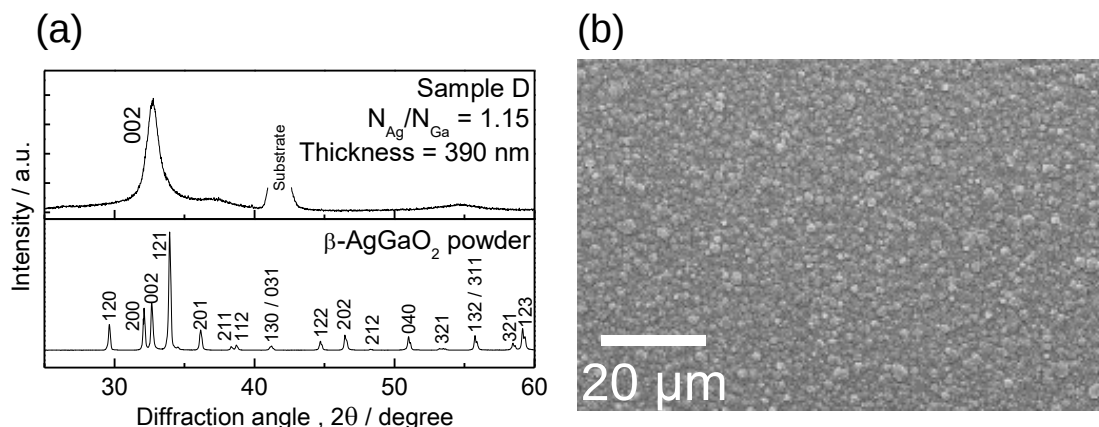


Figure 2-5. (a) XRD pattern and (b) SEM image of the film deposited at 200 °C under 15% O₂ atmosphere at 0.5 Pa (Sample D).

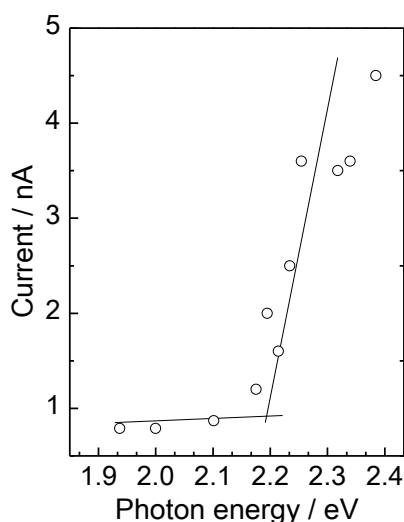


Figure 2-6. Photocurrent spectrum of the β -AgGaO₂ film deposited at 200 °C under 15% O₂ atmosphere at 0.5 Pa (Sample D).

2-3-2 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 薄膜の化学組成と生成相

Table 2-3 に、ZnO と β -AgGaO₂ を種々の比率で混合したターゲットから作製した薄膜の化学組成を示す。 $x = 0.0625$ と $0.5 \leq x \leq 0.75$ のターゲットを用いて堆積した薄膜では、 N_{Ag}/N_{Ga} が大きく 1 から逸脱したもの、 $0.125 \leq x \leq 0.375$ と、 $0.875 < x$ においては Ag と Ga の濃度はおおよそ一致し、得られた薄膜を ZnO と β -AgGaO₂ の固溶体として記述して良さそうである。これを踏まえ、以降は、得られた薄膜を Table 2-3 に示すように、 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ の組成式における x で示すこととする。

Table 2-3. Chemical composition of alloy films fabricated using targets with various β -AgGaO₂ concentrations. Composition parameter x donates alloying level in $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$.

Target composition, x	Film composition	
	Atomic ratio $N_{\text{Ag}}:N_{\text{Ga}}:N_{\text{Zn}}$	Nominal composition, x
0	0:0:1	0
0.0625	6:2:92	0.08
0.125	10:7:83	0.17
0.1875	15:13:72	0.28
0.25	16:17:67	0.33
0.3125	22:20:58	0.42
0.375	26:22:52	0.48
0.5	22:34:44	0.56
0.625	31:39:30	0.70
0.75	35:41:24	0.76
0.875	41:45:14	0.86
1.0	53:47:0	1.0

Figure 2-7 に、得られた薄膜の XRD パターンを示す。 2θ が 28° から 38° の低角度側では、ZnO 薄膜の(002)回折線の強度が他の回折線よりも極めて強く、このスパッタ条件下では強く(001)配向した ZnO 薄膜が得られることを示している。 β -AgGaO₂の濃度が増加するにつれて、(001)配向は弱くなり、(002)回折線がブロードになった。また、 $x \leq 0.33$ の領域においてはすべての回折線が六方晶系ウルツ鉱型構造で指数付けができ、 β -AgGaO₂濃度の増加に伴う(002)回折線の低角度側へのシフトが明瞭に観察された。これらの結果は、 $x \leq 0.33$ において β -AgGaO₂ が ZnO 中に固溶した薄膜が得られたことを示している。 $x = 0.42$ と 0.48 の薄膜については、(002)回折線が二本に分裂した。その高角度側のピーク位置は、 $x = 0.33$ の(002)回折線のそれとおおよそ一致し、また低角度側のピーク位置は $x = 0.56$ の(002)回折線のそれとおおよそ一致した。このことは、 $x = 0.42$ と 0.48 の薄膜が少なくとも 2 つ以上の相の混合物であることを示している。また、Figure 2-7(b)に示すように、 $x = 0.56, 0.70, 0.76, 0.86$ の薄膜の XRD パターンでは、 $2\theta = 36^\circ$ にウルツ鉱型およびその関連構造では指数付けができない回折線が現れた。よって、 $0.35 < x < 0.875$ は ZnO と β -AgGaO₂ が固溶しない組成領域である。 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 薄膜は(002)配向ではあるものの、 $2\theta = 55^\circ$ において (Figure 2-8)、弱いながらも明瞭な(110)回折線が見られた。(110)回折線の位置は薄膜の組成に依存せずほぼ一定であり、 β -AgGaO₂ の固溶による ZnO の格子定数変化には異方性があることを示している。

Figure 2-9に、ウルツ鉱型 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ の格子定数と格子体積の組成依存性を示す。格子定数 a_0 と c_0 は、それぞれ(110)および(200)の回折線から求めた。格子定数 a_0 は組成によら

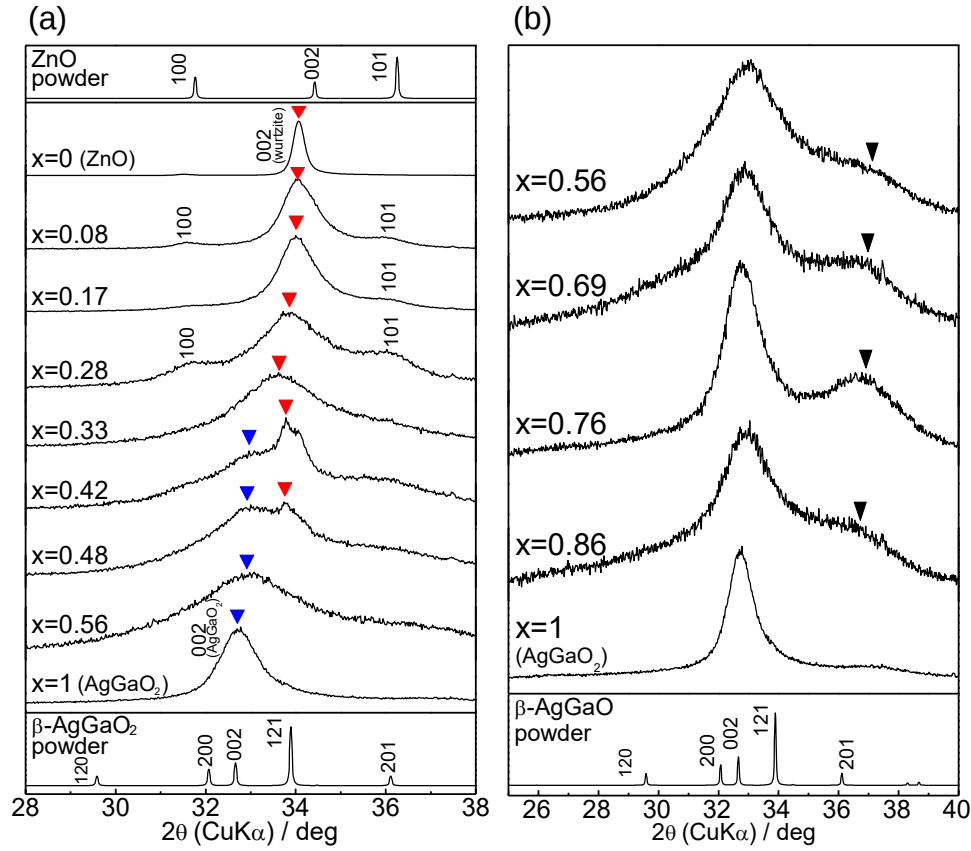


Figure 2-7. (a) XRD patterns of $(1-x)\text{ZnO} \cdot x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ thin films in the 2θ between 28° and 38° . The composition levels x of the respective films were determined from EDX analysis. The red triangles indicate the diffraction attributed to the ZnO-AgGaO₂ alloys, and the blue indicate the diffraction from the β -AgGaO₂ or unidentified β -AgGaO₂ rich phase. (b) XRD patterns in the immiscible region. Closed triangles indicate diffractions from an unidentified phase.

ず一定であったが、 c_0 は $x \leq 0.33$ の組成で増加し、 $x > 0.33$ では一定となった。このことは、ウルツ鉱型の固溶体の生成範囲が $x \leq 0.33$ であるというXRDパターンから得た結論を支持している。Ag⁺とGa³⁺のイオン半径の平均はそれぞれ 1,000 pmと470 pmであり^[59]、その平均 (735 pm) は、Zn²⁺のイオン半径 (600pm) よりも大きい。Figure 2-9に示した β -AgGaO₂の固溶による格子定数 c_0 および格子体積の増加は、Zn²⁺がそれより大きなイオン (Ag⁺とGa³⁺) によって置換されたという機構で十分理解できる。

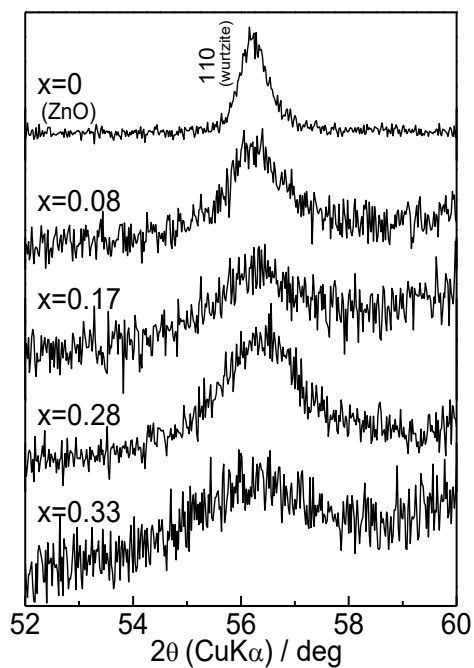


Figure 2-8. XRD patterns of $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ thin films in the 2θ between 52° and 60° around (110) diffraction.

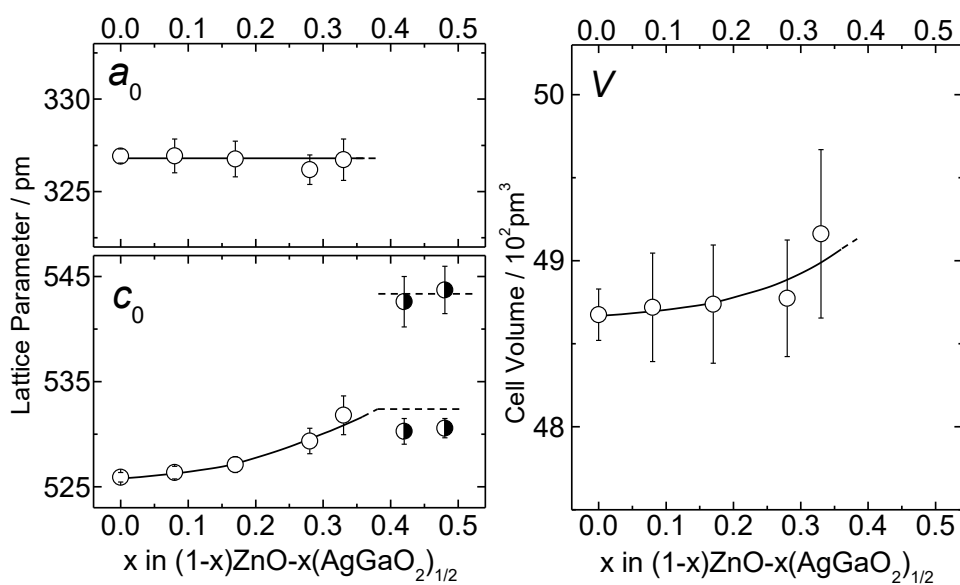


Figure 2-9. Variation of lattice parameters a_0 and c_0 , and lattice volumes with composition level x for the $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ alloy system.

2-3-3 β -AgGaO₂ の固溶による ZnO のバンドギャップ変化

Figure 2-10 に、 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体薄膜の、紫外～近赤外における透過スペクトルを示す。Table 2-3 に示した化学組成に基づく、単相のウルツ鉱型構造を持つ固溶体薄膜 ($x < 0.33$) は、化学量論組成である $N_{\text{Ag}}:N_{\text{Ga}}:N_{\text{Zn}} = y:y:(1-y)$ からわずかにずれている。この化学量論組成からのずれによって形成された欠陥の光吸収は、350~450 nm に見られる β -AgGaO₂ 薄膜および $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体薄膜の基礎吸収端と重なっており、精度の高いバンドギャップを決定するには至らなかった。したがって、 β -AgGaO₂ と同様に、光電流スペクトルによるバンドギャップの決定を試みた。

Figure 2-11 に、 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体薄膜の光電流スペクトルを示す。いずれの組成においても、急峻な立ち上がりが観察され、ベースラインとの交点から光学バンドギャップを決定することができた。Figure 2-12 に、 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体薄膜の AgGaO₂ 固溶量 x に対する光学バンドギャップの変化を、 $(1-x)\text{ZnO}-x\text{CdO}$ についての報告値^[37]と共に示す。 β -AgGaO₂ 濃度が増えるとバンドギャップは減少し、 $x = 0.33$ において 2.55 eV（緑がかった青色の光に対応するエネルギー）まで到達した。ZnO-AgGaO₂ 系の固溶領域は ZnO-CdO 系のそれよりも広がったが、到達できる最小のバンドギャップは ZnO-CdO 系のそれ(2.58 eV)とおおよそ同じであった。バンドギャップ変化のボーイング(加成性からのずれ)は、ZnO-CdO 系のそれよりも小さく、これは ZnO と β -AgGaO₂ の結晶構造の類似性に起因すると推察される。

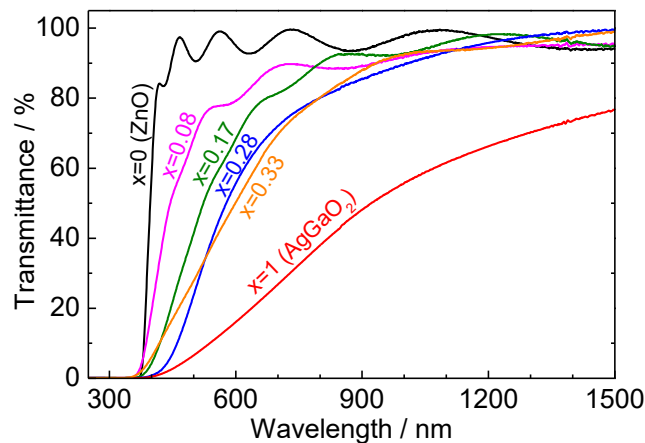


Figure 2-10. Optical transmission spectra of $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ films.

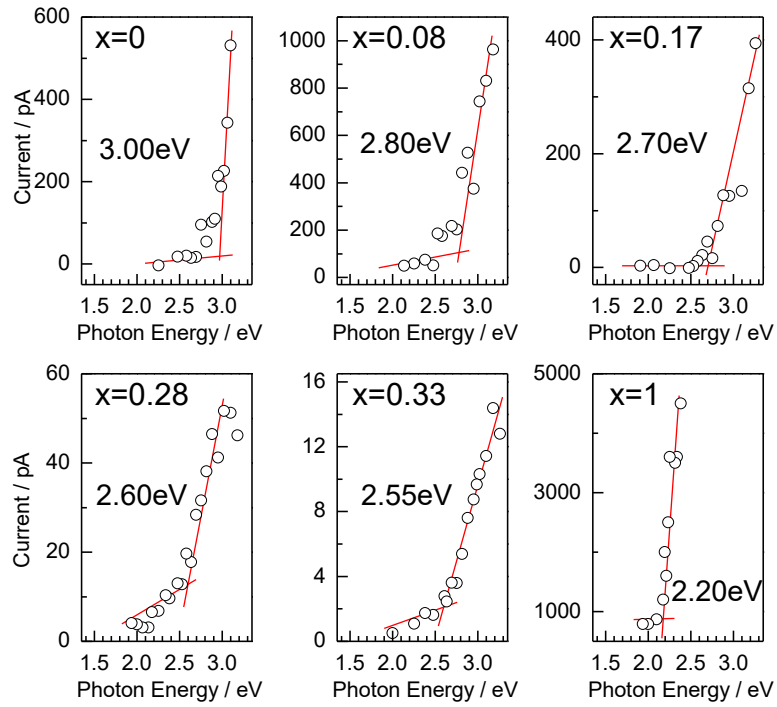


Figure 2-11. Photocurrent spectra of $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ alloy films.

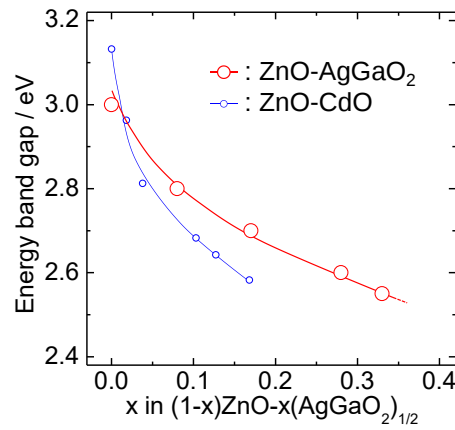


Figure 2-12. Variation of the optical band gap of the $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ alloys as a function of alloying level x (red open-circles). The blue open-circles indicate the optical band gap of the $(1-x)\text{ZnO}-x\text{CdO}$ in Ref. 37 for comparison.

Figure 2-13 に、格子定数 c_0 とバンドギャップの変化の関係を示す。バンドギャップは $x = 0$ の $c_0 = 525.9 \text{ pm}$ から $x = 0.17$ の $c_0 = 527.1 \text{ pm}$ まで急激に減少し、 $x = 0.17$ の $c_0 = 527.1 \text{ pm}$ から $x = 0.33$ の $c_0 = 531.8 \text{ pm}$ までゆるやかに減少した。 β -AgGaO₂ の ZnO への固溶の初期に

おけるバンドギャップの急激な減少は、価電子帯の状態近傍への Ag 4d 軌道の寄与が主な原因であると推察される。ZnO の価電子帯は主に O 2p 軌道が構成しているため、O 2p に比べて原子軌道エネルギーの高い Ag 4d 軌道がわずかでも寄与すれば、価電子帯の電子状態は強く変調され、おそらく価電子帯トップのエネルギーは急激に上昇する。そのため、固溶の初期においては、ZnO と β -AgGaO₂ の結晶構造の類似性によって格子定数の変化が比較的小さいが、バンドギャップは大きく減少したと推察される。

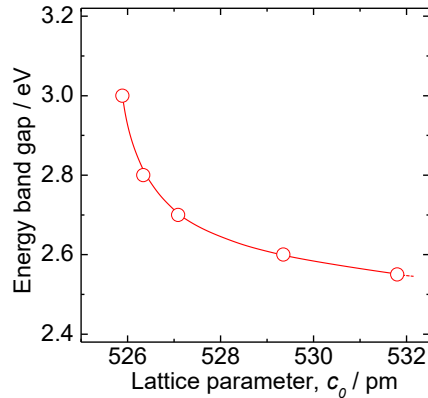


Figure 2-13. Variation of the optical band gap of the $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ alloys as a function of lattice parameter c_0 .

2-4 考察

2-4-1 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ の固溶領域

ZnO と β -AgGaO₂ の結晶構造の類似性から期待されていた通り、 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 系の固溶領域は $x < 0.35$ であり、 $(1-x)\text{ZnO}-x\text{CdO}$ 系の固溶領域 $x \leq 0.17$ ^[37] よりも広がった。しかし、 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{LiGaO}_2)_{1/2}$ のそれ ($x \leq 0.5$ ^[39-43]) よりもわずかに狭かった。これには次の 2 つが原因となっていると考察した。第一は、擬ウルツ鉱型構造とした際の β -AgGaO₂ と ZnO の間の格子不整合が、 a_0 軸と c_0 軸でそれぞれ 4.6% と 5.2% であり、ZnO と β -LiGaO₂ の格子不整合 (a_0 軸で 3.0%、 c_0 軸で 3.8%) よりも大きいことである。第二に、 β -LiGaO₂ では Li^+ のイオン半径 (590 pm^[59]) と Ga^{3+} のイオン半径 (470 pm) が近いために、ウルツ鉱型 ZnO からの結晶構造のひずみが小さいが、 β -AgGaO₂ では Ag^+ のイオン半径 (1,000 pm) は Ga のそれ (470 pm) よりも大きいために、ウルツ鉱型からのひずみが大きい。このことは、Figure 2-14 に示すように、 β -LiGaO₂ ではカチオンを中心とした四面体の連結がスムーズで、ZnO に近い構造をしているが、 β -AgGaO₂ ではその連結が ZnO から大きくひずんでいることからわかる。これらの因子によって、 β -AgGaO₂ と ZnO の固溶性が β -LiGaO₂ と ZnO のそれより低下し、ZnO-AgGaO₂ 系でのウルツ鉱型相の生成域を狭めたと推察する。

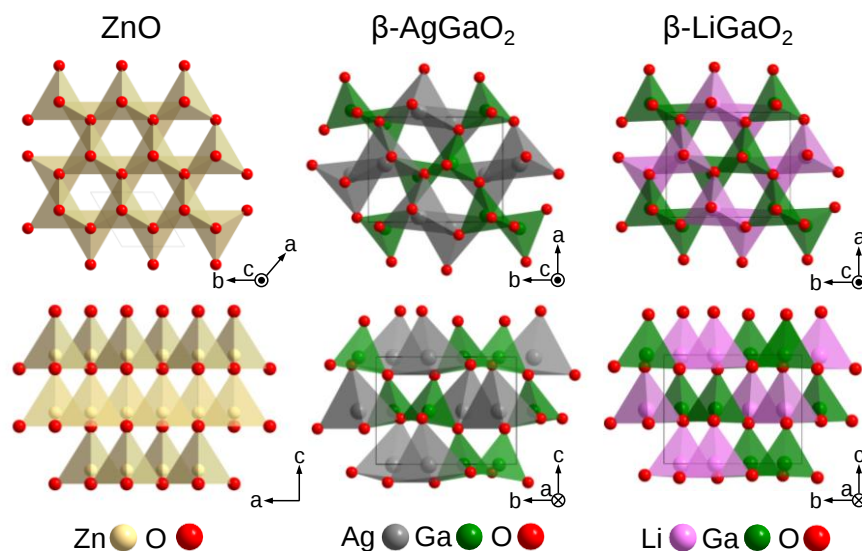


Figure 2-14. Schematic illustrations of the crystal structures of wurtzite ZnO and β -LiGaO₂, β -AgGaO₂. These structural data were cited from Ref. 60-62.

2-4-2 Ag₂O と Ga₂O₃ をターゲットとしたスパッタリング

β -AgGaO₂ の多形であるデラフォサイト型 α -AgGaO₂ については、 α -AgGaO₂ をターゲットとした PLD による薄膜の作製が報告されている^[52,63]。PLD による成膜は、成膜中に RHEED 振動が観察できることからわかるように、原子レベルで進行する。そのため、 β -AgGaO₂ 相よりも熱力学的に安定な α -AgGaO₂ 相が堆積したことは、合理的な結果といえる。本研究では、 β -AgGaO₂ をターゲットとしてスパッタリングすることで、 α -AgGaO₂ 相ではなく β -AgGaO₂ 相の薄膜を得ることができた。熱力学的に準安定な β -AgGaO₂ がスパッタリング法によって堆積できたのは、ターゲットの β -AgGaO₂ が原子レベルにバラバラになった粒子としてスパッタリングされたのではなく、数分子サイズの β -AgGaO₂ クラスターとしてスパッタリングされたからだと考察される。

以上のことに基くと、Ag₂O と Ga₂O₃ をターゲットとして用いた反応性スパッタでは β -AgGaO₂ は得られないと推測される。ただし、 β -AgGaO₂ の濃度が薄い $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶薄膜を作製する際には、固溶体中の Ag と Ga 原子は、ZnO へ共ドーピングされた Ag と Ga と見ることができ、ZnO と Ag₂O および Ga₂O₃ の混合粉末をターゲットとしたスパッタリングにおいても、ウルツ鉱型相が得られる可能性がある。ZnO-Ag₂O-Ga₂O₃ 混合粉末を用いて成膜した薄膜の XRD パターンと光透過スペクトルを Figure 2-15(a), (b) に示す。ターゲットは、0.85ZnO-0.075AgO_{1/2}-0.075GaO_{3/2} の組成比で混合した粉末（化学式 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ においては、 $x = 0.15$ に対応する）を用いた。これらは、ZnO と β -AgGaO₂ の混合粉末をターゲットとして作製した $x = 0.08$ の薄膜の XRD パターンおよび光透過スペクトルとおおよそ一致した。これらの結果は、少なくとも β -AgGaO₂ の濃度が低い領域においては、 β -AgGaO₂ と ZnO の混合粉末をターゲットとして用いるのは必須ではなく、Ag₂O-Ga₂O₃-ZnO の混合粉

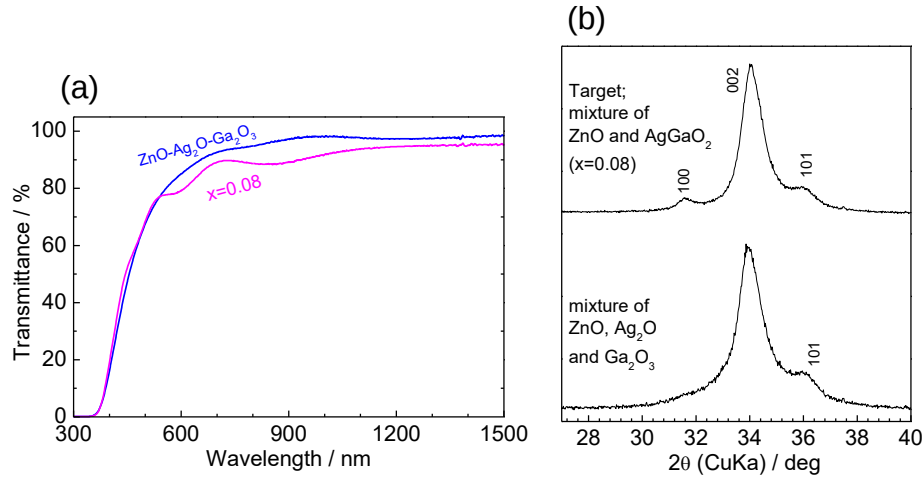


Figure 2-15. (a) Optical transmission spectra and (b) XRD patterns of films fabricated using ZnO-AgGaO₂ and ZnO-Ag₂O-Ga₂O₃ target.

末をターゲットとして用いても、 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体薄膜を作製できることを示している。

2-5 結言

本章では、 β -AgGaO₂ の固溶により ZnO のバンドギャップを可視光まで制御することを目的として、結晶性の良好な β -AgGaO₂ 薄膜を作製できる条件の探索と、それを踏まえた $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体薄膜の作製を行った。

結晶性の良好な β -AgGaO₂ 薄膜が作製できる条件を、スパッタガスの組成や圧力、基板温度などを成膜時の実験パラメーターとして探索した。基板を加熱せずに、スパッタガスの組成を変えてスパッタリングした場合、10% O₂ および 50% O₂ 雰囲気において、(001)配向した単相の β -AgGaO₂ 薄膜が得られた。また、基板を加熱して堆積すると β -AgGaO₂ 相の結晶性が向上したが、基板温度 300 °C で堆積した薄膜は相分離の傾向がみられたため、 β -AgGaO₂ は基板温度 200 °C で作製するのが最適であると結論付けた。また、スパッタガスの圧力を 0.25 Pa から 0.5 Pa に変更すると、透過率が上昇したため、透過率の低下は酸素欠陥に由来していると示唆される。15% O₂ 雰囲気、200 °C に加熱した基板上に堆積した β -AgGaO₂ は、ほぼ化学量論組成で均一な表面モルフォロジーを有していた。得られた β -AgGaO₂ 薄膜のバンドギャップは光電流スペクトルから 2.2 eV と決定され、バルクのバンドギャップと良く一致した。 β -AgGaO₂ 薄膜を作製するのに最適な堆積条件を用いて、 β -AgGaO₂ と ZnO の混合粉末をターゲットとしてスパッタリングすると、ターゲット組成における β -AgGaO₂ 濃度 (x) が $x = 0.0625$ と $0.5 \leq x \leq 0.75$ の場合のみ薄膜の組成 $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ga}}$ が 1 から逸脱したが、 $0.125 \leq x \leq 0.375$ と $0.875 \leq x$ においては、 $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Ga}}$ がおよそ 1 の組成の薄膜が得られた。 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ の XRD パターンは $x \leq 0.33$ の領域でウルツ鉱型と一

致した。また、格子定数 c_0 は $x < 0.35$ の領域で β -AgGaO₂ の濃度が高くなるにつれて連続的に膨張した。以上から、 $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ の固溶領域は $x < 0.35$ であると結論付けた。ZnO のバンドギャップは、 β -AgGaO₂ の濃度が高くなるにつれて連続的に減少し、 $x = 0.33$ において 2.55 eV (緑青色の光に対応するエネルギー) まで到達し、ZnO-CdO 系と同程度までナローギャップ化することができた。ZnO-AgGaO₂ 系は、CdO-ZnO 系におけるカドミウムのような有害元素を含まないため、ZnO をベースとした可視光で応用可能な酸化物半導体の発展に貢献することが期待できる。

2-6 参考文献

- [1] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 327 (1969).
- [2] S. Strite and H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1237 (1992).
- [3] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, Y. Saito and Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3967 (2002).
- [4] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima and E. Kurimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1246 (2002).
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 797 (1995).
- [6] C. Wetzel, T. Salagaj, T. Detchprohm, P. Li and J. S. Nelson, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 866 (2004).
- [7] M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 659 (2006).
- [8] P. Migliorato, J. L. Shay, H. M. Kasper and Sigurd Wagner, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1777 (1975).
- [9] H. Neumann, W. Hörig, E. Reccius, W. Möller and G. Kühn, *Solid State Commun.*, **27**, 449 (1978).
- [10] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl and F. Karg, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3431 (1996).
- [11] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon and R. Noufi, *Prog. Photovoltaics*, **7**, 311 (1999).
- [12] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, *Prog. Photovoltaics*, **19**, 894 (2011).
- [13] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg and S. L. Gilbert, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 292 (1973).
- [14] Q. Guo and A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 2453 (1994).
- [15] Y. Kuga, T. Shirai, M. Haruyama, H. Kawanishi and Y. Suematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 4085, (1995).
- [16] J. Han, M. H. Crawford, R. J. Shul, J. J. Figureiel, M. Banas, L. Zhang, Y. K. Song, H. Zhou and A. V. Nurmikko, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1688 (1998).
- [17] H. Hirayama, N. Noguchi and N. Kamata, *Appl. Phys. Express*, **3**, 032102 (2010).

- [18] D.M. Roessler, W.C. Walker and E. Loh, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 157 (1969).
- [19] Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. A. Lubguban, A. B. Corman, H. W. White, J. H. Leem, M. S. Han, Y. S. Park, C. J. Youn and W. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 052103 (2006).
- [20] H. Tampo, H. Shibata, K. Maejima, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, S. Niki, T. Tainaka, Y. Chiba and H. Kanie, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 261907 (2007).
- [21] C. H. Choi and S. H. Kim, *J. Cryst. Growth*, **283**, 170 (2005).
- [22] J. Zhang, F. Pan, W. Hao and T. Wang, *Mater. Sci. Eng. B*, **93**, 129, (2006).
- [23] Y. I. Kim, K. Page and R. Seshadri, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 101904, (2007).
- [24] B. Wang, M. J. Callahan and L. O. Bouthillette, *Cryst. Growth Des.*, **6**, 1256 (2006).
- [25] H. Che, J. Huso, J. L. Morrison, D. Thapa, M. Huso, W. J. Yeh, M. C. Tarun, M. D. McCluskey and L. Bergman, *J. Nanomater.*, **2012**, 7, (2012).
- [26] T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss and A. Waag, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5359 (2004).
- [27] W. I. Park, G. C. Yi, M. Kim and S. J. Pennycook, *Adv. Mater.*, **15**, 526 (2003).
- [28] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schäfer, Yu. G. Sadofyev and F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 091903 (2005).
- [29] J. M. Chauveau, M. Laügt, P. Venneguès, M. Teisseire, B. Lo, C. Deparis, C. Morhain and B. Vinter, *Semicond. Sci. Tech.*, **23**, 035005 (2008).
- [30] A. Bakin, A. El-Shaer, A. C. Mofor, M. Al-Suleiman, E. Schlenker and A. Waag, *Phys. Status Solidi C*, **4**, 158 (2007).
- [31] C. Morhain, X. Tang, M. Teisseire-Doninelli, B. Lo, M. Laügt, J.-M. Chauveau, B. Vinter, O. Tottereau, P. Vennéguès, C. Deparis and G. Neu, *Superlattice. Microst.*, **38**, 445 (2005).
- [32] H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura and H. Koinuma, *J. Appl. Phys.*, **91**, 1993 (2002).
- [33] S. K. V. Farahani, V. Muñoz-Sanjosé, J. Zúñiga-Pérez, C. F. McConville and T. D. Veal, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 022102 (2013).
- [34] S. Shigemori, A. Nakamura, J. Ishihara, T. Aoki and J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1088 (2004).
- [35] Misra, P. K. Sahoo, P. Tripathi, V. N. Kulkarni, R. V. Nandedkar and L. M. Kukreja, *Appl. Phys. A*, **78**, 37 (2004).
- [36] X. J. Wang, I. A. Buyanova, W. M. Chen, M. Izadifard, S. Rawal, D. P. Norton, S. J. Pearton, A. Osinsky, J. W. Dong and A. Dabiran, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 151909 (2006).
- [37] S. Anandan, N. Ohashi and M. Miyauchi, *Appl. Catal. B*, **100**, 502 (2010).
- [38] M. A. Mayer, D. T. Speaks, K. M. Yu, S. S. Mao, E. E. Haller and Wladek Walukiewicz, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 022104 (2010).
- [39] T. Omata, K. Tanaka, A. Tazuke, K. Nose and S. Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Appl. Phys.*, **103**, 083706 (2008).

- [40] T. Omata, M. Kita, K. Nose, K. Tachibana and S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 031102 (2011).
- [41] T. Omata, K. Tanaka and S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 061102 (2011).
- [42] T. Omata, M. Kita, K. Tachibana and S. Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Solid State Chem.*, **188**, 92 (2012).
- [43] Q. F. Li and J. L. Kuo, *J. Appl. Phys.*, **114**, 063715 (2013).
- [44] Y. Maruyama, H. Irie and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23274 (2006).
- [45] S. Ouyang and J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7757 (2011).
- [46] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang and W. Feng, *Comp. Mat. Sci.*, **92**, 92 (2014).
- [47] S. Ouyang, D. Chen, D. Wang, Z. Li, J. Ye and Z. Zou, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 2921 (2010).
- [48] G. A. Korteweg, *J. Magn. Reson.*, **42**, 181 (1981).
- [49] S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z. Zou and J. Ye, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1560 (2009).
- [50] K. Wang, Z. Kou, H. Ma, Y. Wang, S. Wang, C. Xu, J. Guan and D. He, *Solid State Commun.*, **152**, 540, (2012).
- [51] H. Sobotta, H. Neumann, B. Schumann, G. Kühn and V. Riede, *Cryst. Res. Technol.*, **26**, 753 (1991).
- [52] K. A. Vanaja, R. S. Ajimsha, A. S. Asha, and M. K. Jayaraj, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 212103 (2006)
- [53] Y. Chen, S. Hong, H. Ko, V. Kirshner, H. Wenissh, T. Yao, K. Inaba and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **3352**, 78 (2001).
- [54] H. F. Liu, S. J. Chua, G. X. Hu, H. Gong and N. Xiang, *J. Appl. Phys.*, **102**, 083529 (2007)
- [55] J. Narayan, K. Dovidenko, A. K. Sharma and S. Oktyabrsky, *J. Appl. Phys.*, **84**, 2597 (1998).
- [56] H. B. Kang, K. Nakamura, K. Yoshida and K. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 933, (1997).
- [57] J. H. Kim and Y. H. Yoon, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **20**, 879 (2009).
- [58] G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, R. Bertoncello and F. Caccavale, *Thin Solid Films*, **279** 115 (1996).
- [59] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A **32**, 751(1976).
- [60] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *Acta. Cryst.*, **B25**, 1233 (1969).
- [61] H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka and Y. Katsuya, *J. Solid State Chem.*, **222**, 66 (2015).
- [62] M. Marezio, *Acta. Cryst.*, **18**, 481 (1965).
- [63] K. A. Vanaja, R. S. Ajimsha, A. S. Asha, K. RajeevKumar and M. K. Jayaraj, *Thin Solid Films*, **516**, 1426 (2008).

第3章 新規ナローギャップ半導体 β -CuGaO₂ の合成

3-1 緒言

第2章では、 β -AgGaO₂をZnOに固溶することで、直接許容遷移型で可視光領域に応用可能な酸化物半導体を探索したが、そのバンドギャップは最小でも2.55 eV (485 nmの光に対応するエネルギー) までしか到達しなかった。酸化物半導体をさらに広い波長範囲に応用するためには、より小さなバンドギャップを有する新規な半導体を開発する必要がある。本章では、近赤外領域にバンドギャップを有する直接許容型酸化物半導体の候補として、新規化合物 β -CuGaO₂ を挙げ、その合成を試みた。得られた β -CuGaO₂ の化学組成や結晶構造を解析し、その光学的・電気的性質を研究した。

3-2 ナローギャップ三元系ウルツ鉱型酸化物半導体の探索の作業仮説

三元系ウルツ鉱型構造を有し、赤外領域に直接許容ギャップを有する新規酸化物を探索するにあたって、電子構造と結晶構造の観点から作業仮説を設定し、候補となる化合物を検討した。

直接許容型のギャップを有する酸化物半導体は、一般的に、例えばZnOやCdO、Cu₂Oのように、d軌道に空位を持たない典型元素のカチオン、すなわち $(n-1)p^6ns^0$ (主量子数 $n \geq 2$)、もしくは $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n \geq 3$) 電子配置のカチオンから構成される。一方、空位のd軌道を持つ遷移金属のカチオンからなる酸化物は、完全には満たされていないd軌道によってバンドギャップが形成される。d-d遷移はラポルテ則により通常は禁制遷移であるため、遷移金属を含む酸化物は許容型のバンドギャップを有さない。したがって、直接許容型のバンドギャップを有する三元系ウルツ鉱型酸化物の構成元素は、 A^I イオンはIA族 (Li^+ , Na^+ , K^+ など)、もしくはIB族 (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ など)、 B^{III} イオンはIIIB族 (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} など) に限定される。

また、三元系ウルツ鉱型構造 (β -NaFeO₂ 型構造) はすべての原子が4配位であるため、イオン半径の大きな元素は適さない。例えば、 K^+ や In^{3+} は4配位におけるO²⁻との限界イオン半径比^[1,2]を大きく超えているため、4配位構造をとりづらい。したがって、 A^I イオンは Li^+ , Na^+ , Cu^+ , Ag^+ に、 B^{III} イオンは Al^{3+} , Ga^{3+} に限定される。

上記の条件を満たす三元系ウルツ鉱型酸化物で、いまだにその存在が報告がされていないのは、 β -CuGaO₂と β -CuAlO₂のみである。 Cu^+ を含む化合物は、通常 Ag^+ を含む化合物と同じ結晶構造を有する——例えば、赤銅鉱型Ag₂Oに対応してCu₂Oが存在し^[3]、デラフォサイト型 α -AgGaO₂と α -AgAlO₂および α -AgInO₂に対応して α -CuGaO₂と α -CuAlO₂および α -CuInO₂が存在する^[4-7]——ので、 β -AgGaO₂と β -AgAlO₂が存在することを考慮すると、 β -CuGaO₂と β -CuAlO₂は十分に存在しうると期待される。

β -CuGaO₂ のバンド構造は、 β -AgGaO₂ のそれに基づき、次のように推察される。Figure 3-1 に示すように、 β -AgGaO₂ では、Ag 4d 軌道のエネルギーが、O 2p よりも高いため^[8]、価電子帯の上端近傍に Ag 4d 軌道が強く寄与する。これにより β -AgGaO₂ は、ZnO や In₂O₃ 等の、価電子帯が O 2p 軌道から主に構成される酸化物よりも小さいバンドギャップとなっている。このような β -AgGaO₂ の電子構造に基づくと、 β -CuGaO₂ の価電子帯の上端近傍は、Cu 3d 軌道が主に寄与するバンドから構成されると推測される。Cu 3d 軌道のエネルギーは、Ag 4d 軌道のそれよりも高いため、 β -CuGaO₂ の価電子帯上端のエネルギーは β -AgGaO₂ よりも高くなる。よって、 β -CuGaO₂ のバンドギャップは、 β -AgGaO₂ ($E_g = 2.1\text{--}2.2\text{ eV}$)^[9,10] よりも小さくなり、赤外領域に到達すると推察される。

酸化物は一般的に n 型半導体であり、p 型伝導の実現は難しい。この理由は、(i) 価電子帯の上端近傍が酸素原子の 2p 軌道の寄与が大きいバンドから構成されることにより、価電子帯上端のエネルギーが低くなり、ホールの注入が可能なエネルギーを占有するアクセプタを形成するのが難しいためであり、また (ii) 仮にホールが注入できたとしても、価電子帯の上端近傍の O 2p 軌道に由来するバンドは、局在性が高く分散が小さく、ホールの移動度が小さいためである。一方、Cu⁺や Ag⁺を含む酸化物では、Ag や Cu の閉殻 d 軌道が価電子帯への寄与することにより価電子帯上端のエネルギーが上がり、さらに d 軌道と O 2p 軌道の混成により分散が大きくなるため p 型伝導を生じやすい。実際、Cu₂O^[11,12]や α -CuAlO₂^[13,14]、 α -CuGaO₂^[15,16]、 α -CuInO₂^[17,18]、Ag₂O^[19-21]、 α -AgGaO₂^[22,23]は p 型伝導性を有することが知られている。したがって、Cu⁺を含む β -CuGaO₂ は p 型伝導性を示すことも期待できる。

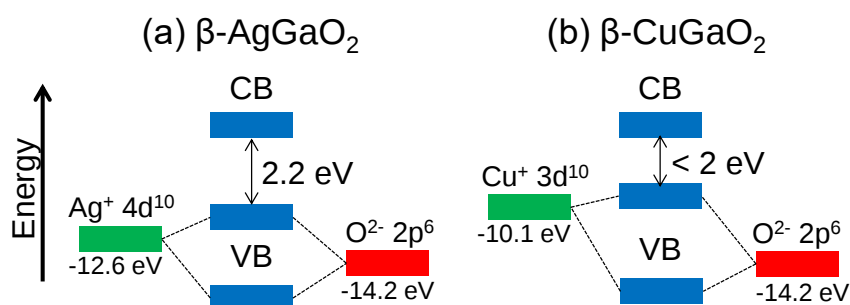


Figure 3-1. Schematic illustration of the chemical bonds between an oxide ion and monovalent silver or copper ion in (a) β -AgGaO₂ and (b) β -CuGaO₂. The energies of atomic orbitals were cited from Ref. 8.

3-3 実験方法

3-3-1 実験に使用した試薬

下記の市販の試薬を使用した。

Na₂CO₃ (99.8%、和光純薬工業)、Ga₂O₃ (99.99%、高純度化学)、CuCl (99.9%、和光純薬工業)。

3-3-2 β -CuGaO₂ の合成

Cu₂O と Ga₂O₃ との高温固相反応では、デラフォサイト型 α -CuGaO₂ が生成する^[24]ため、 β -CuGaO₂ は存在したとしても準安定相であると推測される。そこで、本研究では、 β -NaFeO₂ 型の β -NaGaO₂ を前駆体とし、 β -NaGaO₂ 中の Na⁺ を Cu⁺ へとイオン交換することで、 β -CuGaO₂ の合成を試みた。

2-2-2 と同様の方法で作製した β -NaGaO₂ と CuCl を、モル比が β -NaGaO₂:CuCl = 1:1 となるようにグローブボックス内で秤量し、乳鉢で混合した。得られた粉末を $\phi 17.2$ mm のダイスで、100 MPa で1分間一軸プレスし、圧粉体とした。圧粉体の側面に付着したダイスからのコンタミネーションをエメリー紙 (#800~1200) で取り除いた後、アルミナ製ボートに載せ、ロータリーポンプを接続して真空にした管状炉内で、250 °C で48時間加熱した。昇温中および加熱処理中の真空度は < 1 Pa だった。イオン交換後の試料中の副生成物の NaCl を超純水で洗浄し、室温にて真空中で乾燥した。

3-3-3 β -CuGaO₂ のキャラクタリゼーション

粉末試料の化学組成は、ICP 発光分析 (セイコーインスツル製、SPS7800) を使用した。Cu 標準溶液 (原子吸光度用、1000 ppm、Merck) と Ga 標準溶液 (原子吸光度用、1000 ppm、キシダ化学)、Na 標準溶液 (原子吸光度用、1000 ppm、Merck) を希釈した標準溶液を用いて検量線を引いた。

粉末試料の生成相は、X 線回折装置 (リガク製、RINT2500; Cu K α 線) による θ -2 θ 測定で同定した。制限視野電子回折像は、透過電子顕微鏡 (JEOL 製、JEL-2100) で、200 kV で 50 μ m の制限視野絞りにて観察した。

結晶構造は RIETAN-FP^[25] をコードとしたリートベルト法によって解析した。プロファイル関数には擬フォークト関数を用いた。リートベルト解析の精密化の信頼度の指標となる R_p は式 (1)、 R_{wp} は式 (2)、 S 値は式 (3) からそれぞれ求めた。ただし、 R_e は式 (4) から求め、 y_{io} は実測強度、 y_{ic} は計算強度、 w_i は重み付け因子、 N は y_{io} の全データ数、 P は変数の数を示す。

$$R_p = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_{i=1}^N y_{io}} \right\} \quad \dots (1)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_{io})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots (2)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad \dots (3)$$

$$R_e = \left\{ \frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i (y_{io})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots (4)$$

粉末試料の拡散反射率は、近赤外～紫外分光光度計（日立ハイテック製、U4000）にて波長範囲 180-3300 nm で、反射率のリファレンスとして MgO を用いて測定した。

β -CuGaO₂ の電気的特性の評価に用いた焼結体は、放電プラズマ焼結装置（SPS Sintech、SPS 511S）で作製した。φ5 mm の超硬ダイスに β -CuGaO₂ を 0.5 g 詰め、1 GPa で一軸プレスしながら 400 °C で 5 分間加熱した。得られた焼結体の密度は理論密度の 80% だった。 β -CuGaO₂ の電気伝導度は、室温にて二端子法で測定した。Pt 電極は、ロッド型の試料（3.0 mm×4.5 mm×4.5 mm）の両端に、イオンコーター（JEOL 製、JFC-1600）にてスパッタした。直流電源（Advantest 製、TR6143）で、電極間に -40～40 V の直流電圧を印加し、電流をピコアンメーター（Keithley 製、487 型）で測定した。 β -CuGaO₂ の熱起電力は、デジタルマルチメーター（Keithley 製、2100 型）にて室温で測定した。棒状のサンプルの一端を半田ゴテで温め、10 °C の温度差をつけた電極間の起電力を測定した。

3-3-4 β -CuGaO₂ の薄膜化

3-3-2 で述べたバルク β -CuGaO₂ の作製法に倣い、前駆体として β -NaGaO₂ 薄膜を用意し、そのイオン交換による β -CuGaO₂ の薄膜の作製を試みた。前駆体 β -NaGaO₂ 薄膜は、RF マグネトロンスパッタ（EIKO 製、2 インチ粉末スパッタ）を用いて作製した。スパッタリングのターゲットには、2-2-2 と同様の方法で作製した β -NaGaO₂ 粉末を 2 インチのアルミ製ホルダーに広げ、薬包紙の上から指で押し固めたものを用いた。基板には、2-2-3 と同様の方法で切断・洗浄した(0001)-Al₂O₃ 単結晶を用いた。成膜条件は Table 3-1 の通りとした。

Table 3-1. Sputtering conditions used to deposition of β -NaGaO₂ thin film.

Substrate	(0001)-Al ₂ O ₃
Gas flow rate	8 sccm
RF power	100 W
Deposition time	4 h
Substrate temperature	550 °C
Sputtering atmosphere	100% Ar
Pressure	0.5 Pa

β -NaGaO₂ 薄膜のイオン交換は、次の2つの方法で試みた。

(i). β -NaGaO₂ 薄膜を CuCl 粉末と直接接触させる方法

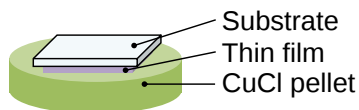
Figure 3-2(a)に示すように、 β -NaGaO₂ 薄膜を CuCl ペレット上に、薄膜部分がペレットに接触するように重ね静置し、ロータリーポンプを接続して真空にした管状炉内で加熱した。 β -NaGaO₂ 薄膜や CuCl の吸着している水分を蒸発させるため、150 °C で15分保持してから300 °C に昇温して8時間保持した。CuCl ペレットは、1 g の CuCl (99.9%、和光純薬工業) を $\phi 17.2$ mm のダイスに充填し、100 MPa で1分間一軸プレスして作製した。昇温中および加熱処理中の真空度は 0.1~1 Pa だった。

(ii). β -NaGaO₂ 薄膜を CuCl 蒸気に曝す方法

Figure 3-2(b)に示すように、 $\phi 20$ mm、長さ 100 mm の一端閉じのガラス管内に β -NaGaO₂ 薄膜と 0.25 g の CuCl 粉末を入れてロータリーポンプで真空に引いた。ガラス管を挿入できる開口部を有する電気炉(日陶科学製、小型電気炉 Mini-I)に、ガラス管内の薄膜と CuCl 粉末が静置された部分が十分加熱される位置までガラス管を炉内に挿入した。 β -NaGaO₂ 薄膜や CuCl の吸着している水分を蒸発させるため、150 °C で15分保持してから300 °C に昇温して8時間保持した。昇温中および加熱処理中の真空度は 0.1~1 Pa だった。CuCl は気相ではほぼすべてが Cu₃Cl₃ として存在することが報告されており^[26]、300 °C における Cu₃Cl₃ の平衡蒸気圧は Figure 3-3 に示す通り 0.2 Pa 程度である^[27]。

イオン交換後の薄膜の表面に蒸着した CuCl を除去するため、60 °C に加熱したアセトニ

(a) Contact with CuCl powder



(b) Exposed to CuCl vapor

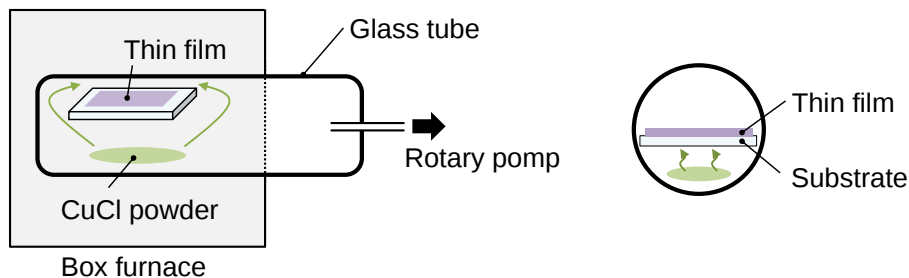


Figure 3-2. (a) Schematic illustration of ion-exchange reaction by direct contact between β -NaGaO₂ thin film and powder CuCl and (b) cross-sectional and frontal schematic illustration of the apparatus for ion-exchange reaction by exposing β -NaGaO₂ thin film to CuCl vapor.

トリル（99.5+%, 和光純薬工業）に浸け、振とう機で 300～500 rpm 程度で 15 分以上洗浄した。その後、表面に付着した NaCl を除去するため、メタノール（99.8+%, 和光純薬工業）に浸けて、1 分ほど手でゆっくりと振って洗浄した。アセトニトリルとメタノールでの洗浄を、交互に三回ずつ繰り返した。

作製した薄膜中の生成相は、X 線回折装置（リガク製、RINT2500; Cu K α 線）による θ -2 θ 測定で同定した。薄膜の表面モルフォロジーは電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM、JEOL 製、JSM-6335F）で観察し、化学組成は FE-SEM に搭載のエネルギー分散型 X 線分析装置（EDX, JEOL 製、JED-2300）を用いて分析した。

薄膜の透過スペクトルは、分光光度計（日立ハイテク製、U4100）にて近赤外～紫外の領域（180-3300 nm）にて測定した。

薄膜の膜厚は、光干渉膜厚計（WYKO 製、HD-2000）を用いて、基板との段差高を数ヶ所測定し、その平均値から決定した。測定モードは PSI、対物レンズ（Objective lens）は×5.0、FOV（Field of View）は×0.5 とした。

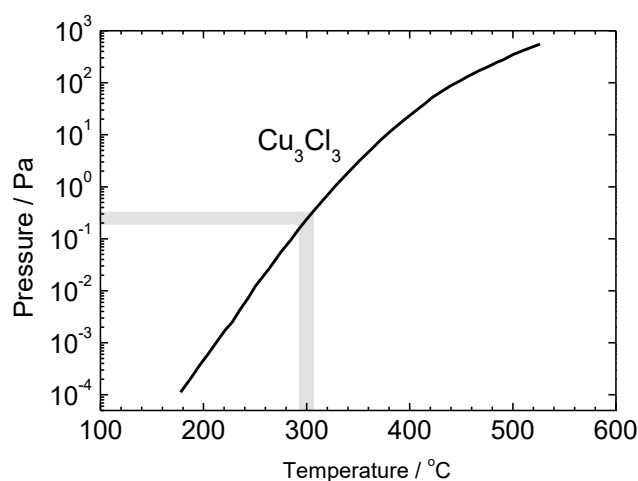


Figure 3-3. Calculated equilibrium vapor pressure of Cu₃Cl₃ as a function of temperature.

This figure was modified from Ref. 27.

3-4 実験結果

3-4-1 イオン交換後の化学組成と生成相

Table 3-2 に、イオン交換処理後の試料の ICP 分析の結果を示す。極めて微量の Na が検出されたものの、前駆体 β -NaGaO₂ 中の Na⁺がほぼ完全に Cu⁺へと交換されていた。イオン交換後の試料からは、その他の不純物は検出されなかった。

Table 3-2. Chemical composition of the sample after ion-exchange reaction determined by ICP analysis.

Element	Substrate temp.
Cu	1.00656
Ga	1
Na	0.0015

Figure 3-4 にイオン交換後の試料の XRD パターンを示す。イオン交換後の試料の XRD パターン (Figure 3-4(b)) は、 β -NaGaO₂ のそれ (Figure 3-4(a)) とは全く異なっていた。また、 $2\theta \approx 36^\circ$ と 43° にわずかに見られる Cu₂O 由来する回折ピークを除いて、すべての回折ピークが、ウルツ鉱型派生構造の斜方晶 β -NaFeO₂ 型構造で指数付けできた。また、Figure 3-5 に示した制限視野電子回折像には、[001]方向においてウルツ型構造の回折に加えて、明瞭な超格子回折が現れた。以上の結果から、 β -NaFeO₂ 型構造の β -CuGaO₂ の合成に成功したと結論付けた。

Figure 3-6 に、 β -CuGaO₂ のリートベルト解析結果を示す。不純物の Cu₂O からの回折がみられた $36.3^\circ \sim 36.8^\circ$ および $41.5^\circ \sim 42.5^\circ$ は解析対象としなかった。黒点で示す実測値は、橙色の計算パターンと非常によく一致した。またこの解析の信頼度因子は $R_p = 1.48\%$ 、 $R_{wp} = 2.28\%$ 、 $S = 1.29$ と十分に低かったことから、精密な解析に成功したと言える。得られた結晶構造パラメーターを Table 3-3 に示し、これに基づいた結晶構造の模式図を、Figure 3-7 に示す。

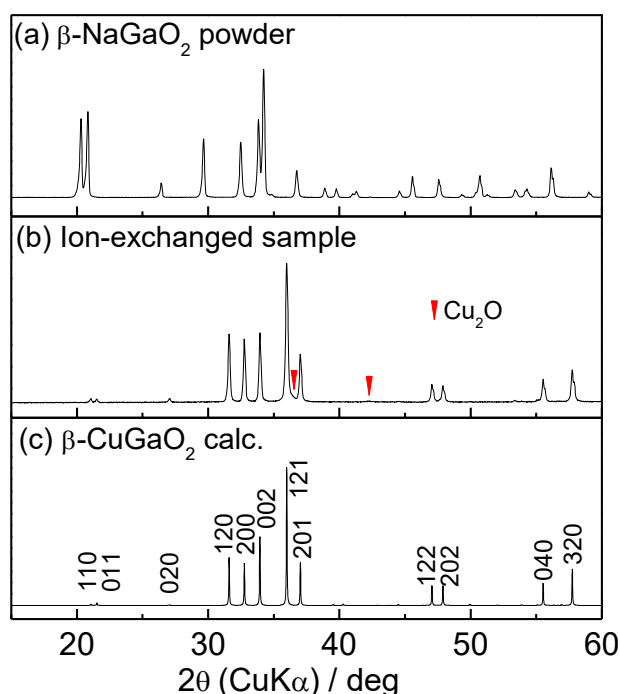


Figure 3-4. XRD patterns of (a) β -NaGaO₂ powder and (b) ion-exchanged sample together with (c) calculated XRD pattern of β -NaFeO₂-type β -CuGaO₂

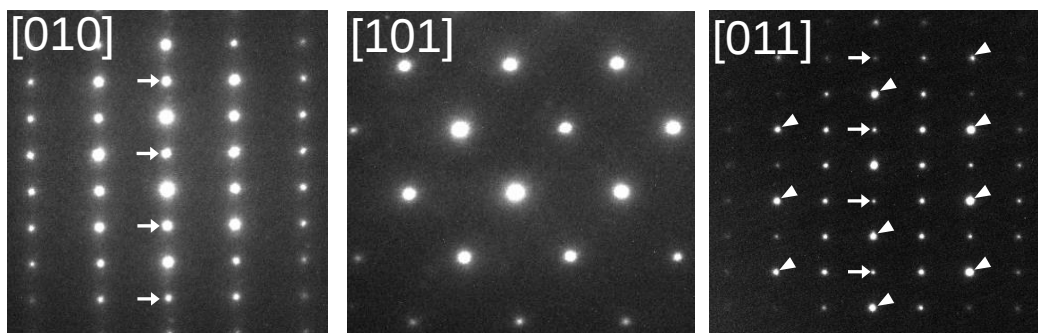


Figure 3-5. Selected area electron diffraction in the [010], [101], and [011] zone axes. The arrows indicate double diffraction. No superlattice diffraction appears in the [010] and [101] zone axes, and all diffraction spots correspond to the fundamental diffraction of wurtzite. For the [011] zone axis, the diffraction spots, as indicated by the triangles, correspond to the fundamental diffraction spots of wurtzite, and superlattice diffractions are observed.

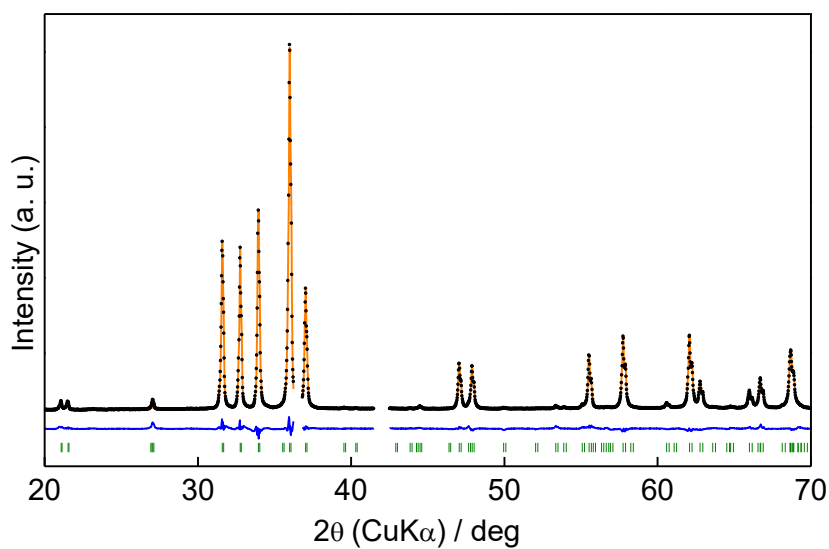
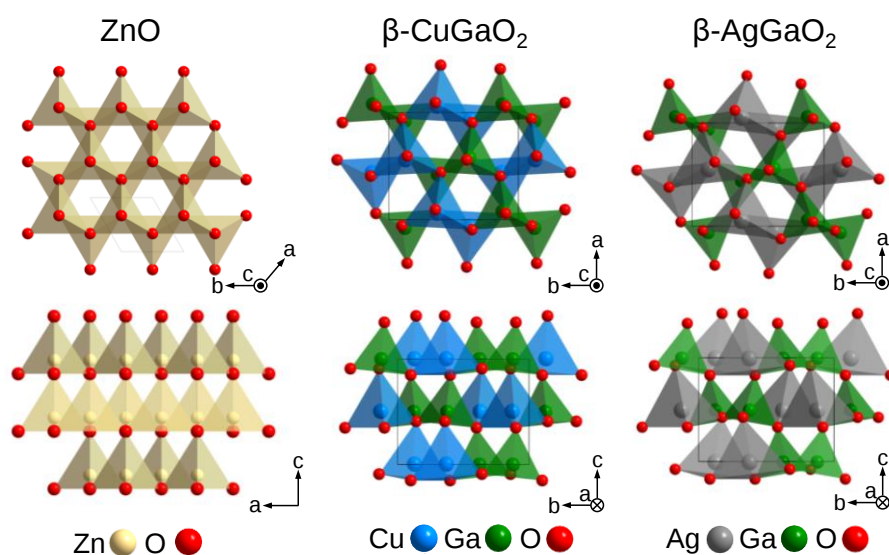


Figure 3-6. Powder XRD pattern of β -CuGaO₂ experimentally obtained (black dots) and calculated profiles by Rietveld analysis (orange line).

Table 3-3. Structural parameters of β -CuGaO₂ obtained by Rietveld analysis.

Lattice parameter (Å)					
a_0		b_0		c_0	
5.46338(4)		6.61522(5)		5.27728(4)	
Atomic parameters					
Atom	site	x	y	z	B
Cu	4a	0.4268(2)	0.1306(5)	0.4766(4)	1.04
Ga	4a	0.0665(2)	0.1204(5)	0	1.04
O(1)	4a	0.4020(8)	0.1339(18)	0.8867(7)	0.49
O(2)	4a	0.0694(9)	0.1104(15)	0.3341(6)	0.49
Bond length (Å)					
Cu-O(1)		2.172	Ga-O(1)		1.949
Cu-O(1)'		1.999	Ga-O(1)'		1.940
Cu-O(2)		2.042	Ga-O(2)		1.791
Cu-O(2)'		2.073	Ga-O(2)'		1.912
Bond angle (deg)					
O1-Cu-O2		110.32	O1-Ga-O2		109.94
O1-Cu-O1'		106.72	O1-Ga-O1'		107.49
O1-Cu-O2'		106.93	O1-Ga-O2'		110.94
O2-Cu-O1'		117.68	O2-Ga-O1'		107.43
O2-Cu-O2'		105.76	O2-Ga-O2'		115.12
O1'-Cu-O2'		108.98	O1'-Ga-O2'		105.51


 Figure 3-7. Schematic illustration of the crystal structures of ZnO, β -CuGaO₂ and β -AgGaO₂.

β -CuGaO₂ の Cu-O と Ga-O の結合長はそれぞれ 2.00~2.17 Å と 1.79~1.95 Å であり、O-Ga-O と O-Cu-O の結合角は正四面体角 109.5° に近かった。 β -CuGaO₂ が含む Cu⁺ のイオン半径は 600 pm であり、Ga³⁺ のそれ (470 pm) と近いこと、CuO₄ と GaO₄ 四面体のサイズが同程度となり、ウルツ鉱型 ZnO からのひずみは小さい。このことは、AgO₄ と GaO₄ 四面体のサイズが大きく異なる β -AgGaO₂ の結晶構造がウルツ鉱型 ZnO から大きく歪むのと対照的である^[28]。 β -NaFeO₂ 型構造はウルツ鉱型構造の超格子構造であるため、 β -NaFeO₂ 型構造の化合物の格子定数は、Figure 3-8 に示すように、擬似的なウルツ鉱型構造 (擬ウルツ鉱型構造) の格子定数 a_w に換算することができる。Cu⁺ と Ga³⁺ の平均イオン半径 (540 pm) が Zn のイオン半径 (600 pm) と近いことから、 β -CuGaO₂ の擬ウルツ鉱型構造の格子定数は、 $a_w = 3.231$ Å、 $c_0 = 5.277$ Å であり、ZnO ($a_0 = 3.249$ Å、 $c_0 = 5.206$ Å^[29]) との格子不整合は ab 面内で 0.6%、 c 軸方向で 1.4% と小さかった。このような小さな格子不整合は、ZnO 基板や ZnO バッファ一層上での β -CuGaO₂ のエピタキシャル成長に有利となろう。

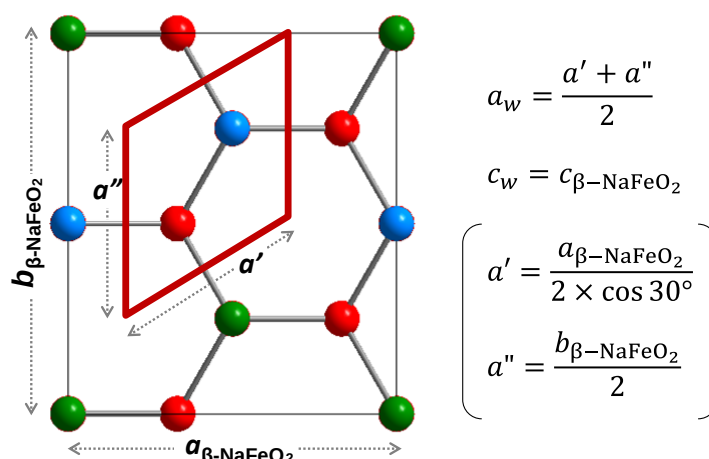


Figure 3-8. Schematic illustration of conversion relationship between β -NaFeO₂-type lattice and pseudo wurtzite-type lattice.

3-4-2 β -CuGaO₂ の光学的性質

Figure 3-9 に、 β -NaGaO₂ と β -CuGaO₂ の写真を示す。 β -NaGaO₂ は白色であるが、イオン交換後の β -CuGaO₂ は黒色だった。黒色であることは、 β -CuGaO₂ のバンドギャップが 2 eV 以下の赤外領域にあることを示唆している。

Figure 3-10(a) に、 β -CuGaO₂ の吸収スペクトルを示す。1.47 eV よりも高エネルギー側で強い吸収が見られた。また、吸収の強い領域のスペクトル形状を観察するため、Ga₂O₃ 粉末で希釈した β -CuGaO₂ の吸収スペクトルを測定した (Figure 3-10(b))。2 eV 以上のエネルギーの領域において、1.47 eV 近傍以外には吸収が見られなかった。もし、1.47 eV にて始まる吸

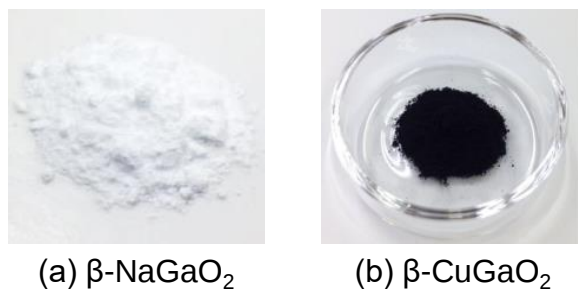


Figure 3-9. Photographs of (a) β -NaGaO₂ and (b) β -CuGaO₂.

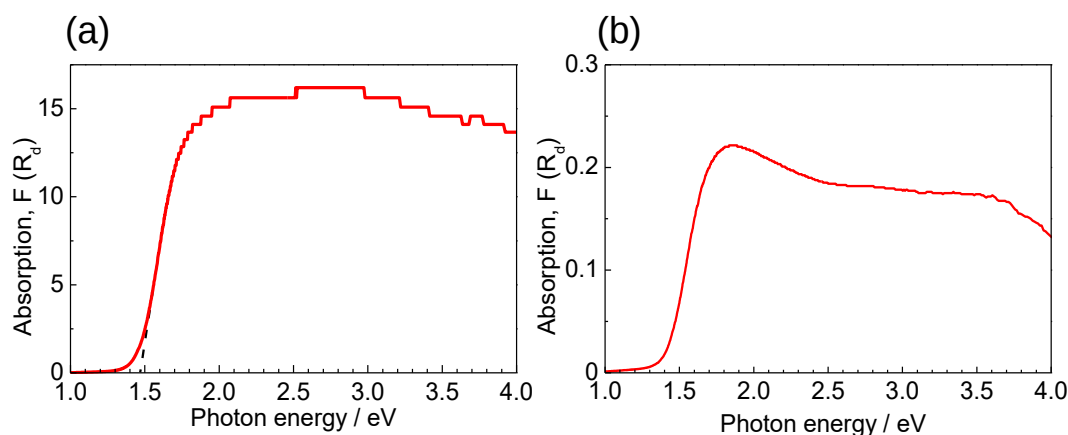


Figure 3-10. Optical absorption spectrum obtained using diffuse reflection spectroscopy of (a) β -CuGaO₂ powder and (b) β -CuGaO₂ powder diluted with β -Ga₂O₃ powder.

収が不純物や欠陥準位によるものであれば、その吸収係数はそれほど大きなものとはならない。したがって、Ga₂O₃で希釈すれば、2 eV 以上にあるはずのバンドギャップが検出できるはずである。Figure 3-10(b)に示すように、2 eV 以上に新たな吸収は見られなかったことから、1.47 eV で始まる吸収は、不純物や欠陥準位によるものではなく、バンド間遷移による吸収であると言える。よって、 β -CuGaO₂ のバンドギャップは 1.47 eV であると結論づけた。

3-4-3 β -CuGaO₂ の電氣的性質

Figure 3-11 に、室温における二端子法での電気伝導度測定による β -CuGaO₂ の電流-電圧特性を示す。電流-電圧特性は直線的に変化し、傾きから電気伝導度は $1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ と決定された。ただし、この伝導度は、理論密度比が 80%の焼結体に対する値であるため、真の電気伝導度はこれよりも高いものと期待できる。 β -CuGaO₂ の熱起電力は $400 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ だった。これは、 β -CuGaO₂ が積極的なドーピングをしない状態で p 型 (Native p-type) であることを示している。

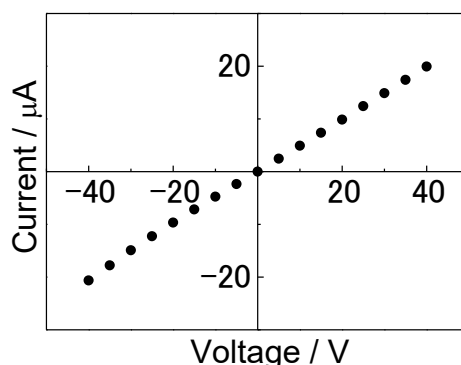


Figure 3-11. I-V curve of sintered β -CuGaO₂ sample measured by two-probe method.

3-4-4 β -CuGaO₂ の薄膜化

Figure 3-12 (b)に、スパッタリングにより作製した β -NaGaO₂ 薄膜の XRD パターンを示す。すべての回折線が β -NaGaO₂ で指数付けでき、 β -NaGaO₂ 薄膜が得られたことがわかった。また、200 と 320 の回折線の強度が、他の回折線よりも大きいことから、この薄膜は(100)および(320)配向していることが示された。ウルツ鉱型 ZnO は(0001)-Al₂O₃ 単結晶基板上に(001)配向で堆積する傾向があることが知られており^[30-32]、ウルツ鉱型派生構造である β -NaFeO₂ 型構造の β -AgGaO₂ が同様に(0001)-Al₂O₃ 単結晶基板上で(001)配向で堆積する^[33]一方で、同形の β -NaFeO₂ 型 β -NaGaO₂ が(100)および(320)に配向をした理由はいまのところ不明である。得られた β -NaGaO₂ 薄膜の化学組成は、EDX によって $N_{\text{Na}}/N_{\text{Ga}} = 0.9$ と決定され、わずかに Na が欠損した組成となっていた。

β -NaGaO₂ 薄膜と CuCl ペレットを直接接触させることでイオン交換処理をしたのち洗浄した試料の XRD パターンを Figure 3-12(c)に示す。この XRD パターンでは、同定できないピークのみが現れ、 β -NaGaO₂ を CuCl ペレットと接触させる方法では、 β -CuGaO₂ 薄膜が得られないことがわかった。この理由については、 β -NaGaO₂ 薄膜と CuCl 粉末とのイオン交換反応が完了した後も表面に大過剰の粉末 CuCl が存在するため β -CuGaO₂ と CuCl の間で化学反応が起きたからだと推察した。

一方、 β -NaGaO₂ 薄膜を CuCl 蒸気に曝すことでイオン交換したのち洗浄した試料の場合は、すべての回折線が β -CuGaO₂ で指数付けできたことから、イオン交換によって β -CuGaO₂ 薄膜が生成したことが示された (Figure 3-12(d))。 β -CuGaO₂ 薄膜の XRD パターンでは、200 と 320 の回折線の強度が高いことから、前駆体薄膜と同様に(100)および(320)配向をしていることが明らかとなった。このことは、Na⁺と Cu⁺の交換反応が結晶の基本骨格を維持しながら進行していたこと、すなわちこのイオン交換反応がトポクティックな反応であることを示している。

得られた β -CuGaO₂ 薄膜の化学組成は、EDX によって $N_{\text{Cu}}/N_{\text{Ga}} = 0.9$ と決定され、Na は検

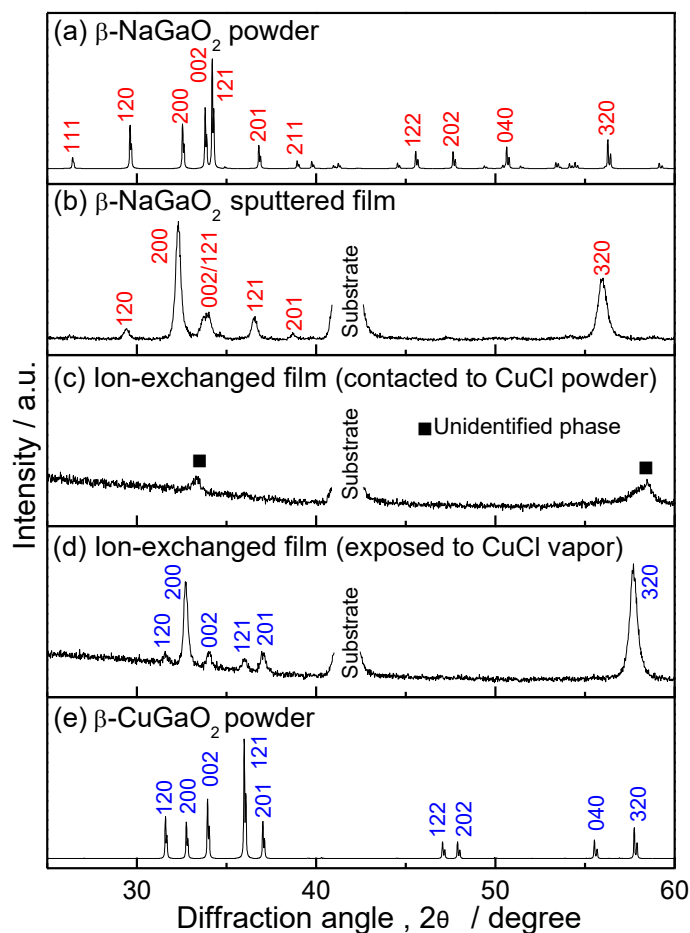


Figure 3-12. XRD patterns of (a) β -NaGaO₂ powder calculated based on Ref. 34, (b) β -NaGaO₂ film, (c) washed ion-exchanged film reacted by direct contact to CuCl powder, (d) washed ion-exchanged film reacted by exposure to CuCl vapor and (e) β -CuGaO₂ powder.

出されなかった。イオン交換後の薄膜の膜厚は 500 nm だったことから、少なくとも 500 nm の厚さまでは Cu が拡散し、イオン交換が進行することが示された。イオン交換によって挿入される Cu⁺イオンの量は薄膜中に存在する Na⁺イオンの量で決定されるので、Na 欠損の組成の β -NaGaO₂ 薄膜をイオン交換することによって得た β -CuGaO₂ 薄膜が Cu 欠損の組成であったのは、当然の結果と言える。

Figure 3-13 に、前駆体 β -NaGaO₂ 薄膜と、 β -CuGaO₂ 薄膜の写真を示す。透明な前駆体薄膜は、イオン交換後に黒色に変化しており、 β -CuGaO₂ が生成していることを示唆している。Figure 3-14 に、 β -CuGaO₂ 薄膜の透過スペクトルを示す。 β -CuGaO₂ 薄膜の透過スペクトルは、700-800 nm 付近で透過率が急激に低下し、バンド間遷移による基礎吸収がみられた。

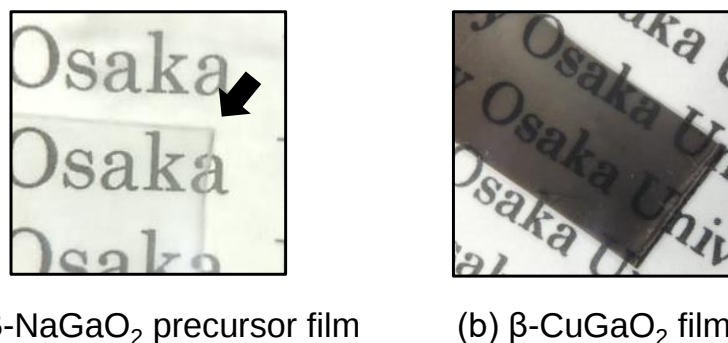


Figure 3-13. Photographs of (a) β -NaGaO₂ precursor thin film and (b) β -CuGaO₂ thin film.

このスペクトルを基に Tauc's プロットをし、 β -CuGaO₂ 薄膜のバンドギャップを決定した (Figure 3-15)。Tauc のバンド間遷移の理論では、次の (1) 式が成り立つことが示されている^[34]。

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \dots (1)$$

α : 吸収係数、 h : プランク定数、 ν : 振動数、 E_g : バンドギャップ、 A : 定数であり、得られた β -CuGaO₂ 薄膜の光学遷移が直接許容であると仮定して $n = 1/2$ とした。その結果、 β -CuGaO₂ 薄膜のバンドギャップは 1.46 eV と決定でき、この値は β -CuGaO₂ 粉末の拡散反射スペクトルから求めたバンドギャップ (1.47 eV) (Figure 3-7) と良く一致した。

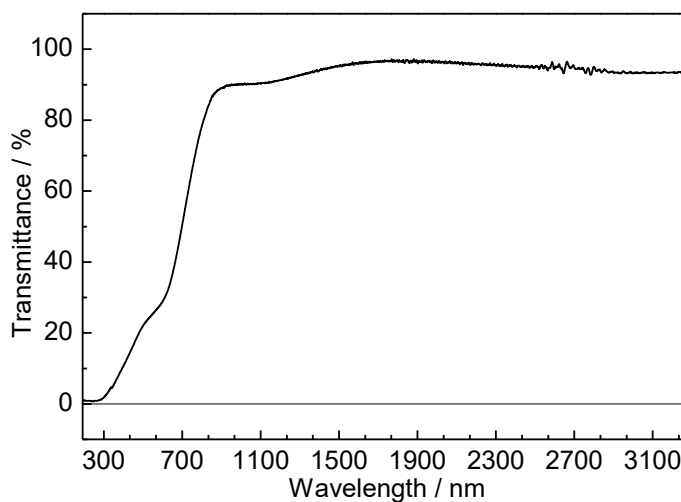


Figure 3-14. Optical transmission spectrum of β -CuGaO₂ thin film.

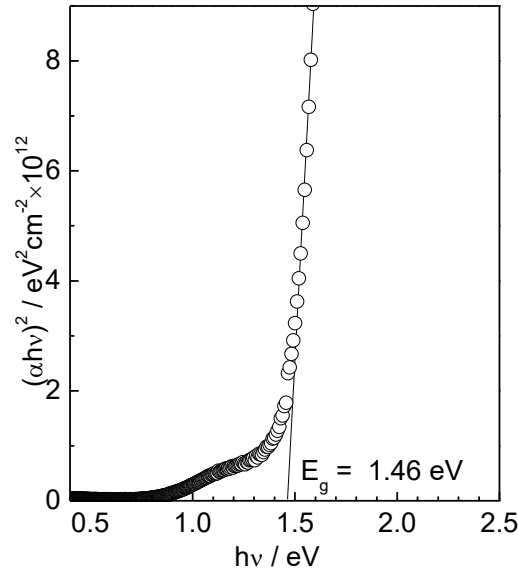
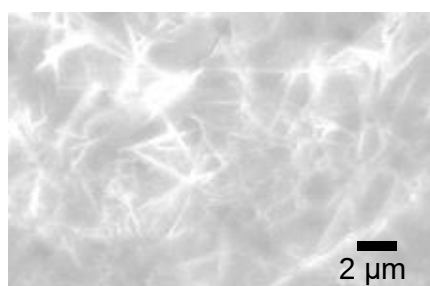
Figure 3-15. Tauc's plot of β -CuGaO₂ thin film.

Figure 3-16 (a)に β -NaGaO₂ 薄膜の表面 SEM 像を示す。 β -NaGaO₂ 薄膜の表面には、長さ数 μm ～十数 μm 程度の多くの亀裂がランダムな方向で全面に入っていた。この β -NaGaO₂ 薄膜を基に作製した β -CuGaO₂ 薄膜にも同様の亀裂が入っており (Figure 3-16(b))、イオン交換前の亀裂がイオン交換後にもそのまま残ったと推察される。 β -NaGaO₂ は吸湿性が極めて高く^[36,37]、成膜直後の透明な β -NaGaO₂ 薄膜は夏季の湿度の高い大気に曝すと数分～数十分で失透する。したがって、 β -NaGaO₂ 薄膜の表面にみられた亀裂は、吸湿による体積膨張と、その後の真空中での取り扱いに伴う乾燥による体積収縮によって生成したと推察される。

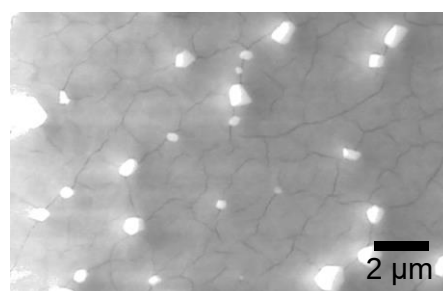
成膜直後の β -NaGaO₂ 薄膜を直ちに SEM 観察すると、亀裂は認められなかった (Figure 3-17(a))。この亀裂のない β -NaGaO₂ 薄膜を基に作製した β -CuGaO₂ 薄膜においても、微細な亀裂が見られた (Figure 3-17(b))。Table 3-4 に、 β -NaGaO₂^[34] および β -CuGaO₂ の格子定数と、それらの差を示す。 a および c 軸方向の収縮率は 1%以下であったが、 b 軸方向の収縮率は 8.2%であり極めて大きい。本研究にて得られた β -NaGaO₂ 薄膜は(100)配向であり、この配向においては b 軸は面内方向を向いているため (Figure 3-18(a))、イオン交換後に形成された亀裂は、 β -NaGaO₂ から β -CuGaO₂ への相変態にともなう b 軸方向の収縮に起因すると推察される。したがって、 b 軸が膜厚方向を向いた β -NaGaO₂ 薄膜、すなわち(010)配向した β -NaGaO₂ 薄膜が得られれば、それをイオン交換する場合の面内方向の体積収縮は小さく、亀裂がない β -CuGaO₂ 薄膜が得られる可能性が高い (Figure 3-18(b))。

Table 3-4. Lattice parameter of β -NaGaO₂ and β -CuGaO₂, and their difference.

Direction	β -NaGaO ₂ ^a	β -CuGaO ₂	Difference
a_0	5.498	5.463	-0.64%
b_0	7.206	6.615	-8.20%
c_0	5.298	5.277	-0.40%

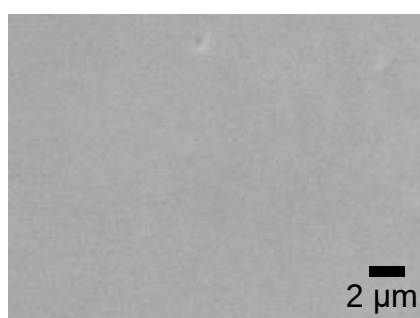


(a) β -NaGaO₂ thin film
(After exposure to the air)

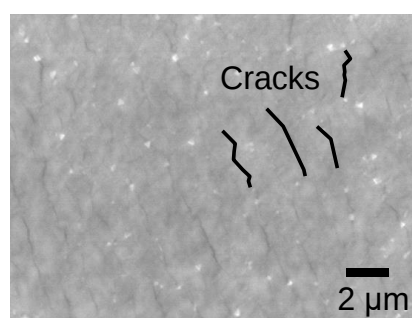


(b) β -CuGaO₂ thin film
(Obtained from β -NaGaO₂ film
which was exposed to the air)

Figure 3-16. SEM images of surface of (a) β -NaGaO₂ thin film after exposure to the air and (b) β -CuGaO₂ thin film obtained by ion-exchange of β -NaGaO₂ thin film which was exposed to the air.



(a) β -NaGaO₂ thin film
(As deposited)



(b) β -CuGaO₂ thin film
(Ion-exchanged without exposed to the air)

Figure 3-17. SEM images of surface of (a) β -NaGaO₂ thin film which was not exposed to the air and (b) β -CuGaO₂ thin film obtained by ion-exchange of β -NaGaO₂ thin film which was not exposed to the air.

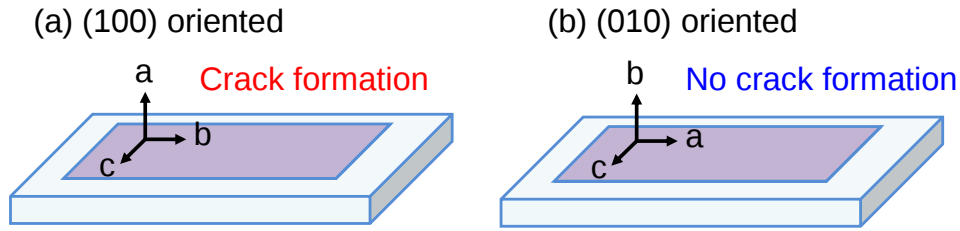


Figure 3-18. Schematic illustration of oriented β -CuGaO₂ films.

3-5 考察

3-5-1 薄膜太陽電池の光吸収材料としての可能性

Figure 3-19 に、半導体のバンドギャップと単接合太陽電池の理論限界変換効率の関係 (Shockley-Queisser limit^[38]) を示す。本研究にて得られた β -CuGaO₂ のバンドギャップは 1.47 eV であり、これは理論限界変換効率が最大となるバンドギャップに対応する。従来の酸化物では、Cu₂O ($E_g = 2.1$ eV) が最も大きな理論限界変換効率を達成できる物質として知られていたが、 β -CuGaO₂ はこれを大きく超え、単接合太陽電池に最適なバンドギャップを有する唯一の酸化物半導体である。光電変換素子を実現するには、p/n 接合が必要不可欠であるが、酸化物半導体の多くは n 型伝導体であり、p 型伝導を示す物質は極めて少ない。 β -CuGaO₂

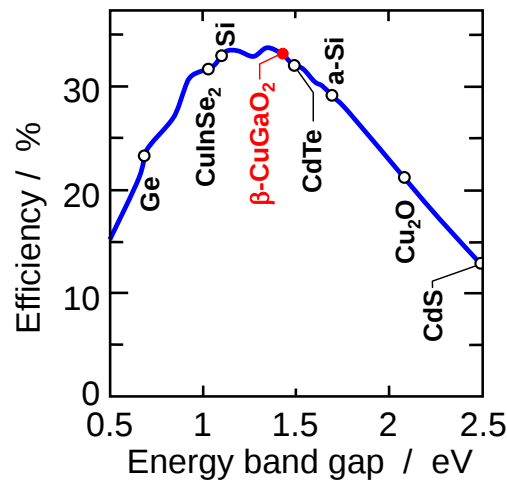


Figure 3-19. Conversion efficiency of a solar cell as a function of the band gap energy based on a semiconductor in the Shockley-Queisser limit (Ref. 38) using an AM1.5G spectrum as the illumination source.

の p 型伝導性は、酸化物のみの組み合わせで p/n 接合を形成する上でアドバンテージとなる。

β -CuGaO₂ が光電変換素子への応用に適しているかどうかを決定する重要なポイントは、それが直接遷移型であるかどうかである。また、もし β -CuGaO₂ が直接遷移型であれば、そのバンド端近傍での吸収係数が大きくなるため、薄膜太陽電池の光吸収層として用いることができる。 β -CuGaO₂ と同じ β -NaFeO₂ 型の β -AgGaO₂ や β -AgAlO₂ は間接遷移型と報告されている^[9,39-41]が、 β -LiGaO₂ は直接遷移型といわれており^[42-44]、空間群など結晶の対称性が光学遷移の型を決定しているわけではないようだ。今のところ、 β -CuGaO₂ の光学遷移の型を決定する実験的な証拠は無いため、これに関しては次章で詳細に検討する。

3-6 結言

本章では、ウルツ鉱型派生構造の三元系酸化物のバンドギャップのカバーする波長範囲を赤外領域へと広げることを目的として、 β -NaGaO₂ を前駆体としたイオン交換反応によって β -CuGaO₂ の合成を試みた。イオン交換により試料中の Na⁺は Cu⁺と完全に交換され、 β -NaFeO₂ 型構造の β -CuGaO₂ を得ることに成功した。 β -CuGaO₂ のバンドギャップは近赤外領域の 1.47 eV であり、期待通りバンドギャップが近赤外領域にあるナローバンドギャップ酸化物半導体を作製できた。

バルクの β -CuGaO₂ と同様に、 β -NaGaO₂ 薄膜のイオン交換により β -CuGaO₂ 薄膜を得ることができた。組成が $N_{\text{Na}}/N_{\text{Ga}} = 0.9$ の Na 欠損組成の β -NaGaO₂ 薄膜をイオン交換に用いたことから、 β -CuGaO₂ 薄膜の組成は $N_{\text{Cu}}/N_{\text{Ga}} = 0.9$ と Cu 欠損組成であり、またその表面には前駆体の β -NaGaO₂ 薄膜が大気中の水分を吸湿したことによる亀裂があった。化学量論組成で、良好な表面状態の β -CuGaO₂ 薄膜を得るためには、化学量論組成の β -NaGaO₂ 薄膜を前駆体として用い、大気に曝さずにイオン交換することが必要だとわかった。

従来、酸化物半導体における薄膜太陽電池研究は、バンドギャップ 2.1 eV の直接遷移型半導体 Cu₂O を用いて推進されてきた^[45-48]。しかし、2.1 eV のバンドギャップに対する理論限界変換効率は約 20%であり、CdTe や CuInSe₂ などのカルコゲナイド半導体に対する変換効率での優位性はない。これまで報告されている Cu₂O 太陽電池の最大の変換効率は 4%であり^[48]、酸化物半導体を光吸収層とした薄膜太陽電池の研究はこれまで活発であったとはいえない。 β -CuGaO₂ のバンドギャップは理論限界変換効率が最大となる値であり、変換効率の点では、CdTe や CuInSe₂ などと十分競争できるポテンシャルを有する。 β -CuGaO₂ は p 型伝導性を示し、酸化物半導体の多くが n 型伝導体であることから、酸化物のみの組み合わせでの p/n 接合が実現できる。特に、ZnO は β -CuGaO₂ との格子不整合が極めて小さいため (*ab* 面内で 0.6%、*c* 軸方向で 1.4%)、p 型 β -CuGaO₂ と n 型 ZnO との間でのヘテロエピタキシャルな p/n 接合による全酸化物太陽電池の実現が期待できる。 β -CuGaO₂ を薄膜全酸化物太陽電池に応用するためには、 β -CuGaO₂ が直接許容遷移型で、強い光吸収を生じることが必須の条件となる。これらの実験的な判断には、良質な薄膜あるいは単結晶試料の作製

技術の開発をしなければならない。これと並行した、理論的なアプローチも今後必要な検討であろう。

3-7 参考文献

- [1] L. C. Nathan, *J. Chem. Educ.*, **62**, 215 (1985).
- [2] M.A. Marquardt, N. A. Ashmore and D. P. Cann, *Thin Solid Films*, **496**, 146 (2006).
- [3] T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15**, 2018 (1960)
- [4] R. D. Shannon, D. B. Rogers and C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, **10**, 713 (1971).
- [5] C.T. Prewitt, R. D. Shannon and D. B. Rogers, *Inorg. Chem.*, **10**, 719 (1971).
- [6] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt and J. L. Gillson, *Inorg. Chem.*, **10**, 723 (1971).
- [7] M. Shimode, Y. Hayashi, M. Sasaki and K. Mukaida, *Mater. T. JIM*, **41**, 1111 (2000).
- [8] J.J. Yeh and I. Lindau, *Atom Data Nucl. Data*, **32**, 1 (1985)
- [9] S. Ouyang and J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7757 (2011).
- [10] Y. Maruyama, H. Irie and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23274 (2006).
- [11] M. H. Zirin and D. Trivich, *J. Chem. Phys.*, **39**, 870 (1963).
- [12] L. Kleinman and K. Mednick, *Phys. Rev. B*, **21**, 1549 (1980).
- [13] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, *Nature*, **389**, 939 (1997).
- [14] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono and N. Hamada, *J. Appl. Phys.*, **88**, 4159 (2000)
- [15] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda and H. Hosono, *MRS Bull.*, **25**, 28 (2000).
- [16] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita and M. Hirano, *J. Appl. Phys.*, **89**, 1790 (2001).
- [17] H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono, *Solid State Commun.*, **121**, 15 (2002)
- [18] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1583 (2001).
- [19] E. Fortin and F. L. Weichman, *Phys. Status Solidi*, **5**, 515 (1964).
- [20] S.B. Rivers, G. Bernhardt, M.W. Wright, D.J. Frankel, M.M. Steeves and R.J. Lad, *Thin Solid Films*, **515**, 8684 (2007).
- [21] T. Minami, K. Shimokawa and T. Miyata, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 1218 (1998).
- [22] K. A. Vanaja, R. S. Ajimsha, A. S. Asha and M. K. Jayaraj, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 212103 (2006).
- [23] K. A. Vanaja, R. S. Ajimsha, A. S. Asha, K. RajeevKumar and M. K. Jayaraj, *Thin Solid Films*, **516**, 1426 (2008).
- [24] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa and H. Hosono, *J. Electroceram.*, **4**, 407

- (2000).
- [25] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15, 2007.
- [26] H. M. Rosenstock, J. R. Sites, J. R. Walton and R. Baldock, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2442 (1955).
- [27] R. Madar, C. Bernard, J. Palteau and J. Torres, *Microelectron. Eng.*, **19**, 571 (1992).
- [28] H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka and Y. Katsuya, *J. Solid State Chem.*, **222**, 66 (2015).
- [29] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *Acta. Cryst.*, **B25**, 1233 (1969).
- [30] H. F. Liu, S. J. Chua, G. X. Hu, H. Gong and N. Xiang, *J. Appl. Phys.*, **102**, 083529 (2007).
- [31] J. Narayan, K. Dovidenko, A. K. Sharma and S. Oktyabrsky, *J. Appl. Phys.*, **84**, 2597 (1998).
- [32] H. B. Kang, K. Nakamura, K. Yoshida and K. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 933, (1997).
- [33] I. Suzuki, H. Nagatani, Y. Arima, M. Kita and T. Omata, *Thin Solid Films*, **559**, 112, (2014).
- [34] H.-P. Müller and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **611**, 73 (1992).
- [35] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1966).
- [36] K. Wang, Z. Kou, H. Ma, Y. Wang, S. Wang, C. Xu, J. Guan and D. He, *Solid State Commun.*, **152**, 540, (2012).
- [37] H. Sobotta, H. Neumann, B. Schumann, G. Kühn and V. Riede, *Cryst. Res. Technol.*, **26**, 753 (1991).
- [38] W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **32**, 510 (1960).
- [39] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang and W. Feng, *Comp. Mat. Sci.*, **92**, 92 (2014).
- [40] S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z. Zou and J. Ye, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1560 (2009).
- [41] A. Hussain and P. Reshak, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 9371 (2013).
- [42] S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, B. Segall and K. Kim, *MRS Proc. Vol. 449, Symposium N (III-V Nitrides)* (1997).
- [43] N. W. Johnson, J. A. McLeod and A. Moewes, *J. Phys. Condens. Mat.*, **23**, 445501 (2011).
- [44] Q. F. Li and J. L. Kuo, *J. Appl. Phys.*, **114**, 063715 (2013).
- [45] L. C. Olsen, F. W. Addis and W. Miller, *Solar Cells*, **7**, 247 (1982).
- [46] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci and R. Vasanthi, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 163502 (2006).
- [47] K. Han and M. Tao, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **93**, 153 (2009).
- [48] T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata and J. Nomoto, *Appl. Phys. Express*, **4**, 062301 (2011).

第4章 第一原理計算による β -CuGaO₂ の電子構造と物性の評価

4-1 緒言

第3章では、新物質 β -CuGaO₂ を発見し、それは単接合太陽電池における理論限界変換効率が最大となる 1.47 eV のバンドギャップを有しており、また p 型伝導性を示すことから、ZnO などの n 型酸化物と p/n 接合を形成することで、全酸化物太陽電池の実現が期待できることを論じた。このような、新しい化合物半導体の光学的・電気的な基礎物性を知ることには、物質科学という学術的な側面での重要性だけでなく、各種のデバイスへと応用した際の性能をあらかじめ推し量するという工学的な側面でも大きな意味をもつ。特に β -CuGaO₂ の場合は、太陽電池の光吸収層としての応用が期待されることから、その光学遷移が直接許容遷移であるかどうか、吸収係数の大きさ、電子・ホールの有効質量を知ることが重要である。現在のところ、そのような物性を実験的に測定可能な β -CuGaO₂ の単結晶や高品質の薄膜は得られていない。従って本章では、第一原理計算に基づいて電子構造を計算し、それらの物性を評価した。

完全結晶の電子構造を計算する手法の1つに、密度汎関数法 (Density Functional Theory, DFT 法) がある。DFT 理論は、式 (1) に示すように、外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ のなかで、電子ガス系の基底状態のエネルギーが電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ で一義的に決定されることと、正しい基底状態の $\rho(\mathbf{r})$ に対して E が最小値をとるような汎関数 $F[\rho(\mathbf{r})]$ が存在すること^[1]を根拠としている。

$$E \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad \dots (1)$$

多電子系の計算においては、 $\rho(\mathbf{r})$ に対する E の厳密な依存性を求めることは出来ないため、何らかの近似を導入する必要がある。これまでに、種々の近似法が提案されており、電子密度が局所的に一様であるとみなす局所密度近似法 (Local Density Approximation, LDA^[2]) や、電子密度の勾配を補正した一般化勾配近似法 (Generalized Gradient Approximation, GGA^[3]) が広く用いられてきた。これらの汎関数を用いた場合に半導体のバンドギャップが著しく小さく計算されるという欠点を克服するため、sX-LDA 法 (Screened-exchange LDA, sX-LDA^[4,5]) や Heyd-Scuseria-Ernzerhof 法 (HSE^[6]) などが提案されている。また、強相関電子系の計算には、自己相互作用を補正する項 (U) を導入した LDA+ U 法や GGA+ U 法が提案されている^[7]。第一原理計算は現在も発展途上の研究領域であり、計算結果が汎関数に依存するため、適切な汎関数は物質に依存する。計算結果の信頼性は、計算値と実験値との一致の程度により評価するという方法が広く用いられている。

本章では、種々の汎関数と擬ポテンシャルを用いて β -CuGaO₂ の電子構造を計算し、結晶構造と価電子帯の電子構造、バンドギャップを実験値と比較し、その一致の程度から計算

の信頼性を評価し、最適な計算条件を検討した。最も実験値をよく再現した計算結果に基づいて、 β -CuGaO₂ の光学遷移の型、光吸収係数、電子とホールの有効質量など、太陽電池の光吸収体層に使用する半導体として重要な物性を議論した。

4-2 計算および実験方法

4-2-1 第一原理計算

すべての計算には、計算コード CASTEP^[8]を用いた。GGA (PBE for solid^[3,9]) と HSE06^[6,10]、sX-LDA^[4,5]、LDA+U^[7]の4つの汎関数を使用し、計算を実行した。擬ポテンシャルは、OPIUM^[11]で生成したノルム保存擬ポテンシャル^[12]と、CASTEP に内蔵されているウルトラソフト擬ポテンシャルとウルトラソフト擬ポテンシャル (On-the-fly)^[13]を使用した。汎関数に GGA を使用したときのみノルム保存擬ポテンシャルに加え前記の2種類のウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた計算を行い、その他の汎関数を使用した場合はノルム保存擬ポテンシャルのみを用いて計算を行った。Table 4-1 に、各汎関数を使用した計算における擬ポテンシャル (Pseudo potential) とカットオフエネルギー、Monkhost-Pack グリッド (MP grid) の大きさ、結晶構造を緩和した際の収束条件を示す。原子位置は空間群 $Pna2_1$ で拘束をかけて緩和した。すべての計算において、Cu 3d, 4s, 4p、Ga 3d, 4s, 4p および O 2s, 2p 電子を価電子とした。汎関数に LDA+U を用いた計算では、U は Cu 3d 軌道に導入し、その値は 0~12 eV の範囲で 1 eV 刻みで変化させた。

4-2-2 光電子分光

3-3-3 で述べた方法で作製した β -CuGaO₂ 焼結体をサンプルとして、価電子帯の X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) スペクトルを、静電半球型電子エネルギー分析器を搭載した光電子分光装置 (Kratos Analytical 製、Axis Ultra DLD) を使用して室温で測定した。励起光には α -石英結晶により単色化した AgLa 線 ($h\nu = 2984.2$ eV) を使用した。運動エネルギーが 3 keV の電子の β -CuGaO₂ 中での平均自由行程は 5 nm 程度であるので^[14]、表面から 10 nm 程度の深さからの光電子は検出されていると考えてよい。従って AgLa 線を励起光とした XPS スペクトルは、バルクの情報を十分に反映しているものとして扱える。サンプル表面の一部に Au 薄膜をスパッタリングにより製膜し、その 4f_{7/2} 電子の束縛エネルギーを 84.0 eV とするよう^[15]、束縛エネルギーの値を補正した。また、Au 薄膜のフェルミ端から見積もった装置のエネルギー分解能は、前述の測定条件において約 0.5 eV であった。

Table 4-1. Detailed conditions of each calculation using various functionals and pseudo potentials.

Functionals	Pseudo potential	Cut off (eV)	MP grid	Convergence conditions for the geometry optimization			
				Energy convergence (eV atom ⁻¹)	Maximum ionic displacement (Å)	Maximum force (eV Å ⁻¹)	Maximum stress (GPa)
GGA	Norm-conserving (based on GGA)	840	5×4×5	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}
	Ultrasoft	440	5×4×5	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}
	Ultrasoft (on-the-fly generation)	610	5×4×5	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}
LDA+ <i>U</i>	Norm-conserving (based on LDA)	880	5×4×5	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}
sX-LDA	Norm-conserving (based on Hartee-Fock)	806	3×2×3	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-3}	3.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}
HSE	Norm-conserving (based on Hartee-Fock)	726	2×2×2	2.0×10^{-5}	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}

4-2-3 計算結果の妥当性の評価方法

種々の汎関数を用いた β -CuGaO₂ の第一原理計算により得られた結果は、以下の観点からその妥当性を評価した。

(i). 実験的に決定されている結晶構造の再現

閃亜鉛鉱型構造やウルツ鉱型構造など二元系化合物半導体の結晶構造は、対称性が高いため多くの原子が特殊等価位置を占有する。例えば、閃亜鉛鉱型構造では格子定数 a_0 のほかには自由になるパラメーターは存在せず、ウルツ鉱型構造やデラフォサイト型構造では、格子定数 a_0 および c_0 と酸素の z 座標以外に自由になるパラメーターはない^[16]。このような化合物の場合、各原子の位置を空間群で拘束してやれば、結晶構造の緩和によって各原子間の距離や角度があるべき値から大きく逸脱することはない。これに対し β -CuGaO₂ は、すべての原子が一般等価位置を占有するので^[16]、格子定数 a_0 , b_0 および c_0 と4つの原子の x , y および z 座標の全てが自由なパラメーターとなる。そのため、構造緩和によって得られた構造が、空間群 $Pna2_1$ の対称性を満足していたとしても、各原子間の距離や角度があるべき値の範囲から大きく逸脱する可能性を孕む。また、 β -CuGaO₂ は準安定相であり、本質的に全電子エネルギーが最小となる結晶構造ではないので、使用する汎関数や擬ポテンシャルによっては構造緩和によって再現できない可能性もある。 β -CuGaO₂ の結晶構造は放射光を使用した粉末 X 線回折の Rietveld 解析によって既に決定されているので、構造緩和によって得られた結晶構造が、実験的に決定されている結晶構造を合理的な範囲で再現するか否かにより、計算の妥当性を評価した。

(ii). 価電子帯の XPS の再現

価電子帯最上部 (Valence band maximum; VBM) 近傍の電子構造は、ホールの移動度、光吸収係数などの多くの基礎的な物性を決定する。そのため、計算された価電子帯の電子構造を実測した XPS スペクトルと比較し、計算結果の妥当性を評価した。特に、 β -CuGaO₂ では、価電子帯の上部が主に Cu 3d 軌道から構成されるので、Cu 3d バンドのエネルギーや分散が β -CuGaO₂ のナローバンドギャップや p 型伝導性の発現に大いに寄与していると推察される。このような観点から、価電子帯の XPS スペクトルを計算によって再現できるか否かは、計算結果の妥当性の評価において特に重要だと言える。

(iii). バンドギャップの再現性

GGA や LDA を汎関数として用いた計算ではバンドギャップが実測よりも小さく計算されることが良く知られており^[17-20]、 β -CuGaO₂ のような狭いバンドギャップ半導体では、バンドギャップが開かない (マイナスとなる) 可能性が大いにある。バンドギャップが開かなければ半導体としての特徴を議論することは全くできない。ただし、現在の第一原理計算は、バンドギャップの大きさを議論できる段階には至っていないので、バンドギャップが実測と比べて多少の大小があったとしても、それは十分に許

容できる結果として良いだろう。

4-3 計算および実験結果と考察

4-3-1 種々の汎関数により求めた β -CuGaO₂ の結晶構造と電子構造

4-3-1-1 緩和構造

汎関数に GGA と LDA+ U ($U = 0, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 12$ eV)、sX-LDA を使用し構造緩和した際に得られた結晶構造のパラメーター——格子定数と Cu-O, Ga-O 距離、O-Cu-O, O-Ga-O, Cu-O-Cu, Ga-O-Ga および Cu-O-Ga 結合角——と、それらと実測値^[21]との差をそれぞれ Tables 4-2~4-10 に示す(ただし、LDA+ U を使用した場合については、 $U = 0, 3, 6, 9, 12$ eV での計算結果のみを掲載した)。また、構造緩和により得られた格子定数、結合距離および結合角と実測値との差を、汎関数の種類と U の値に対して整理した図を Figures 4-1, 4-2, 4-3 および 4-4 に示す。

GGA を汎関数として使用し、ウルトラソフト擬ポテンシャルとウルトラソフト擬ポテンシャル (On-the-fly) を用いて緩和した結晶構造の格子定数は、実測との差 (Figure 4-1) が 3.5 % 以下であり、おおむね実測値を再現していた。しかし、Cu-O 距離 (Figure 4-2) の一部は 8% 以上も実測値から外れていた。特に、最も長い Cu-O 距離は 2.4 Å にも及び、Cu⁺ と O²⁻ のイオン半径がそれぞれ 0.60 Å と 1.38 Å である^[22]ことを考慮すると、実質的にこれらの原子が結合しているとは考えにくく、Cu⁺ は 3 配位もしくは 3+1 配位構造となっていた。Cu-O 距離が実測値から大きく外れるのと同様に、O-Cu-O, Cu-O-Cu および Cu-O-Ga 結合角もそれぞれ 15% 以上実測値からずれており (Figures 4-3, 4-4)、この緩和構造中の CuO₄ と OGa₂Cu₂ 四面体の形状は、実験的に決定した β -CuGaO₂ 中のそれとは大きく異なった。これらの結果は、ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた GGA での計算では β -CuGaO₂ の構造は再現できないことを示している。前述したように、 β -CuGaO₂ の価電子帯の電子構造には Cu 3d 軌道の寄与が大きい。すなわち、Cu 原子周辺の局所構造は Cu 3d 軌道の広がり強く影響するものと思われるので、ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた GGA 汎関数による計算結果を基にして、電子構造の詳細を議論することはできないと結論した。

汎関数に GGA (ノルム保存型擬ポテンシャル) と LDA (LDA+ U ($U = 0$ eV)) を用いた計算によって得られた緩和構造では、格子定数 a_0 と b_0 の実測構造からのずれは 3% 以下であった (Figure 4-1)。汎関数に LDA を用いた計算では GGA を用いた場合より格子定数が小さく計算されることが知られており^[23]、本計算においても a_0 , b_0 , c_0 のいずれにおいても LDA を使用した計算結果の方が小さかった。Figure 4-2 に示すように、緩和構造の Cu-O 距離は、GGA で最大 5.2%、LDA で最大 7.3% 実測構造のそれからずれていたが、四本の Cu-O 距離はいずれの場合も 2.0~2.2 Å の範囲内にあり、Cu 原子は 4 配位といえる。しかしながら、O-Cu-O, Cu-O-Cu, Cu-O-Ga 結合角は実測構造中のそれから 10% 程度ずれるものも見られ

た (Figures 4-3, 4-4)。したがって、ノルム保存型擬ポテンシャルを用い汎関数を GGA と LDA とした計算では、Cu 原子の 4 配位構造は再現できるものの実験的に決定した β -CuGaO₂ の結晶構造を完全に再現しているとはいえなかった。

LDA+ U を用いて計算した緩和構造では、格子定数 a_0 , b_0 , c_0 のいずれも $U \leq 3$ eV の範囲では U 値の増大に伴い急速に実測値に近づき、 $U \geq 4$ eV では実測値に近い値（実測値との差は最大でも 1.2%）でほぼ一定であった (Figure 4-1)。また、Cu-O 距離や O-Cu-O、Cu-O-Cu、Cu-O-Ga 結合角も、 U の導入により格子定数と同様に実測値へと近づいていった (Figures 4-2, 4-3, 4-4)。例えば、 $U = 6$ eV の LDA+ U の計算では、O-Cu-O 結合角は最も実測構造とずれた結合でも差は 4.7% であり、4 eV 以上の U を導入することで実験的に決定された結晶構造がよく再現されることが明らかとなった。

汎関数に sX-LDA を使用し計算した緩和構造は、格子定数 a_0 および b_0 と Cu-O 距離において実測構造との差が大きい点で LDA+ U ($U \geq 4$ eV) のそれには及ばなかったものの (Figures 4-1, 4-2)、実験的に決定された構造を概ね再現したと言える。

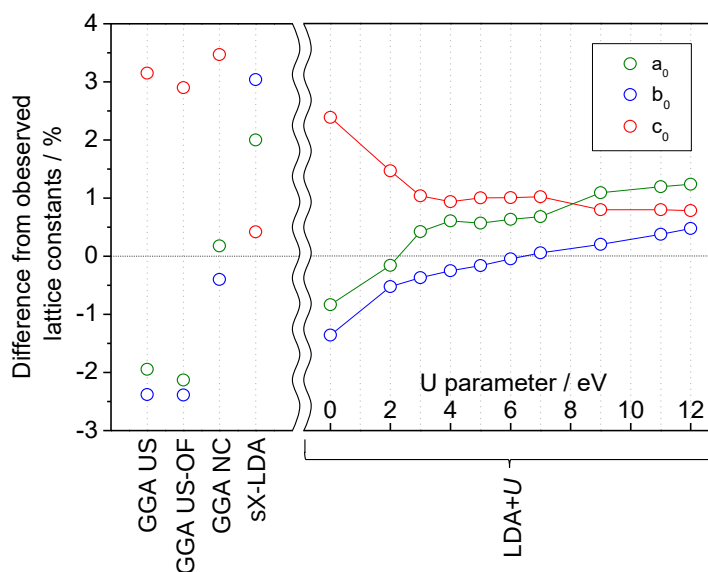


Figure 4-1. Difference in lattice parameters a_0 , b_0 , and c_0 of β -CuGaO₂ between the experimentally observed and calculated results for GGA with ultrasoft pseudo-potential (GGA US), GGA with ultrasoft pseudo-potential (on-the-fly) (GGA US-OF), GGA with norm-conserving pseudo-potential (GGA NC), sX-LDA and LDA+ U . The observed lattice parameters (Ref. 21) are set as the zero axis.

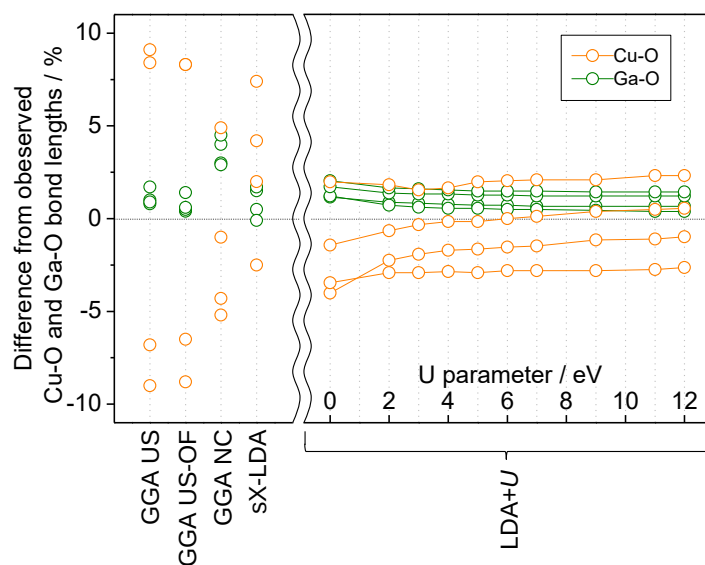


Figure 4-2. Difference in Cu-O and Ga-O bond angles of β -CuGaO₂ between the experimentally observed and calculated results with various functionals. The observed bond lengths (Ref. 21) are set as the zero axis.

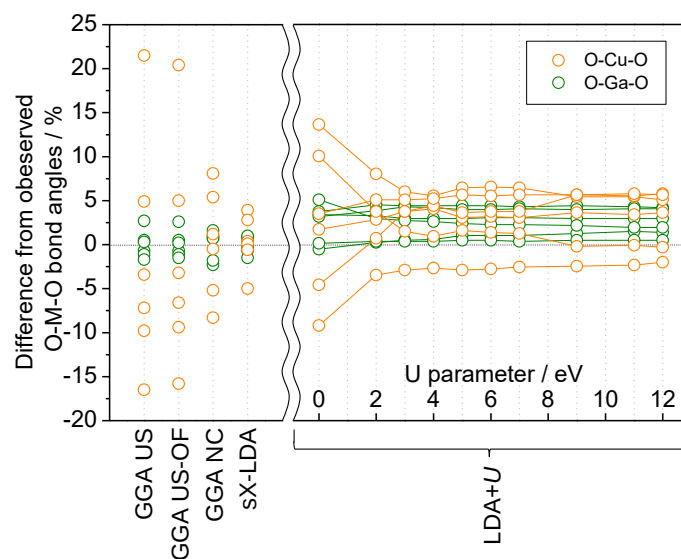


Figure 4-3. Difference in O-Cu-O and O-Ga-O bond lengths of β -CuGaO₂ between the experimentally observed and calculated results with various functionals. The observed bond angles (Ref. 21) are set as the zero axis.

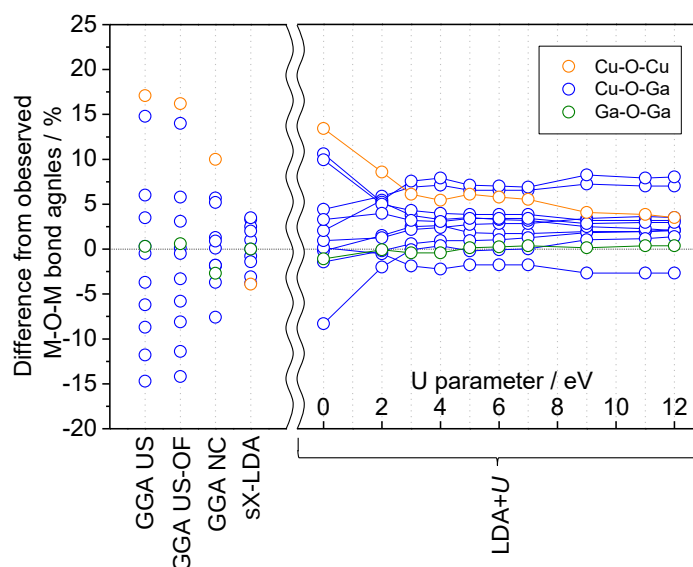


Figure 4-4. Difference in M-O-M bond angles of β -CuGaO₂ between the experimentally observed and calculated results with various functionals. The observed bond angles (Ref. 21) are set as the zero axis.

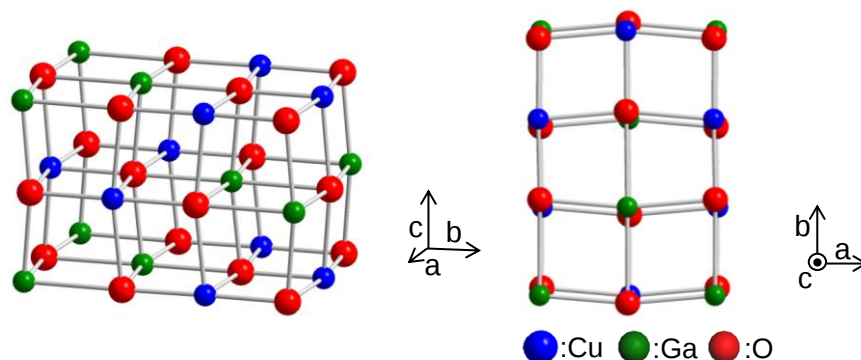


Figure 4-5. Schematic illustration of crystal structure of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization with HSE06.

汎関数に HSE06 を使用した緩和構造は、Figure 4-5 に示すように、すべての原子が 6 配位となり岩塩型に類似した構造であった。すなわち、HSE06 では β -NaFeO₂ 型構造の β -CuGaO₂ を全く再現できなかった。

Figures 4-2, 4-3, 4-4 からわかるように、いずれの汎関数を用いた場合でも Ga-O 距離や O-Ga-O および Ga-O-Ga 結合角は実測構造のそれと非常によく一致している。汎関数の違いが現れるのは Cu-O 距離や O-Cu-O, Cu-O-Cu および Cu-O-Ga 結合角、すなわち Cu 原子の関わる結合についてである。このことは、GaO₄四面体は Ga の 4s 軌道と O の 2p 軌道による sp³ 混成軌道から構成される一方で、CuO₄四面体は Cu 3d 軌道と O 2p 軌道による異方性の

強い d-p 結合によって構成されていることと関連があると思われる。 U の導入により Cu 原子の関わる結合の距離や角度が実測値に近づいたことは、Cu 3d 軌道と O 2p 軌道の d-p 結合を再現するために Cu 3d 軌道の自己相互作用を補正することが必要だったことを示している。

Table 4-2. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the **GGA** calculation (Calc.) with **ultrasoft-pseudopotential** and differences (Diff.) from experimentally observed results (Obs.). Large differences ($\geq 5\%$) are emphasized with bold.

Lattice parameter			
Direction	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
a_0	5.354	5.460	-1.9%
b_0	6.453	6.610	-2.4%
c_0	5.440	5.274	+3.1%

Atomic Parameter					
Element	Site	Direction	Calc.	Obs.	Diff.
Cu	4a	x	0.456	0.441	+1.5%
		y	0.173	0.129	+4.4%
		z	0.558	0.505	+5.3%
Ga	4a	x	0.086	0.078	+0.8%
		y	0.12	0.123	-0.3%
		z	0	0	+0.0%
O(1)	4a	x	0.424	0.407	1.7%
		y	0.129	0.141	-1.2%
		z	0.912	0.909	+0.3%
O(2)	4a	x	0.439	0.442	-0.3%
		y	0.606	0.6	+0.6%
		z	0.842	0.849	-0.7%

Bond length							
Cu-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Cu-O(1)	1.951	2.144	-9.0%	Ga-O(1)	1.877	1.862	+0.8%
Cu-O(1)'	2.197	2.026	+8.4%	Ga-O(1)'	1.897	1.879	+1.0%
Cu-O(2)	2.462	2.256	+9.1%	Ga-O(2)	1.865	1.848	+0.9%
Cu-O(2)'	1.934	2.074	-6.8%	Ga-O(2)'	1.869	1.837	+1.7%

Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Cu-O(1)'	104.8	108.4	-3.4%	Cu-O(1)-Cu'	117.5	100.3	+17.1%
O(1)-Cu-O(2)	111.8	106.6	+4.9%	Cu-O(1)-Ga	94.9	104.0	-8.7%
O(1)-Cu-O(2)'	137.2	112.9	+21.5%	Cu-O(1)-Ga'	110.0	109.7	+0.3%
O(1)'-Cu-O(2)	85.5	102.4	-16.5%	Cu'-O(1)-Ga	122.1	118.0	+3.5%
O(1)'-Cu-O(2)'	110.4	122.4	-9.8%	Cu'-O(1)-Ga'	99.4	106.0	-6.2%
O(2)-Cu-O(2)'	94.9	102.2	-7.2%	Ga-O(1)-Ga'	113.5	117.8	-3.7%
O(1)-Ga-O(1)'	110.5	111.3	-0.7%	Cu-O(2)-Cu'	80.1	93.9	-14.7%
O(1)-Ga-O(2)	109.0	108.5	+0.5%	Cu-O(2)-Ga	126.3	110.0	+14.8%
O(1)-Ga-O(2)'	108.0	109.2	-1.1%	Cu-O(2)-Ga'	100.1	113.5	-11.8%
O(1)'-Ga-O(2)	105.2	107.0	-1.7%	Cu'-O(2)-Ga	114.0	107.6	+6.0%
O(1)'-Ga-O(2)'	111.1	110.8	+0.3%	Cu'-O(2)-Ga'	106.0	106.5	-0.5%
O(2)-Ga-O(2)'	113.0	110.0	+2.7%	Ga-O(2)-Ga'	121.9	121.5	+0.3%

Table 4-3. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the **GGA** calculation with **ultrasoft-pseudopotential (On-the-fly)** and the experimentally observed results. Large differences ($\geq 5\%$) are emphasized with bold.

Lattice parameter							
Direction		Calc. (Å)		Obs. (Å)		Diff.	
a_0		5.344		5.460		-2.1%	
b_0		6.452		6.610		-2.4%	
c_0		5.427		5.274		+2.9%	
Atomic Parameter							
Element	Site	Direction		Calc.	Obs.	Diff.	
Cu	4a	x		0.454	0.441	+1.3%	
		y		0.171	0.129	+4.2%	
		z		0.556	0.505	5.1%	
Ga	4a	x		0.085	0.078	+0.7%	
		y		0.121	0.123	-0.2%	
		z		0	0	+0.0%	
O(1)	4a	x		0.423	0.407	+1.6%	
		y		0.13	0.141	-1.1%	
		z		0.912	0.909	+0.3%	
O(2)	4a	x		0.44	0.442	-0.2%	
		y		0.605	0.6	+0.5%	
		z		0.841	0.849	-0.8%	
Bond length							
Cu-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Cu-O(1)	1.956	2.144	-8.8%	Ga-O(1)	1.870	1.862	+0.4%
Cu-O(1)'	2.195	2.026	+8.3%	Ga-O(1)'	1.889	1.879	+0.5%
Cu-O(2)	2.443	2.256	+8.3%	Ga-O(2)	1.859	1.848	+0.6%
Cu-O(2)'	1.940	2.074	-6.5%	Ga-O(2)'	1.862	1.837	+1.4%
Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Cu-O(1)'	104.9	108.4	-3.2%	Cu-O(1)-Cu'	116.5	100.3	+16.2%
O(1)-Cu-O(2)	112.0	106.6	+5.0%	Cu-O(1)-Ga	95.6	104.0	-8.1%
O(1)-Cu-O(2)'	135.9	112.9	+20.4%	Cu-O(1)-Ga'	109.8	109.7	+0.1%
O(1)'-Cu-O(2)	86.2	102.4	-15.8%	Cu'-O(1)-Ga	121.7	118.0	+3.1%
O(1)'-Cu-O(2)'	110.9	122.4	-9.4%	Cu'-O(1)-Ga'	99.8	106.0	-5.8%
O(2)-Cu-O(2)'	95.5	102.2	-6.6%	Ga-O(1)-Ga'	113.9	117.8	-3.3%
O(1)-Ga-O(1)'	110.5	111.3	-0.7%	Cu-O(2)-Cu'	80.6	93.9	-14.2%
O(1)-Ga-O(2)	109.1	108.5	+0.5%	Cu-O(2)-Ga	125.4	110.0	+14.0%
O(1)-Ga-O(2)'	108.0	109.2	-1.1%	Cu-O(2)-Ga'	100.5	113.5	-11.4%
O(1)'-Ga-O(2)	105.4	107.0	-1.5%	Cu'-O(2)-Ga	113.8	107.6	+5.8%
O(1)'-Ga-O(2)'	111.0	110.8	+0.2%	Cu'-O(2)-Ga'	105.9	106.5	-0.5%
O(2)-Ga-O(2)'	112.9	110.0	+2.6%	Ga-O(2)-Ga'	122.2	121.5	+0.6%

Table 4-4. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the **GGA** calculation with **norm-conserving pseudopotential** and the experimentally observed results. Large differences ($\geq 5\%$) are emphasized with bold.

Lattice parameter			
Direction	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
a_0	5.470	5.460	+0.2%
b_0	6.584	6.610	-0.4%
c_0	5.457	5.274	+3.5%

Atomic Parameter					
Element	Site	Direction	Calc.	Obs.	Diff.
Cu	4a	x	0.425	0.441	-1.6%
		y	0.143	0.129	+1.4%
		z	0.524	0.505	+1.9%
Ga	4a	x	0.086	0.078	+0.8%
		y	0.121	0.123	-0.2%
		z	0	0	+0.0%
O(1)	4a	x	0.421	0.407	+1.4%
		y	0.134	0.141	-0.7%
		z	0.897	0.909	-1.2%
O(2)	4a	x	0.428	0.442	-1.4%
		y	0.609	0.6	+0.9%
		z	0.851	0.849	+0.2%

Bond length							
Cu-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Cu-O(1)	2.033	2.144	-5.2%	Ga-O(1)	1.918	1.862	+3.0%
Cu-O(1)'	2.126	2.026	+4.9%	Ga-O(1)'	1.934	1.879	+2.9%
Cu-O(2)	2.160	2.256	-4.3%	Ga-O(2)	1.921	1.848	+4.0%
Cu-O(2)'	2.053	2.074	-1.0%	Ga-O(2)'	1.919	1.837	+4.5%

Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Cu-O(1)'	107.9	108.4	-0.5%	Cu-O(1)-Cu'	110.3	100.3	+10.0%
O(1)-Cu-O(2)	115.2	106.6	+8.1%	Cu-O(1)-Ga	105.3	104.0	+1.3%
O(1)-Cu-O(2)'	119.0	112.9	+5.4%	Cu-O(1)-Ga'	107.7	109.7	-1.8%
O(1)'-Cu-O(2)	97.1	102.4	-5.2%	Cu'-O(1)-Ga	115.8	118.0	-1.9%
O(1)'-Cu-O(2)'	112.2	122.4	-8.3%	Cu'-O(1)-Ga'	104.1	106.0	-1.8%
O(2)-Cu-O(2)'	103.4	102.2	+1.2%	Ga-O(1)-Ga'	113.5	117.8	-3.7%
O(1)-Ga-O(1)'	108.8	111.3	-2.3%	Cu-O(2)-Cu'	94.0	93.9	+0.1%
O(1)-Ga-O(2)	109.6	108.5	+1.0%	Cu-O(2)-Ga	116.3	110.0	+5.7%
O(1)-Ga-O(2)'	110.0	109.2	+0.8%	Cu-O(2)-Ga'	104.9	113.5	-7.6%
O(1)'-Ga-O(2)	107.8	107.0	+0.7%	Cu'-O(2)-Ga	113.2	107.6	+5.2%
O(1)'-Ga-O(2)'	108.8	110.8	-1.8%	Cu'-O(2)-Ga'	107.4	106.5	+0.9%
O(2)-Ga-O(2)'	111.8	110.0	+1.6%	Ga-O(2)-Ga'	118.2	121.5	-2.7%

Table 4-5. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the **LDA ($U = 0$)** calculation with **norm-conserving pseudopotential** and the experimentally observed results. Large differences ($\geq 5\%$) are emphasized with bold.

Lattice parameter			
Direction	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
a_0	5.414	5.460	-0.8%
b_0	6.520	6.610	-1.4%
c_0	5.400	5.274	2.4%

Atomic Parameter					
Element	Site	Direction	Calc.	Obs.	Diff.
Cu	4a	x	0.421	0.441	-2.0%
		y	0.142	0.129	+1.3%
		z	0.523	0.505	+1.8%
Ga	4a	x	0.087	0.078	0.9%
		y	0.121	0.123	-0.2%
		z	0	0	0.0%
O(1)	4a	x	0.422	0.407	+1.5%
		y	0.135	0.141	-0.6%
		z	0.897	0.909	-1.2%
O(2)	4a	x	0.43	0.442	-1.2%
		y	0.608	0.6	+0.8%
		z	0.851	0.849	+0.2%

Bond length							
Cu-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Cu-O(1)	1.988	2.144	-7.3%	Ga-O(1)	1.902	1.862	+2.1%
Cu-O(1)'	2.098	2.026	3.6%	Ga-O(1)'	1.921	1.879	+2.2%
Cu-O(2)	2.114	2.256	-6.3%	Ga-O(2)	1.906	1.848	+3.1%
Cu-O(2)'	2.020	2.074	-2.6%	Ga-O(2)'	1.905	1.837	+3.7%

Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Cu-O(1)'	107.6	108.4	-0.7%	Cu-O(1)-Cu'	110.0	100.3	+9.7%
O(1)-Cu-O(2)	117.2	106.6	+9.9%	Cu-O(1)-Ga	105.7	104.0	+1.7%
O(1)-Cu-O(2)'	120.5	112.9	+6.7%	Cu-O(1)-Ga'	107.0	109.7	-2.4%
O(1)'-Cu-O(2)	95.9	102.4	-6.3%	Cu'-O(1)-Ga	115.6	118.0	-2.1%
O(1)'-Cu-O(2)'	109.7	122.4	-10.4%	Cu'-O(1)-Ga'	104.6	106.0	-1.4%
O(2)-Cu-O(2)'	103.1	102.2	+0.9%	Ga-O(1)-Ga'	113.7	117.8	-3.5%
O(1)-Ga-O(1)'	108.4	111.3	-2.7%	Cu-O(2)-Cu'	93.6	93.9	-0.4%
O(1)-Ga-O(2)	109.7	108.5	+1.1%	Cu-O(2)-Ga	118.0	110.0	+7.2%
O(1)-Ga-O(2)'	110.1	109.2	+0.8%	Cu-O(2)-Ga'	102.6	113.5	-9.6%
O(1)'-Ga-O(2)	107.6	107.0	+0.6%	Cu'-O(2)-Ga	114.7	107.6	+6.6%
O(1)'-Ga-O(2)'	108.5	110.8	-2.1%	Cu'-O(2)-Ga'	107.3	106.5	+0.7%
O(2)-Ga-O(2)'	112.5	110.0	+2.3%	Ga-O(2)-Ga'	117.6	121.5	-3.2%

Table 4-6. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the **LDA+*U* for *U* = 3 eV** calculation with **norm-conserving pseudopotential** and the experimentally observed results. Large differences ($\geq 5\%$) are emphasized with bold.

Lattice parameter							
Direction		Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.			
a_0		5.483	5.460	0.4%			
b_0		6.586	6.610	-0.4%			
c_0		5.329	5.274	1.0%			
Atomic Parameter							
Element	Site	Direction	Calc.	Obs.	Diff.		
Cu	$4a$	x	0.426	0.441	-1.5%		
		y	0.129	0.129	+0.0%		
		z	0.506	0.505	+0.1%		
Ga	$4a$	x	0.082	0.078	+0.4%		
		y	0.123	0.123	+0.0%		
		z	0	0	+0.0%		
O(1)	$4a$	x	0.41	0.407	+0.3%		
		y	0.142	0.141	+0.1%		
		z	0.894	0.909	-1.5%		
O(2)	$4a$	x	0.434	0.442	-0.8%		
		y	0.608	0.6	+0.8%		
		z	0.854	0.849	+0.5%		
Bond length							
Cu-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Cu-O(1)	2.069	2.144	-3.5%	Ga-O(1)	1.890	1.862	+1.5%
Cu-O(1)'	2.083	2.026	+2.8%	Ga-O(1)'	1.900	1.879	+1.1%
Cu-O(2)	2.137	2.256	-5.3%	Ga-O(2)	1.893	1.848	+2.4%
Cu-O(2)'	2.062	2.074	-0.6%	Ga-O(2)'	1.890	1.837	+2.9%
Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Cu-O(1)'	109.6	108.4	+1.1%	Cu-O(1)-Cu'	103.6	100.3	+3.2%
O(1)-Cu-O(2)	109.9	106.6	+3.1%	Cu-O(1)-Ga	108.0	104.0	+3.9%
O(1)-Cu-O(2)'	111.9	112.9	-0.9%	Cu-O(1)-Ga'	109.7	109.7	+0.0%
O(1)'-Cu-O(2)	103.5	102.4	+1.1%	Cu'-O(1)-Ga	113.4	118.0	-3.9%
O(1)'-Cu-O(2)'	116.5	122.4	-4.8%	Cu'-O(1)-Ga'	105.7	106.0	-0.3%
O(2)-Cu-O(2)'	104.6	102.2	+2.3%	Ga-O(1)-Ga'	115.7	117.8	-1.7%
O(1)-Ga-O(1)'	109.3	111.3	-1.8%	Cu-O(2)-Cu'	98.1	93.9	+4.5%
O(1)-Ga-O(2)	110.3	108.5	+1.7%	Cu-O(2)-Ga	111.2	110.0	+1.1%
O(1)-Ga-O(2)'	109.7	109.2	+0.4%	Cu-O(2)-Ga'	110.9	113.5	-2.3%
O(1)'-Ga-O(2)	108.7	107.0	+1.6%	Cu'-O(2)-Ga	109.3	107.6	+1.6%
O(1)'-Ga-O(2)'	108.7	110.8	-1.9%	Cu'-O(2)-Ga'	107.1	106.5	+0.6%
O(2)-Ga-O(2)'	110.2	110.0	+0.2%	Ga-O(2)-Ga'	118.3	121.5	-2.6%

Table 4-7. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the **LDA+U** for $U = 6$ eV calculation with **norm-conserving pseudopotential** and the experimentally observed results. Large differences ($\geq 5\%$) are emphasized with bold.

Lattice parameter							
Direction		Calc. (Å)		Obs. (Å)		Diff.	
a_0		5.495		5.460		+0.6%	
b_0		6.607		6.610		-0.1%	
c_0		5.327		5.274		+1.0%	
Atomic Parameter							
Element	Site	Direction		Calc.	Obs.	Diff.	
Cu	$4a$	x		0.423	0.441	-1.8%	
		y		0.13	0.129	+0.1%	
		z		0.506	0.505	+0.1%	
Ga	$4a$	x		0.082	0.078	+0.4%	
		y		0.124	0.123	+0.1%	
		z		0	0	+0.0%	
O(1)	$4a$	x		0.41	0.407	+0.3%	
		y		0.142	0.141	+0.1%	
		z		0.896	0.909	-1.3%	
O(2)	$4a$	x		0.436	0.442	-0.6%	
		y		0.606	0.6	+0.6%	
		z		0.854	0.849	+0.5%	
Bond length							
Cu-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Cu-O(1)	2.083	2.144	-2.8%	Ga-O(1)	1.886	1.862	+1.3%
Cu-O(1)'	2.100	2.026	+3.7%	Ga-O(1)'	1.896	1.879	+0.9%
Cu-O(2)	2.140	2.256	-5.1%	Ga-O(2)	1.890	1.848	+2.3%
Cu-O(2)'	2.075	2.074	0%	Ga-O(2)'	1.887	1.837	+2.7%
Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Cu-O(1)'	109.0	108.4	+0.6%	Cu-O(1)-Cu'	103.2	100.3	+2.9%
O(1)-Cu-O(2)	110.4	106.6	+3.6%	Cu-O(1)-Ga	107.7	104.0	+3.6%
O(1)-Cu-O(2)'	111.8	112.9	-1.0%	Cu-O(1)-Ga'	109.0	109.7	-0.7%
O(1)'-Cu-O(2)	103.5	102.4	+1.1%	Cu'-O(1)-Ga	113.5	118.0	-3.8%
O(1)'-Cu-O(2)'	116.7	122.4	-4.7%	Cu'-O(1)-Ga'	106.3	106.0	+0.3%
O(2)-Cu-O(2)'	105.0	102.2	+2.7%	Ga-O(1)-Ga'	116.3	117.8	-1.3%
O(1)-Ga-O(1)'	109.9	111.3	-1.3%	Cu-O(2)-Cu'	97.7	93.9	+4.0%
O(1)-Ga-O(2)	110.3	108.5	+1.7%	Cu-O(2)-Ga	110.8	110.0	+0.7%
O(1)-Ga-O(2)'	109.7	109.2	+0.5%	Cu-O(2)-Ga'	110.9	113.5	-2.3%
O(1)'-Ga-O(2)	108.4	107.0	+1.3%	Cu'-O(2)-Ga	108.9	107.6	+1.2%
O(1)'-Ga-O(2)'	108.8	110.8	-1.8%	Cu'-O(2)-Ga'	107.3	106.5	+0.8%
O(2)-Ga-O(2)'	109.8	110.0	-0.2%	Ga-O(2)-Ga'	119.1	121.5	-2.0%

Table 4-8. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the **LDA+*U*** for ***U* = 9 eV** calculation with **norm-conserving pseudopotential** and the experimentally observed results. Large differences ($\geq 5\%$) are emphasized with bold.

Lattice parameter							
Direction		Calc. (Å)		Obs. (Å)		Diff.	
a_0		5.520		5.460		+1.1%	
b_0		6.624		6.610		+0.2%	
c_0		5.316		5.274		+0.8%	
Atomic Parameter							
Element	Site	Direction		Calc.	Obs.	Diff.	
Cu	4a	x		0.422	0.441	-1.9%	
		y		0.127	0.129	-0.2%	
		z		0.502	0.505	-0.3%	
Ga	4a	x		0.081	0.078	+0.3%	
		y		0.124	0.123	+0.1%	
		z		0	0	+0.0%	
O(1)	4a	x		0.406	0.407	-0.1%	
		y		0.144	0.141	+0.3%	
		z		0.896	0.909	-1.3%	
O(2)	4a	x		0.437	0.442	-0.5%	
		y		0.606	0.6	+0.6%	
		z		0.854	0.849	+0.5%	
Bond length							
Cu-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Cu-O(1)	2.098	2.144	-2.1%	Ga-O(1)	1.884	1.862	+1.2%
Cu-O(1)'	2.104	2.026	+3.8%	Ga-O(1)'	1.894	1.879	+0.8%
Cu-O(2)	2.140	2.256	-5.1%	Ga-O(2)	1.889	1.848	+2.2%
Cu-O(2)'	2.088	2.074	+0.7%	Ga-O(2)'	1.885	1.837	+2.6%
Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Cu-O(1)'	109.5	108.4	+1.0%	Cu-O(1)-Cu'	101.7	100.3	1.4%
O(1)-Cu-O(2)	109.4	106.6	+2.6%	Cu-O(1)-Ga	108.3	104.0	4.2%
O(1)-Cu-O(2)'	110.2	112.9	-2.4%	Cu-O(1)-Ga'	109.2	109.7	-0.5%
O(1)'-Cu-O(2)	105.3	102.4	+2.8%	Cu'-O(1)-Ga	112.6	118.0	-4.6%
O(1)'-Cu-O(2)'	117.0	122.4	-4.4%	Cu'-O(1)-Ga'	106.9	106.0	0.8%
O(2)-Cu-O(2)'	105.0	102.2	+2.8%	Ga-O(1)-Ga'	117.1	117.8	-0.6%
O(1)-Ga-O(1)'	110.1	111.3	-1.1%	Cu-O(2)-Cu'	98.7	93.9	+5.1%
O(1)-Ga-O(2)	110.3	108.5	+1.7%	Cu-O(2)-Ga	110.0	110.0	+0.0%
O(1)-Ga-O(2)'	109.7	109.2	+0.4%	Cu-O(2)-Ga'	112.0	113.5	-1.3%
O(1)'-Ga-O(2)	108.4	107.0	+1.3%	Cu'-O(2)-Ga	108.3	107.6	+0.6%
O(1)'-Ga-O(2)'	108.8	110.8	-1.8%	Cu'-O(2)-Ga'	106.9	106.5	+0.3%
O(2)-Ga-O(2)'	109.6	110.0	-0.3%	Ga-O(2)-Ga'	119.0	121.5	-2.1%

Table 4-9. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the **LDA+U** for $U = 12$ eV calculation with **norm-conserving pseudopotential** and the experimentally observed results.

Lattice parameter			
Direction	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
a_0	5.528	5.460	+1.2%
b_0	6.642	6.610	+0.5%
c_0	5.316	5.274	+0.8%

Atomic Parameter					
Element	Site	Direction	Calc.	Obs.	Diff.
Cu	4a	x	0.423	0.441	-1.8%
		y	0.126	0.129	-0.3%
		z	0.502	0.505	-0.3%
Ga	4a	x	0.08	0.078	+0.2%
		y	0.125	0.123	+0.2%
		z	0	0	+0.0%
O(1)	4a	x	0.405	0.407	-0.2%
		y	0.145	0.141	+0.4%
		z	0.897	0.909	-1.2%
O(2)	4a	x	0.438	0.442	-0.4%
		y	0.605	0.6	+0.5%
		z	0.854	0.849	+0.5%

Bond length							
Cu-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Cu-O(1)	2.105	2.144	-1.8%	Ga-O(1)	1.884	1.862	+1.2%
Cu-O(1)'	2.111	2.026	4.2%	Ga-O(1)'	1.893	1.879	+0.7%
Cu-O(2)	2.147	2.256	-4.8%	Ga-O(2)	1.888	1.848	+2.2%
Cu-O(2)'	2.095	2.074	+1.0%	Ga-O(2)'	1.884	1.837	+2.6%

Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Cu-O(1)'	109.5	108.4	+1.0%	Cu-O(1)-Cu'	101.2	100.3	+0.9%
O(1)-Cu-O(2)	109.0	106.6	+2.3%	Cu-O(1)-Ga	108.2	104.0	+4.0%
O(1)-Cu-O(2)'	110.0	112.9	-2.5%	Cu-O(1)-Ga'	109.3	109.7	-0.4%
O(1)'-Cu-O(2)	105.3	102.4	+2.9%	Cu'-O(1)-Ga	112.6	118.0	-4.6%
O(1)'-Cu-O(2)'	117.5	122.4	-4.0%	Cu'-O(1)-Ga'	107.0	106.0	+0.9%
O(2)-Cu-O(2)'	105.1	102.2	+2.8%	Ga-O(1)-Ga'	117.4	117.8	-0.3%
O(1)-Ga-O(1)'	110.2	111.3	-1.0%	Cu-O(2)-Cu'	98.5	93.9	+4.9%
O(1)-Ga-O(2)	110.1	108.5	+1.5%	Cu-O(2)-Ga	109.6	110.0	-0.4%
O(1)-Ga-O(2)'	109.6	109.2	+0.4%	Cu-O(2)-Ga'	112.4	113.5	-1.0%
O(1)'-Ga-O(2)	108.5	107.0	+1.4%	Cu'-O(2)-Ga	108.2	107.6	+0.6%
O(1)'-Ga-O(2)'	108.8	110.8	-1.8%	Cu'-O(2)-Ga'	106.9	106.5	+0.4%
O(2)-Ga-O(2)'	109.5	110.0	-0.5%	Ga-O(2)-Ga'	119.2	121.5	-1.9%

Table 4-10. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the **sX-LDA** calculation with **norm-conserving pseudopotential** and the experimentally observed results. Large differences ($\geq 5\%$) are emphasized with bold.

Lattice parameter			
Direction	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
a_0	5.569	5.460	+2.0%
b_0	6.811	6.610	+3.0%
c_0	5.296	5.274	+0.4%

Atomic Parameter					
Element	Site	Direction	Calc.	Obs.	Diff.
Cu	4a	x	0.425	0.441	-1.6%
		y	0.124	0.129	-0.5%
		z	0.495	0.505	-1.0%
Ga	4a	x	0.076	0.078	-0.2%
		y	0.126	0.123	+0.3%
		z	0	0	+0.0%
O(1)	4a	x	0.398	0.407	-0.9%
		y	0.152	0.141	+1.1%
		z	0.906	0.909	-0.3%
O(2)	4a	x	0.445	0.442	+0.3%
		y	0.599	0.6	-0.1%
		z	0.852	0.849	+0.3%

Bond length							
Cu-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Cu-O(1)	2.187	2.144	+2.0%	Ga-O(1)	1.871	1.862	+0.5%
Cu-O(1)'	2.175	2.026	+7.4%	Ga-O(1)'	1.877	1.879	-0.1%
Cu-O(2)	2.200	2.256	-2.5%	Ga-O(2)	1.875	1.848	+1.5%
Cu-O(2)'	2.161	2.074	+4.2%	Ga-O(2)'	1.869	1.837	+1.7%

Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Cu-O(1)'	108.8	108.4	+0.4%	Cu-O(1)-Cu'	96.4	100.3	-3.9%
O(1)-Cu-O(2)	106.7	106.6	+0.1%	Cu-O(1)-Ga	107.4	104.0	+3.3%
O(1)-Cu-O(2)'	107.2	112.9	-5.0%	Cu-O(1)-Ga'	108.8	109.7	-0.8%
O(1)'-Cu-O(2)	106.4	102.4	+3.9%	Cu'-O(1)-Ga	113.5	118.0	-3.8%
O(1)'-Cu-O(2)'	121.7	122.4	-0.6%	Cu'-O(1)-Ga'	107.1	106.0	+1.0%
O(2)-Cu-O(2)'	105.1	102.2	+2.8%	Ga-O(1)-Ga'	120.8	117.8	+2.5%
O(1)-Ga-O(1)'	111.0	111.3	-0.3%	Cu-O(2)-Cu'	97.2	93.9	+3.5%
O(1)-Ga-O(2)	109.5	108.5	+0.9%	Cu-O(2)-Ga	106.6	110.0	-3.1%
O(1)-Ga-O(2)'	109.9	109.2	+0.6%	Cu-O(2)-Ga'	115.8	113.5	+2.0%
O(1)'-Ga-O(2)	108.1	107.0	+1.0%	Cu'-O(2)-Ga	106.1	107.6	-1.4%
O(1)'-Ga-O(2)'	110.0	110.8	-0.7%	Cu'-O(2)-Ga'	106.5	106.5	0%
O(2)-Ga-O(2)'	108.3	110.0	-1.5%	Ga-O(2)-Ga'	121.5	121.5	0%

4-3-1-2 価電子帯の電子構造

種々の汎関数を用いて計算した部分状態密度 (Projected Partial Density of States; PDOS) を、Ag L α 線に対する各原子軌道の光イオン化断面積^[24]で重み付けをした上で、装置のエネルギー分解能である 0.5 eV でブロードニングすることで、価電子帯の XPS をシミュレートした。Figure 4-6 に、GGA (ノルム保存型擬ポテンシャル) と sX-LDA、LDA+U ($U=0, 3, 6, 9$ eV) を汎関数に用いた場合の XPS スペクトルのシミュレーションと、実測の XPS スペクトルとを示す。また、汎関数に HSE を用いて、Rietveld 解析によって決定した結晶構造^[21]を緩和せずに、計算した電子構造からシミュレートした XPS スペクトルも、参考のために併

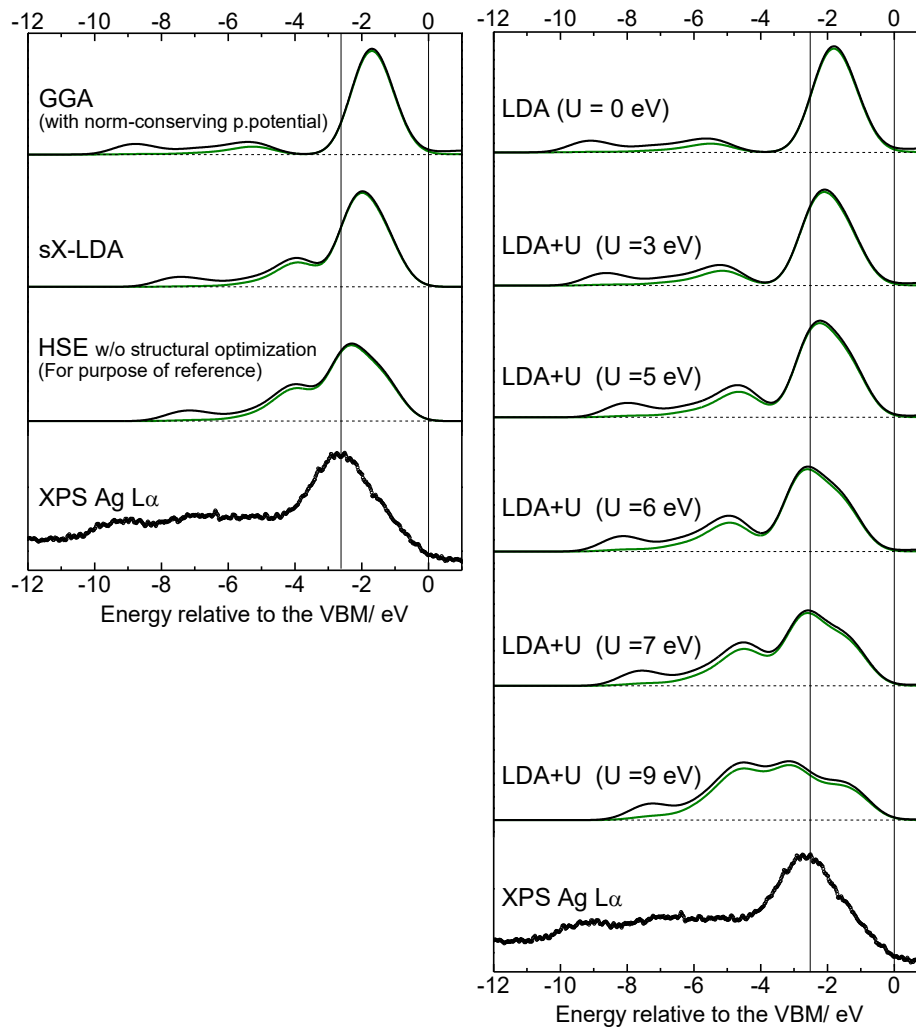


Figure 4-6. XPS spectra of β -CuGaO₂ calculated for GGA with norm-conserving pseudo-potential, sX-LDA and LDA+U with $U = 0, 3, 5, 6, 7$ and 9 eV, together with observed one. The XPS spectrum based on HSE calculation was shown for the purpose of reference because the structural optimization was not performed in this calculation.

せて示す。GGA や LDA ($U = 0$ eV) による計算では、Cu 3d 軌道で構成される価電子帯上部のピークが約-1.7 eV に位置し、実測スペクトルの約-2.7 eV より 1 eV ほど高エネルギーに現れた。また、このピークを構成する Cu 3d バンドの幅は約 3.5 eV であり、実測スペクトルの 4~5 eV に比べると狭く、実測 XPS を再現しているとは言えない。GGA や LDA を汎関数とした計算は、電子の自己相互作用による誤差を含んでいるため、局在性の強い状態のエネルギーを過大評価することが知られており、Cu(I)を含む Cu₂O や α -CuAlO₂、 α -CuCrO₂ などの計算においても価電子帯上部の局在性の強い Cu 3d バンドが高エネルギーに現れることが報告されている^[25-27]。sX-LDA や HSE では Hartree-Fock 項の導入によって、自己相互作用による誤差が補正されるが、それでも価電子帯上部の Cu 3d バンドは実測 XPS よりも 0.5~1 eV 程度高エネルギーに現れている。これに対し LDA+ U を用いた計算では、 U の導入により自己相互作用による誤差が補正され、 U が増大するにつれて Cu 3d バンドのピークエネルギーは低エネルギー側へと移り、バンドの幅も広がった。 $U = 5 \sim 7$ eV の XPS のシミュレーションは実測の XPS スペクトルをよく再現していた。さらに U 値を増大した $U = 9$ eV では、Cu 3d バンドのピークは実測スペクトルのそれより低エネルギーに位置し、バンド幅も広がり過ぎ実測の XPS を再現していない。すなわち Figure 4-6 に示した計算の中では、 $U = 5 \sim 7$ eV とした LDA+ U による計算が、実測した XPS スペクトルを最もよく再現し、合理的な価電子帯の電子構造を与えと言える。それらの価電子帯の全体のバンド幅は 9-9.5 eV であり、実測 XPS の 10-11 eV に比べわずかに小さいが、ホールの有効質量や基礎吸収端などの物性に大きく影響するのは VBM 近傍の電子構造であることを考慮すると、バンド幅の僅かな過小評価は物性の議論において大きな問題とはならないと思われる。

4-3-1-3 バンドギャップ

Figure 4-7 に GGA および LDA+ U を汎関数とした計算により求められたバンドギャップ

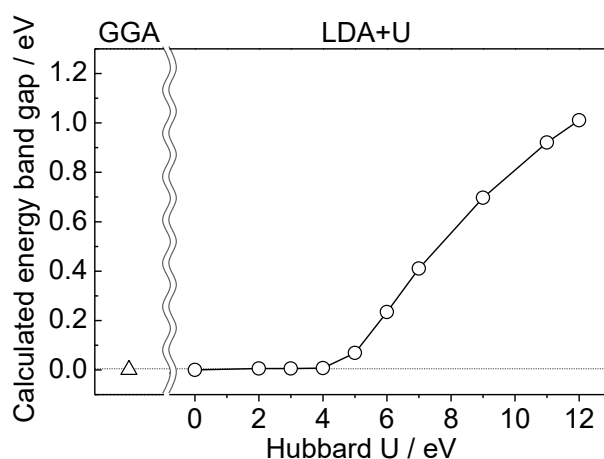


Figure 4-7. Variation of the band gap of β -CuGaO₂ calculated with GGA with norm-conserving pseudo-potentials (open triangles) and LDA+ U (open circles) functionals.

を示す。LDA や GGA を用いた DFT 計算では、前述したようにバンドギャップは過小評価される傾向がある。 β -CuGaO₂ の場合においても、GGA や LDA ($U = 0$ eV) ではバンドギャップは開かなかった。 U を導入した計算では、 $U \geq 5$ eV でバンドギャップが開き、 U 値が増えるにつれてバンドギャップは増大した。 U の増大に伴ってバンドギャップが増大するのは、Cu(I)と同族元素の Ag(I)を含む Ag₂O や Ag₃PO₄ などの LDA+ U での計算^[28]と同様の傾向である。 β -CuGaO₂ はバンドギャップ 1.47 eV の半導体でありバンドギャップの開かない計算結果を用いることできない。従って、 $U \geq 5$ eV を用いた LDA+ U による計算が、バンドギャップの観点からは妥当な結果を与えると結論できる。

一方で、sX-LDA を汎関数とした計算では、バンドギャップは 2.74 eV となり、実測値を大幅に過大評価していた。sX-LDA は、Hartree-Fock 近似を含む汎関数であるため、ワイドバンドギャップ半導体のバンドギャップはよく再現するものの、バンドギャップが 2 eV 以下の半導体についてはバンドギャップを大幅に過大評価する傾向が報告されている^[29]。本研究での計算結果もこのような傾向が現れている。

4-3-1-4 適切な汎関数

Table 4-11 に、種々の汎関数を用いた計算により得られた結晶構造、価電子帯の電子構造、バンドギャップが、実測されたそれらをどの程度再現しているかをまとめて示す。LDA+ U ($U = 5 \sim 7$ eV) を汎関数とした計算は、それらのいずれの実測データもよく再現しており、信頼性の高い計算結果を与えることが明らかである。従って、次項からは LDA+ U ($U = 6$ eV) を汎関数として計算し、 β -CuGaO₂ の物性を議論する。

Table 4-11. Reproducibility of crystal structure, electronic structure of valence band and energy band gap calculated with various functionals.

Functional	Reproducibility of crystal structure	Reproducibility of electronic structure of valence band	Reproducibility of energy band gap
GGA (Ultrasoft)	×	—	—
GGA (Ultrasoft on-the-fly)	×	—	—
GGA (Norm-conserving)	△	×	×
LDA ($U = 0$ eV)	△	×	×
LDA+ U	◎ ($U > 4$ eV)	◎ ($U = 5 \sim 7$ eV)	△ ($U \geq 5$ eV)
sX-LDA	○	△	△
HSE	×	△ ^a	—

^aCalculated without structural optimization

4-3-2 第一原理計算により求めた β -CuGaO₂ の電子構造

Figure 4-8(a)に、LDA+U ($U = 6$ eV) で計算した β -CuGaO₂ の E-k 図を示す。この図において、 β -CuGaO₂ の伝導帯最下部 (Conduction band minimum; CBM) と VBM はともに Γ 点にあり、 β -CuGaO₂ が直接遷移型であることを示している。この結果は、間接遷移型であると報告されている同じ β -NaFeO₂ 型構造の β -AgGaO₂^[30,31] や β -AgAlO₂^[31,32] とは異なる。同じ β -NaFeO₂ 型構造の酸化物半導体であるにも関わらず、このように光学遷移の型が異なる理由については、次章の 5-3-3 にて詳しく述べる。全状態密度 (Density of States; DOS) と PDOS を Figure 4-8(b) に示す。CBM 近傍は主に Cu 4s と Ga 4s 軌道、および O 2p と Cu 4p 軌道が良く混成した状態からなり、わずかに O 2s と Ga 4p 軌道の寄与もみうけられた。主としてカチオンの s 軌道が CBM 近傍を構成するのは、例えば ZnO や SnO₂ のような $d^{10}s^0$ 電子配置のカチオンを含む酸化物においては一般的な特徴であり^[33,34]、 β -CuGaO₂ もそれらと同一グループの物質であることによる。

価電子帯は、バンド I (0–2 eV) とバンド II (3.5–6 eV) およびバンド III (6–7.5 eV) の特徴的な 3 つの領域から構成されており (Figure 4-8(b))、バンド I と II は、Cu 3d と O 2p 軌道が主な成分となっている。バンド II には Cu 3d と O 2p 軌道に加え、Cu 4s と 4p 軌道、Ga 4p 軌道も寄与しているが、Cu 3d と比べるとその寄与は非常に小さい。Cu 3d バンドの

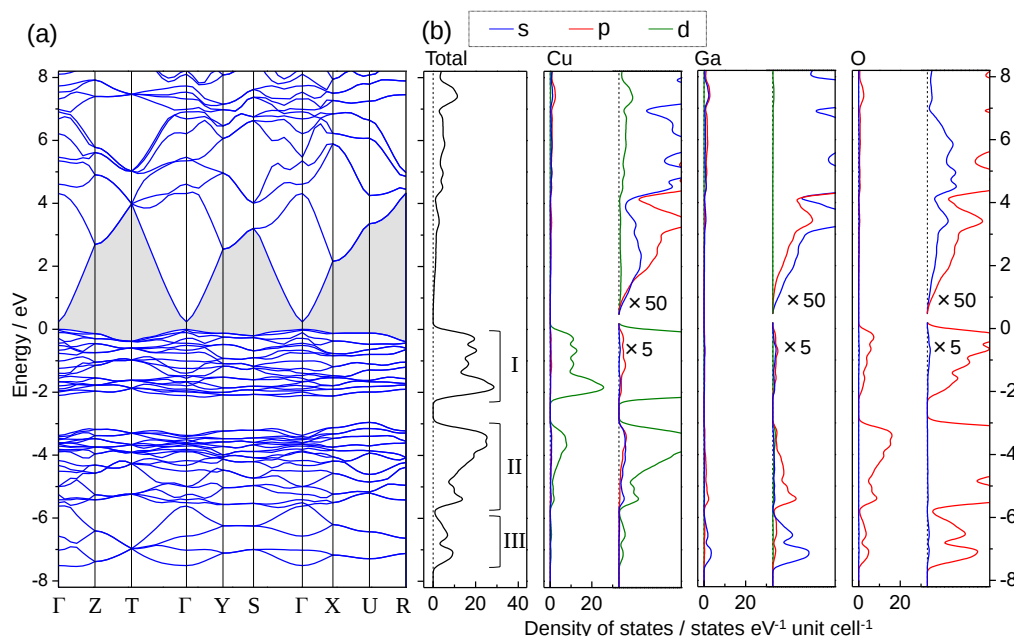


Figure 4-8. Electronic band structure of β -CuGaO₂ calculated with LDA+U for $U = 6$ eV.

(a) Band structures along the symmetry line and (b) corresponding total and partial density of states.

幅がおよそ 5.5 eV と広く、Cu 3d 軌道の DOS が極めて大きいことから、 β -CuGaO₂ の価電子帯の電子構造は Cu 3d 軌道に支配されていると言って良い。バンド III は、主に Ga 4s と O 2p 軌道が構成しており、Ga と O の s-p 結合性軌道に対応するバンドであると言える。

4-3-3 β -CuGaO₂ の光学的・電気的性質

Figure 4-9(a)に、LDA+U ($U = 6$ eV) で計算した β -CuGaO₂ の CBM 近傍における二次元電子密度マップを示す。Figure 4-8(b)に示した PDOS に基づくと、Cu と Ga 周辺にある電子密度の高い領域は、各原子の s 軌道と p 軌道に対応する。これらの電子雲の異方性は、おそらく p 軌道の寄与に起因していると推察される。電子密度マップでは、Cu 原子と酸素原子および Ga 原子と酸素原子の間に極端に電子密度の小さい領域(節)が見られる。このことは、CBM 近傍は Cu および Ga 原子の 4s および 4p 軌道と、O 2p 軌道の反結合性軌道で構成され

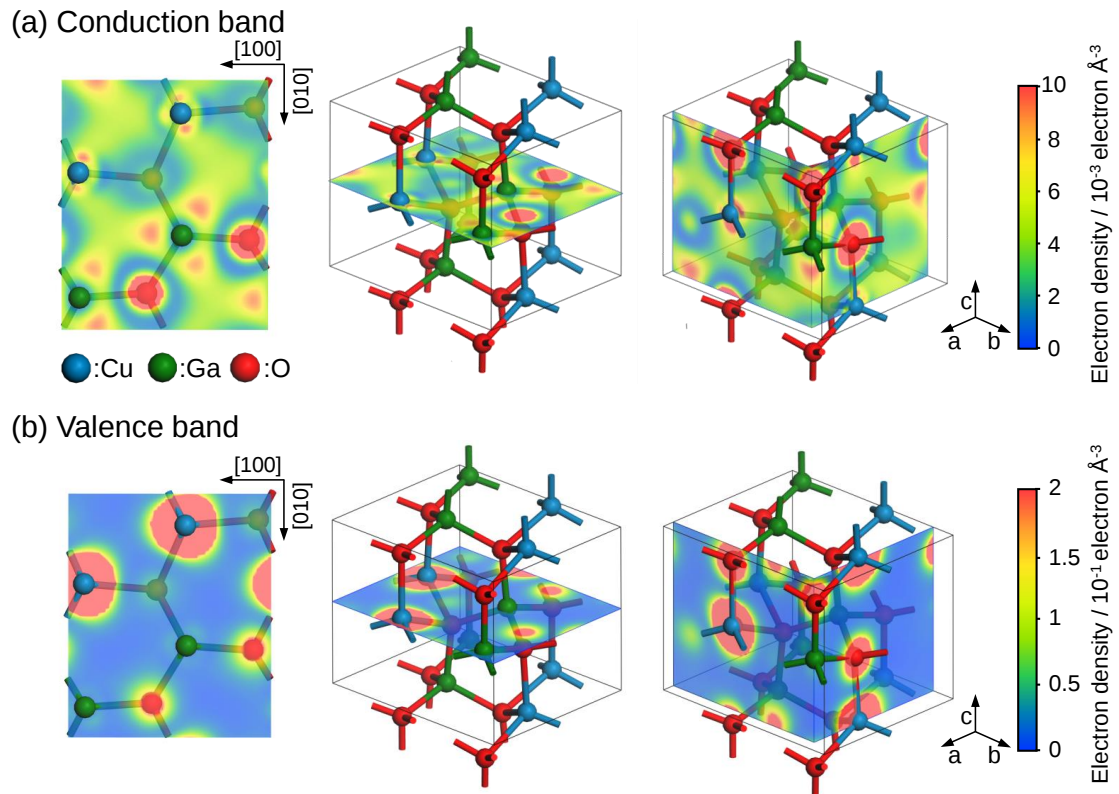


Figure 4-9. Two-dimensional electron-density contour plot of the calculation with LDA+U for $U = 6$ eV corresponding to (a) the lower part of the conduction band within the energy range of $E - E_{\text{CBM}} = 0 - 4.09$ eV and (b) the upper valence band region (band I) within the energy range of $E - E_{\text{VBM}} = -2.16 - 0$ eV. The left and center panels show the ab -plane located at $z = 0.5109$. The right panels show the bc -plane located at $x = 0.8680$ and the ac -plane located at $y = 0.8760$.

ていることを示している。Ga 周辺の電子密度の高い領域は、Cu 周辺のそれよりも広がっており、また Cu 周辺の電子密度の高い領域とつながっている。このことは、Cu と Ga の空の s 軌道で構成される経路が空間的につながっていることを示しており、伝導帯への電子ドーピングに成功できれば、非局在性の高い伝導電子となることが期待される。

Figure 4-9(b)に、VBM 近傍の二次元電子密度マップを示す。Figure 4-8(b)に示した PDOS から推測されるように、Cu 原子と酸素の周囲には、Cu 3d および O 2p 軌道に対応する電子密度の高い領域があった。Cu 原子周囲の電子密度の高い領域は酸素周囲のそれに比べかなり大きく広がっている。しかし、Cu 原子周囲の電子密度は、Cu の中心から約 0.9 Å 離れると急激に小さくなり、隣接する Cu 原子間で電子密度の高い領域が繋がるまでには至っていない。このことは、Cu 3d 軌道からなる空間的に連続した電子雲が形成されるには、隣接 Cu 間距離が長すぎることを示している。この Cu 3d 軌道の局在性は、ホールの有効質量に大きく影響するはずである。実際、 β -CuGaO₂ の隣接 Cu 原子間距離 (3.17 Å) は、高い伝導性の p 型酸化物として知られる Cu₂O (3.02 Å^[35]) や α -CuGaO₂ (2.98 Å^[36]) よりも遠い。このことは、 β -CuGaO₂ のホールの移動度が Cu₂O や α -CuGaO₂ より小さいことを示唆している。

式 (2) の放物線近似を用いて算出した β -CuGaO₂ の電子とホールの有効質量を、Table 4-12 に示す。

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \mathbf{k}^2 \quad \cdots (2)$$

β -CuGaO₂ の電子の有効質量 (単位は自由電子質量、 m_e^*/m_0) は 0.21 であった。 $U = 6$ eV を用いた計算においては、価電子帯の計算結果と実測の XPS が一致したが、伝導帯については光電子分光測定を実施していないため、その分散が正しいかどうかを評価することはできない。ただし、 β -CuGaO₂ の電子の有効質量 ($m_e^*/m_0 = 0.21$) は、 $d^{10}s^0$ 電子配置のカチオンで構成される典型的な酸化物半導体の値、例えば ZnO ($m_e^*/m_0 = 0.28$)^[37] や SnO₂ ($m_e^*/m_0 = 0.2$)^[38] と同程度であり、合理的な結果だといえる。したがって、キャリア電子を β -CuGaO₂ に注入することに成功すれば、 β -CuGaO₂ は高い n 型伝導性を示すと期待される。一方、ホールの有効質量 (m_h^*/m_0) は 1.7~5.1 であり、デラフォサイト型 α -CuGaO₂ ($m_h^*/m_0 = 0.58\sim 2.04$)^[39] の 2~3 倍大きな値である。したがって、 β -CuGaO₂ のホールの移動度は、p 型伝導性の α -CuGaO₂ よりも小さいに違いない。

Table 4-12. Effective masses (in units of free electron mass, m_0) of electrons and holes for β -CuGaO₂ calculated using LDA+ U for $U = 6$ eV

Hole		Electron	
Direction ^a	m_h^*/m_0	Direction ^a	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

^aThe k -vectors of $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow Y$, $\Gamma \rightarrow Z$ and $\Gamma \rightarrow R$ in β -CuGaO₂ corresponds to the (010), (100), (001) and (111) directions in the real space, respectively.

β -CuGaO₂ が薄膜太陽電池の光吸収層として利用可能であるかをはかるため、その光吸収係数を計算した。多結晶 β -CuGaO₂ について LDA+ U ($U = 6$ eV) で計算した光吸収係数の光エネルギー依存性を Figure 4-10 に示す。図中のバンドギャップは、実測値 1.47 eV へシフトしてある。また、図中の β -CuGaO₂ 以外の吸収スペクトルは Ref. 40 から引用した実験値である。 β -CuGaO₂ の吸収係数 (α) は、バンドギャップ直上で急峻に増大し、1.7 eV において 1×10^5 cm⁻¹ に到達した。この値は、薄膜太陽電池の光吸収材料として既に実用化されている

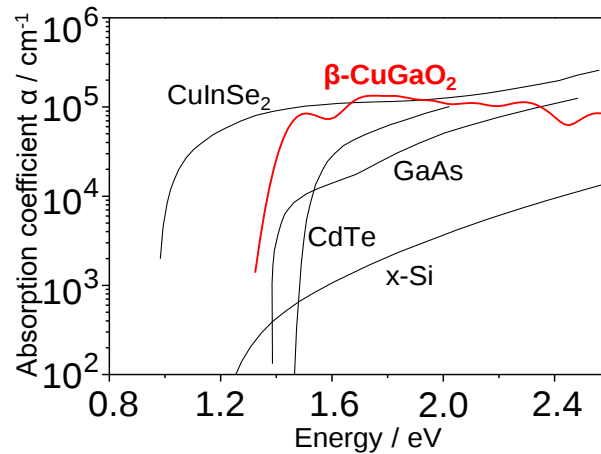


Figure 4-10. Absorption coefficient of polycrystalline β -CuGaO₂ calculated with LDA+ U for $U = 6$ eV together with experimentally observed spectra of other representative absorber materials (cited from Ref. 40). The energy band gap of β -CuGaO₂ was rigidly shifted to the experimental band gap (1.47 eV).

CuInSe₂^[41]や CdTe^[42]と同じ桁である。このような大きな吸収係数は、 β -CuGaO₂ の直接許容型バンドギャップと、VBM 近傍の大きな DOS に由来しており、 β -CuGaO₂ を薄膜太陽電池に応用する上で大きなアドバンテージとなるだろう。

4-4 結言

本章では、 β -CuGaO₂ の電子構造を第一原理計算により求め、それに基づき β -CuGaO₂ の基礎的な物性を議論した。第一原理計算においては GGA, LDA, LDA+U, sX-LDA, HSE の各種汎関数を使用し、 β -CuGaO₂ の結晶構造、価電子帯の電子構造、バンドギャップを再現する汎関数を検討し、 $U=5\sim7$ eV とした LDA+U を用いることで実験的に決定したそれらがよく再現されることを明らかにした。

$U=5\sim7$ eV とした LDA+U を汎関数とした計算により、 β -CuGaO₂ の CBM と VBM は、共に Γ 点にあり、 β -CuGaO₂ が直接遷移型半導体であることが明らかとなった。このことは、 β -CuGaO₂ を太陽電池や発光素子等の光電変換素子に応用する上で大きな優位性をもたらす。CBM の近傍は、Ga 4s と Cu 4s 軌道の混成による非局在性の強いバンドで構成され、電子の有効質量 (m_h^*/m_0) は 0.21 と計算された。この値は ZnO など $d^{10}s^0$ 電子配置のカチオンを含む n 型酸化物半導体のそれと同程度であり、高い電子の移動度が期待される。一方、VBM 近傍は局在性の強い Cu 3d と O2p 軌道によって構成されており、ホールの有効質量 (m_h^*/m_0) は 1.7-5.1 であり高いホールの移動度はあまり期待できない。

光学遷移が直接許容遷移であることと VBM 近傍の DOS が大きいことにより、吸収端近傍の光吸収係数は CdTe や CuInSe₂ と同等の 1×10^5 cm⁻¹ となると計算された。この強い光吸収と単接合太陽電池の理論限界変換効率が最大となる 1.47 eV のバンドギャップは、 β -CuGaO₂ を光吸収層とした薄膜太陽電池を期待させる大きな特徴と言えるだろう。

4-5 参考文献

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [3] D. C. Langreth and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **21**, 5469 (1980).
- [4] D. M. Bylander and L. Kleinman, *Phys. Rev. B*, **41**, 7868 (1990).
- [5] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski and M. Levy, *Phys. Rev. B*, **53**, 3764 (1996).
- [6] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **118**, 8207 (2003).
- [7] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **44**, 943 (1991).
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).

- [10] J. Heyd, G. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **124**, 21990 (2006).
- [11] Opium-pseudopotential Generation Project (<http://opium.sourceforge.net/>)
- [12] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **41**, 1227 (1990).
- [13] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- [14] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 165 (1993).
- [15] J. F. Moolder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Physical Electronics, Minnesota, 1995).
- [16] N. F. Henry and K. Lonsdale, *International tables for X-ray crystallography*, (Kynoch Press, England, 1952).
- [17] J. P. Perdew and M. Levy, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1884 (1983).
- [18] L. J. Sham and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1888 (1983).
- [19] L. J. Sham and M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, **32**, 3883 (1985).
- [20] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 226401 (2009).
- [21] H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata, S. Miyoshi, S. Yamaguchi and T. Omata, *Inorg. Chem.*, **54**, 1698 (2015).
- [22] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A*, **32**, 751 (1976).
- [23] P. L. Haas, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B*, **79**, 085104 (2009).
- [24] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky, *Atom. Data Nucl. Data*, **77**, 97 (2001).
- [25] A. Önen, M. Månsson, T. Claesson, T. Muro, T. Matsushita, T. Nakamura, T. Kinoshita, U. O. Karlsson and O. Tjernberg, *Phys. Rev. B*, **76**, 115127 (2007).
- [26] D. O. Scanlon, K. G. Godinho, B. J. Morgan and G. W. Watson, *J. Chem. Phys.*, **132**, 024707 (2010).
- [27] D. O. Scanlon, A. Walsh, B. J. Morgan, G. W. Watson, D. J. Payne and R. G. Egdell, *Phys. Rev. B*, **79**, 035101 (2009).
- [28] N. Umezawa, O. Shuxin and J. Ye, *Phys. Rev. B*, **83**, 035202 (2011).
- [29] S. J. Clark and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **82**, 085208 (2010).
- [30] Y. Maruyama, H. Irie and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23274 (2006).
- [31] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang and W. Feng, *Comp. Mat. Sci.*, **92**, 92 (2014).
- [32] S. Ouyang, Z. Li, Z. Ouyang, T. Yu, J. Ye and Z. Zou, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3134 (2008).
- [33] Y. Imai and A. Watanabe, *J. Mater. Sci. Mater. El.*, **15**, 743 (2004).
- [34] J. Robertson, *J. Phys. C Solid State*, **12**, 4767 (1979).
- [35] A. Kirfel and K. Eichhorn, *Acta Cryst. A*, **46**, 271 (1990).
- [36] B. U. Köhler and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **543**, 73 (1986).
- [37] K. Hümmer, *Phys. Status Solidi B*, **56**, 249 (1973).
- [38] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 299C (1976).

- [39] K. G. Godinho, B. J. Morgan, J. P. Allen, D. O. Scanlon and G. W. Watson, *J. Phys. Condens. Mater.*, **23**, 334201 (2011).
- [40] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **29**, 1882 (1984).
- [41] Z. B. Li, X. Wang and K. L. Yao, *Solid State Commun.*, **150**, 1514 (2010).
- [42] P. Olsson, J. Vidal and D. Lincot, *J. Phys. Condens. Mat.*, **23**, 405801 (2011).

第5章 第一原理計算による α -CuGaO₂、 α -AgGaO₂ および β -AgGaO₂ の電子構造の評価

5-1 緒言

第3章では、1.47 eV のバンドギャップを有する p 型伝導性のナローギャップ半導体 β -NaFeO₂ 型 β -CuGaO₂ を見出し、続く第4章では第一原理計算からその電子構造を計算し β -CuGaO₂ が直接遷移型半導体であること、電子およびホールの有効質量 (m_e^*/m_0 , m_h^*/m_0) がそれぞれ 0.21 および 1.7~5.1 であること、バンド端近傍での光吸収係数が $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であり光吸収係数が大きい CdTe や CuInSe₂ など薄膜太陽電池の光吸収層に用いられる化合物半導体と同等であることなどを明らかにした。イオン性の強い酸化物半導体の多くはワイドバンドギャップかつ n 型伝導体であり、 β -CuGaO₂ のようなナローギャップで p 型伝導性を呈する酸化物はまれである。例えば、同じ組成のデラフォサイト型 α -CuGaO₂^[1] は、 β -CuGaO₂ と同様に p 型伝導性を示すが、黒色の β -CuGaO₂ とは対照的に可視光に対して透明である^[2-5]。このように、同一の組成であるにもかかわらずその物性が大きく異なるのは、物性の起源がそれらの結晶構造と密接に関係していることを意味している。

本章では、第一原理計算によって β -CuGaO₂ の多形であるデラフォサイト型 α -CuGaO₂ および同形の β -NaFeO₂ 型 β -AgGaO₂ の電子構造を計算し、 β -CuGaO₂ 中の Cu(I) や結晶構造が電子構造や物性に及ぼす影響を議論した。

5-2 計算および実験方法

5-2-1 LDA+U による第一原理計算

α -CuGaO₂ と β -AgGaO₂ および α -AgGaO₂ の第一原理計算は、計算コード CASTEP を用いて行った。4章で β -CuGaO₂ の実測データを最も良く再現した LDA+U を汎関数とし、OPIUM^[6]で生成したノルム保存型擬ポテンシャルを用いた。 α -CuGaO₂ の計算では Cu 3d 電子に U を導入し、 β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ の計算では Ag 4d 電子に導入した。U の値は 0~12 eV の範囲で 1 eV ごとに計算し、得られた価電子帯の電子構造を実測した価電子帯の XPS スペクトルと比較し、あわせて緩和構造を実験的に決定されている結晶構造^[7,8,9]と比較して、実測データを最も良く再現する U 値を決定した。 α -CuGaO₂ と β -AgGaO₂ および α -AgGaO₂ の Monkhost-Pack グリッド (MP grid) の大きさは、それぞれ $10 \times 10 \times 10$ と $5 \times 4 \times 5$ 、 $10 \times 10 \times 10$ とした。結晶構造を緩和した際の収束条件は、4章の Table 4-1 に記載の LDA+U の条件と同じとした。 α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ の原子位置は空間群 $R\bar{3}m$ で、 β -AgGaO₂ の原子位置は $Pna2_1$ で拘束をかけ緩和した。 β -CuGaO₂ の第一原理計算は、4章で最適と判断された $U = 6 \text{ eV}$ とした LDA+U を汎関数に、擬ポテンシャルにはノルム保存型を用いて行った。詳細は

4章の4-2-1に記載のとおりである。

5-2-2 光電子分光測定用の試料作製

XPS の測定に用いた α -CuGaO₂、 α -AgGaO₂ および β -AgGaO₂ の各試料は、以下の方法により作製した。

[α -CuGaO₂] Cu₂O (99.5%、和光純薬工業) と Ga₂O₃ (99.99%、高純度化学) を遊星ボールにて1時間混合し、 $\phi 17.2$ mm のダイスで 100 MPa で1分間一軸プレスし、N₂ 雰囲気下で24時間 1100 °C で焼成することで作製した^[2]。得られた α -CuGaO₂ 粉末は、放電プラズマ焼結装置 (SPS Sintech, SPS 511S) で焼結した。 $\phi 10$ mm のカーボン製ダイスに α -CuGaO₂ を 1 g 充填し、Ar 雰囲気下で、100 MPa で一軸プレスしながら 900 °C で5分間加熱した。得られた焼結体の密度は理論密度の 80%であった。

[α -AgGaO₂] 2-2-2 と同様の方法で作製した β -AgGaO₂ 粉末を 60 °C に加熱した水の中で振とう機にて18時間振とうすることで作製した α -AgGaO₂^[10]を、 $\phi 10$ mm のダイスで 100 MPa で一軸プレスし圧粉体にしてから、O₂ 雰囲気下の管状炉にて 500 °C で12時間焼結することで作製した。得られた焼結体の密度は理論密度の 50%だった。

[β -AgGaO₂] 2-2-2 と同様の方法で作製した β -AgGaO₂ 粉末を SPS で焼結することで作製した。 β -AgGaO₂ 粉末を、 $\phi 20$ mm のカーボン製ダイスに約 2 g 充填し、Ar 雰囲気中で、10 MPa で一軸プレスしながら 550 °C で15分間加熱した。得られた焼結体の密度は理論密度の 47%だった。

5-2-3 光電子分光

α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ の XPS スペクトルは、励起光に α -石英結晶により単色化した AgL α 線 ($h\nu = 2984.2$ eV) を用いて測定した。XPS スペクトルの測定に使用した装置および条件等は、4-2-2 に記載のとおりである。運動エネルギー 3 keV の光電子の、 α -CuGaO₂ および α -AgGaO₂ 中での平均自由行程は、 β -CuGaO₂ 中と同様に 5 nm 程度であるので^[11]、表面から 10 nm 程度の深さからの光電子は検出されていると考えてよい。したがって、 α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ においても、得られた XPS スペクトルはバルクの情報を十分に反映しているものとして扱える。Au 薄膜のフェルミ端から見積もった装置のエネルギー分解能は、この測定条件において約 0.5 eV であった。

β -AgGaO₂ の硬 X 線励起光電子分光 (Hard X-ray photoelectron spectroscopy, HXPES) スペクトルは、SPring-8 のビームライン BL15XU にて室温で測定した。X 線のエネルギーは、5949.8 eV に固定した。運動エネルギーが 6 keV の電子の β -AgGaO₂ 中での平均自由行程はおよそ 10 nm であるので^[11]、HXPES 測定によって得られたスペクトルは、バルクの情報を十分に反映していると考えてよい。サンプル表面のコンタミネーション (炭化水素) 層からの C 1s 電子の束縛エネルギーを 284.8 eV となるよう^[12]、束縛エネルギーの値を補正した。また、Au 薄膜のフェルミ端から見積もった装置のエネルギー分解能は、この測定条件にお

いて 0.2~0.3 eV であった。

5-3 実験結果

5-3-1 最適な U 値の決定

5-3-1-1 価電子帯の電子構造

Figure 5-1 に、LDA+ U を用いた計算からシミュレートした α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ の XPS スペクトル、 β -AgGaO₂ の HXPES スペクトルを、それぞれの実測のスペクトルと共に示す。XPS スペクトルは、計算した PDOS に Ag L α X 線または 6 keV の X 線に対する各原子の光イオン化断面積^[13,14]をかけ、装置のエネルギー分解能である 0.5 eV または 0.3 eV でブロードニングすることで求めた。

α -CuGaO₂ の $U = 0$ eV の計算では、価電子帯上部に位置する Cu 3d バンドのピークは約 -1.9 eV となり、実測スペクトルでの位置 (約 -2.7 eV) より 0.8 eV ほど高エネルギーに現れた (Figure 5-1(a))。また、Cu 3d バンドの幅は約 3.5 eV であり、実測スペクトルの 4 eV と比べるとやや狭く、実測 XPS を再現しているとは言えない。これは、4-3-1-3 でも述べたように、LDA での計算は電子の自己相互作用による誤差を含むため、局在性の強い Cu 3d バンドのエネルギーを過大評価しているからである。 U の値が大きくなるにつれて、Cu 3d バンドのピークは低エネルギー側に移り、バンドの幅も広がった。このような変化は、4-3-1-3 にて述べた β -CuGaO₂ の Cu 3d バンドの U 値に対する変化と同様である。 $U = 3 \sim 4$ eV としたとき、XPS のシミュレーションは実測の XPS の Cu 3d バンドのピーク位置やスペクトル形状をよく再現していた。さらに U 値を増大した $U = 5$ eV では、Cu 3d バンドのピークは実測スペクトルのそれより低エネルギーに位置し、Cu 3d バンドのピーク形状も実測とは離れ、実測の XPS を再現していない。したがって、 α -CuGaO₂ においては、 $U = 3 \sim 4$ eV とした LDA+ U による計算が、実測の XPS スペクトルを最もよく再現することが明らかとなった。

α -AgGaO₂ の $U = 0$ eV の計算では、価電子帯上部に位置する Ag 4d バンドのピークは約 -4 eV となり、実測スペクトル (約 -5 eV) より 1 eV ほど高エネルギーに現れた (Figure 5-1(b))。これは Ag 4d 軌道が Cu 3d 軌道と同様に局在性が高く、 $U = 0$ eV での計算では自己相互作用の誤差によってエネルギーが過大評価されているからである。 U の値が大きくなるにつれて、Ag 4d バンドは低エネルギー側に移った。 $U = 2 \sim 3$ eV とした計算での Ag 4d バンドのピーク位置は、実測をよく再現したが、 $U = 4$ eV とした計算では実測より低エネルギー側に位置していた。したがって、 α -AgGaO₂ においては、 $U = 2 \sim 3$ eV とした LDA+ U での計算が、その XPS スペクトルを最もよく再現することが明らかとなった。

β -AgGaO₂ の $U = 0$ eV での計算では、Ag 4d バンドのピークが約 -2.4 eV に位置し、実測のスペクトルのピーク位置である -3~-4 eV より約 1 eV 高エネルギーに現れた (Figure 5-1(c))。

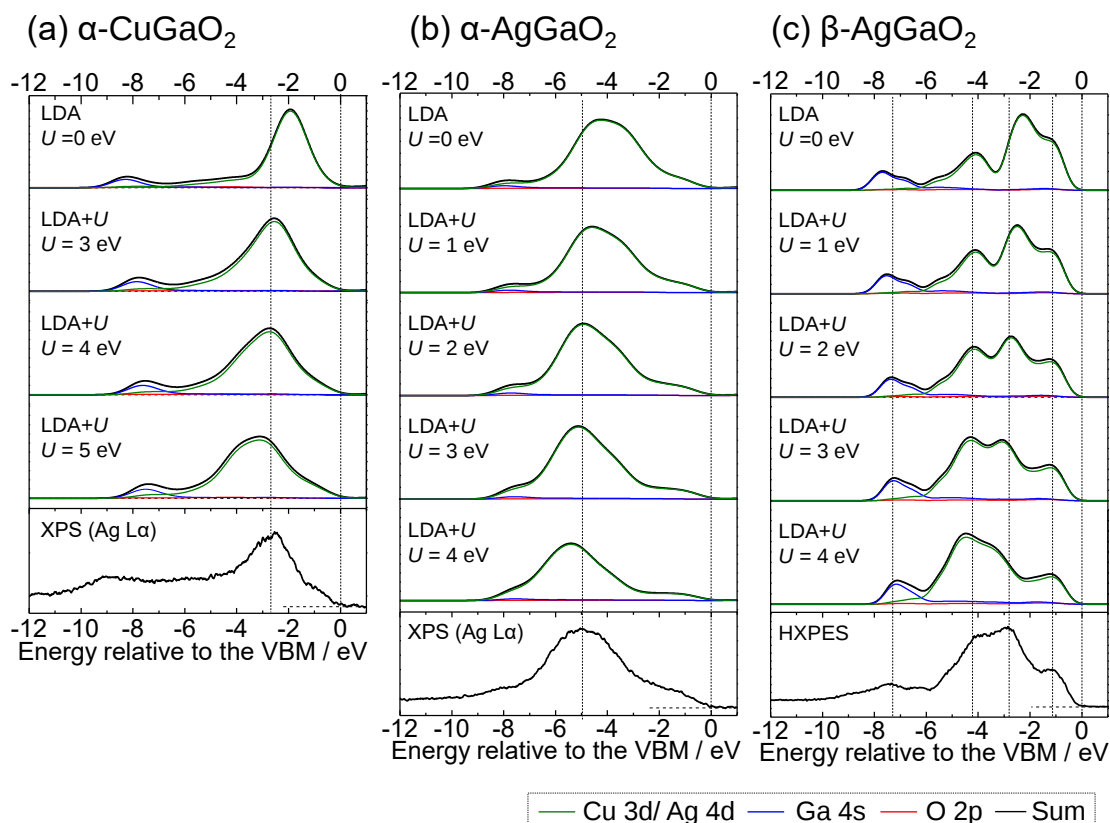


Figure 5-1. (a) Ag L α XPS spectra of α -CuGaO₂ and (b) α -AgGaO₂, and (c) HXPES spectra of β -AgGaO₂ calculated with LDA+ U for various U and experimentally obtained. The green, blue and red lines indicate the contribution of the Cu 3d or Ag 4d, Ga 4s, and O 2p orbitals, respectively. Calculated spectra were generated from cross-section weighted density of states and spectral broadening of the instrumental resolution of 0.5 eV for α -CuGaO₂ and α -AgGaO₂, and 0.3 eV for β -AgGaO₂.

また、Ga 4s で構成されるピークは約-7.8 eV に位置し、実測スペクトルの約-7.5 eV より、わずかに低エネルギー側に現れた。 $U = 2\sim 3$ eV としたとき、XPS のシミュレーションは実測の XPS の Ag 4d バンドのピーク位置やスペクトル形状をよく再現していたが、 $U = 4$ eV とした計算では Ag 4d バンドが実測より低エネルギー側に位置していた。よって、 $U = 2\sim 3$ eV とした LDA+ U による計算が、実測の XPS スペクトルを最もよく再現することが明らかとなった。

5-3-1-2 緩和構造

Figures 5-2(a), (b)に α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ の緩和構造の格子定数を、 U 値の関数としてプロットしたものを示す。図から明らかなように、格子定数は U 値にほとんど依存せずほぼ一定であった。第4章で述べた β -CuGaO₂ の場合では、格子定数が U 値に大きく依存したの

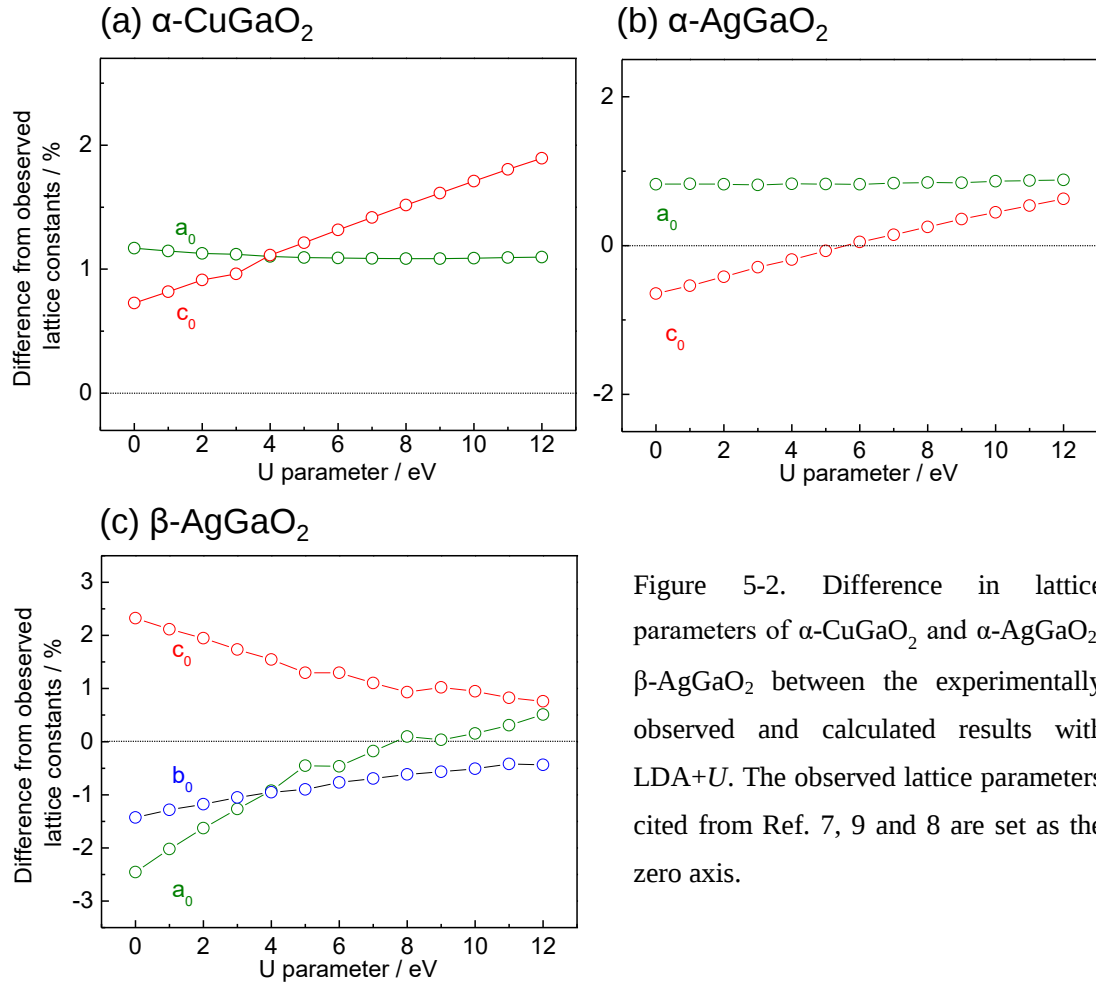


Figure 5-2. Difference in lattice parameters of α -CuGaO₂ and α -AgGaO₂, β -AgGaO₂ between the experimentally observed and calculated results with LDA+U. The observed lattice parameters cited from Ref. 7, 9 and 8 are set as the zero axis.

とは対照的である（4章 Figure 4-1）。このことは、デラフォサイト型構造中のすべての原子が特殊等価位置に存在するため^[15]、構造緩和における可変パラメーターが格子定数と酸素原子の z 座標のみであることに由来するものと推察する。 α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ 共に、構造緩和後の格子定数は、 $U = 0$ -12 eV のすべての範囲で、実測値との差が a_0 , c_0 とともに 1% 前後であり、 U 値に関わらず実測値がよく再現されていた。

Figure 5-2(c)に、 β -AgGaO₂ の緩和構造の格子定数を、 U 値をパラメーターとして示す。LDA ($U = 0$ eV) での計算では、 a_0 と b_0 をそれぞれ 2.5% と 1.4% 過小評価しており、 c_0 を 2.3 % 過大評価していた。 β -CuGaO₂ の緩和構造の格子定数が、 $U \leq 3$ eV まで U 値が増大するにつれて急速に実測値に近づいていき、 $U \geq 4$ eV で実測に近い値でほぼ一定となった（4章 Figure 4-1）のとは異なり、 β -AgGaO₂ では U が大きくなるにつれて徐々に実測に近づいていった。 $U = 0$ -12 eV のすべての範囲で、 a_0 , b_0 , c_0 のいずれも実測値との差は 3% 以下であり、よく実測値を再現した。

α -CuGaO₂、 α -AgGaO₂ および β -AgGaO₂ の緩和構造の U 値に対する変化は、4章で述べた β -CuGaO₂ の場合とは異なり、計算で求めた緩和構造と実験的に決められた結晶構造との比

較から U 値を決定できるほど大きな変化をもたらさなかった。Tables 5-1, 5-2, 5-3 に、 α -CuGaO₂、 α -AgGaO₂ および β -AgGaO₂ の実験的に決定された結晶構造^[7,9,8]と、実測された価電子帯の電子構造をよく再現した U 値 (α -CuGaO₂ ; $U = 4$ eV、 α -AgGaO₂ ; $U = 2$ eV および β -AgGaO₂ ; $U = 2$ eV) で計算した緩和構造の格子定数や結合長、結合角などの構造パラメーター、およびそれらと実測との差を示す。いずれの緩和構造においても実測値からの差は小さく、実験的に決定された結晶構造をよく再現していた。

以上から、 α -CuGaO₂、 α -AgGaO₂ および β -AgGaO₂ の LDA+ U での計算における最適な U 値は、実験的に決定された価電子帯の電子構造と結晶構造をよく再現することから、それぞれ $U = 3\sim 4$ eV、 $U = 2\sim 3$ eV および $U = 2\sim 3$ eV と決定した。これらの値は、4章において β -CuGaO₂ の計算に最適だと決定した $U = 5\sim 7$ eV と比較すると小さく、特に Ag(I)を含む酸化物ではより小さくなる傾向があった。これらの値の妥当性については、次項にて詳しく検討する。

Table 5-1. Structural parameters of α -CuGaO₂ obtained by structural optimization for the LDA+ U calculation with $U = 4$ eV and the experimentally observed results cited from Ref. 7.

Parameter	Calculated	Observed	Difference
a_0 (Å)	3.010	2.977	+1.1 %
c_0 (Å)	17.362	17.171	+1.1 %
Volume (Å ³)	136.2	131.8	+ 3.3 %
Cu-Cu (Å)	2.977	3.010	+1.1%
Cu-O (Å)	1.871	1.848	+ 1.2 %
Ga-O (Å)	2.016	1.996	+ 1.0 %

Table 5-2. Structural parameters of α -AgGaO₂ obtained by structural optimization for the LDA+ U calculation with $U = 2$ eV and the experimentally observed results cited from Ref. 9.

Parameter	Calculated	Observed	Difference
a_0 (Å)	3.014	2.989	+0.8%
c_0 (Å)	18.456	18.534	-0.4%
Volume (Å ³)	145.15	143.39	+1.2%
Ag-Ag (Å)	3.014	2.989	+0.8%
Ag-O (Å)	2.054	N/A ^a	—
Ga-O (Å)	2.018	N/A ^a	—

^a This structural data was not reported.

Table 5-3. Lattice parameters, atomic parameters, bond lengths and angles of β -AgGaO₂ obtained by structural optimization for the LDA+*U* calculation with *U* = 2 eV (Calc.) and the experimentally observed results (Obs.) cited from Ref. 8 and differences (Diff.) between them.

Lattice parameter			
Direction	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
a_0	5.471	5.562	-1.6%
b_0	7.063	7.148	-1.2%
c_0	5.575	5.469	+1.9%

Atomic Parameter					
Element	Site	Direction	Calc.	Obs.	Diff.
Cu	4a	<i>x</i>	0.437	0.450	-1.3%
		<i>y</i>	0.144	0.125	1.9%
		<i>z</i>	0.512	0.499	1.3%
Ga	4a	<i>x</i>	0.076	0.062	1.4%
		<i>y</i>	0.124	0.124	0%
		<i>z</i>	0	0	0%
O(1)	4a	<i>x</i>	0.591	0.622	-3.1%
		<i>y</i>	0.850	0.827	2.3%
		<i>z</i>	0.420	0.430	-1.0%
O(2)	4a	<i>x</i>	0.549	0.542	0.7%
		<i>y</i>	0.414	0.417	-0.3%
		<i>z</i>	0.333	0.336	-0.2%

Bond length							
Ag-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.	Ga-O	Calc. (Å)	Obs. (Å)	Diff.
Ag-O(1)	2.280	2.418	-5.7%	Ga-O(1)	1.887	1.836	+2.8%
Ag-O(1)'	2.300	2.364	-2.7%	Ga-O(1)'	1.888	1.811	+4.3%
Ag-O(2)	2.377	2.453	-3.1%	Ga-O(2)	1.884	1.862	+1.2%
Ag-O(2)'	2.241	2.328	-3.7%	Ga-O(2)'	1.879	1.828	+2.8%

Bond angles							
O-M-O	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.	M-O-M	Calc.(deg)	Obs.(deg)	Diff.
O(1)-Ag-O(1)'	105.4	110.6	-4.7%	Ag-O(1)-Ag'	100.3	87.6	+14.5%
O(1)-Ag-O(2)	111.2	102.7	+8.3%	Ag-O(1)-Ga	102.8	103.2	-0.4%
O(1)-Ag-O(2)'	116.3	106.3	+9.4%	Ag-O(1)-Ga'	107.3	109.5	-2.0%
O(1)'-Ag-O(2)	94.5	102.0	-7.4%	Ag'-O(1)-Ga	122.2	117.3	+4.1%
O(1)'-Ag-O(2)'	124.8	131.1	-4.8%	Ag'-O(1)-Ga'	102.3	100.5	+1.7%
O(2)-Ag-O(2)'	101.9	100.0	+1.9%	Ga-O(1)-Ga'	119.6	130.5	-8.3%
O(1)-Ga-O(1)'	109.2	110.1	-0.8%	Ag-O(2)-Ag'	85.0	87.5	-2.9%
O(1)-Ga-O(2)	108.8	106.9	+1.8%	Ag-O(2)-Ga	104.4	109.7	-4.8%
O(1)-Ga-O(2)'	108.3	110.8	-2.3%	Ag-O(2)-Ga'	110.7	118.0	-6.2%
O(1)'-Ga-O(2)	108.5	107.5	+0.9%	Ag'-O(2)-Ga	108.7	106.6	+1.9%
O(1)'-Ga-O(2)'	111.9	111.5	+0.3%	Ag'-O(2)-Ga'	104.7	102.2	+2.5%
O(2)-Ga-O(2)'	110.3	109.8	+0.4%	Ga-O(2)-Ga'	129.0	129.1	-0.1%

5-3-1-3 U 値の妥当性

α -CuGaO₂ の計算における最適な U 値は 3~4 eV であり、 β -CuGaO₂ でのそれ ($U = 5\sim 7$ eV) より少し小さい。また、 β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ の LDA+ U における最適な U 値は、ともに $U = 2\sim 3$ eV であり、上記の Cu(I)を含む酸化物よりも小さかった。これが真に妥当であることを、同じく Cu(I)および Ag(I)からなる単純酸化物である Cu₂O と Ag₂O についての LDA+ U を汎関数とした第一原理計算から検討した。

Figure 5-3(a), (b)に、Cu₂O の実測の XPS および UPS スペクトル^[16,17]と、LDA+ U による計算からシミュレートした XPS および UPS スペクトルを示す。図より、 $U = 3\sim 4$ eV においてシミュレートしたスペクトルが実測の XPS および UPS スペクトルをよく再現していることがわかる。また構造緩和後の格子定数は $U = 3$ eV のとき $a_0 = 4.275$ Å で、 $U = 4$ eV のとき $a_0 = 4.280$ Å であり、実測値の 4.269 Å^[18]との差はいずれも 0.3 %以下となり、結晶構造も良く再現されていた。したがって、Cu₂O の場合の最適な U 値は $U = 3\sim 4$ eV であり、これは α -CuGaO₂ のそれと一致する。Cu₂O と α -CuGaO₂ 中の Cu 原子は共に酸素と直線 2 配位結合している。Cu 3d 電子の自己相互作用が計算結果に与える誤差は、Cu-O の結合距離や配位多面体の形状などの Cu 周囲の局所構造に強く依存すると推察されるため、Cu 周囲の局所構造が同じ α -CuGaO₂ と Cu₂O とでは最適な U 値が一致したと理解できる。一方、 β -CuGaO₂

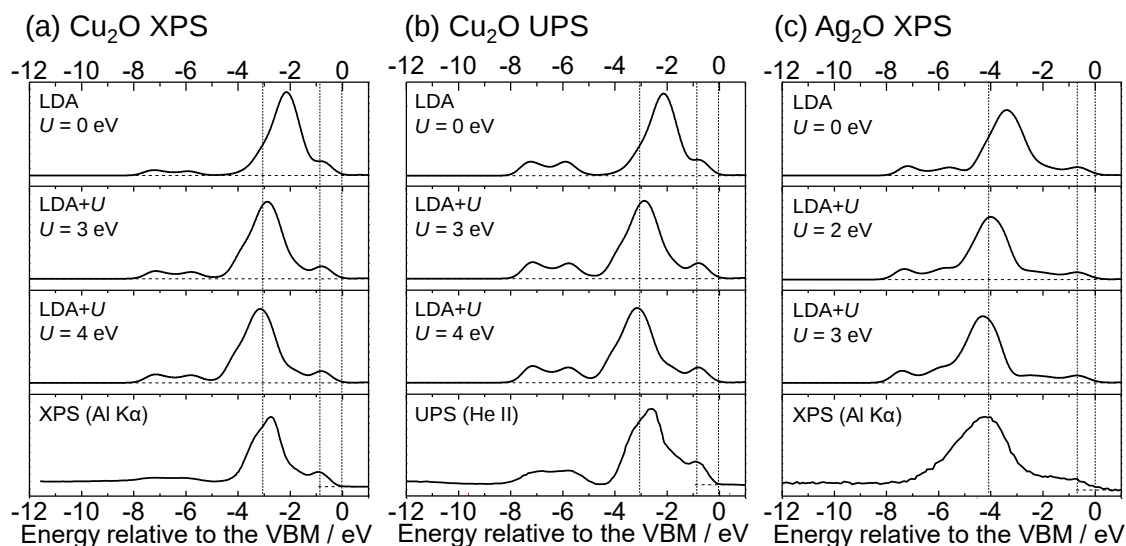


Figure 5-3. (a) XPS and (b) UPS spectra of Cu₂O and (c) XPS spectra of Ag₂O calculated with LDA and LDA+ U together with experimentally obtained spectra cited from Ref. 17 and 19. Calculated spectra were generated from cross-section weighted density of states and spectral broadening of the instrumental resolution of 0.3 eV.

中の Cu 原子は酸素と四面体 4 配位しており、 α -CuGaO₂ や Cu₂O 中の直線 2 配位構造とは異なる。このことが、 β -CuGaO₂ における最適な U 値が α -CuGaO₂ と Cu₂O のそれとは異なることの主因と推察する。

Ag₂O の LDA+ U での計算における最適な U 値は、XPS のシミュレーションが $U = 2 \sim 3$ eV において、実測の XPS スペクトル^[19]をよく再現したこと (Figure 5-3(c))、および緩和構造の格子定数が $a_0 = 4.646$ Å ($U = 2$ eV) と $a_0 = 4.654$ Å ($U = 3$ eV) であり、実験値 (4.723 Å^[20]) とのずれがいずれも 2%以下であったことから、 $U = 2 \sim 3$ eV と決定できた。したがって、Ag(I) を含む β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ および Ag₂O における最適な U 値はいずれも $U = 2 \sim 3$ eV で一致した。この値は Cu(I)を含む β -CuGaO₂ ($U = 5 \sim 7$ eV) や α -CuGaO₂ ($U = 3 \sim 4$ eV) および Cu₂O ($U = 3 \sim 4$ eV) よりも小さかった。Ag⁺のイオン半径 (4 配位と 2 配位でそれぞれ 1.0 Å、0.67 Å^[21]) は、Cu⁺のそれ (0.60 Å、0.46 Å) よりも大きい。このため Ag 4d 軌道は、Cu 3d 軌道よりも空間的に広がり局在性は小さくなる。これにより、Ag 4d 軌道の電子の自己相互作用による誤差は Cu 3d 軌道におけるそれよりも小さくなり、その誤差を補正するのに必要な U も小さい値となったと推察される。Ag 4d 軌道の自己相互作用を補正するために必要な U 値が Cu 3d 軌道における U 値より小さいことは、自由イオンの Ag⁺と Cu⁺や、金属 Cu と金属 Ag についても同様の傾向が報告されており^[22,23]、本計算はそれらと矛盾しない。

以上より、価電子帯の電子構造と結晶構造の実測値と、計算結果との一致の程度に基づいて決定した前述の U 値は妥当な範囲にあると判断できる。したがって、次項以降では、各物質の電子構造を、 α -CuGaO₂ では $U = 4$ eV、 α -AgGaO₂ では $U = 2$ eV、 β -AgGaO₂ では $U = 2$ eV とした LDA+ U によって計算した。また、 β -CuGaO₂ の場合は、4 章で述べたように $U = 6$ eV とした計算した。

5-3-2 α -CuGaO₂ および α -AgGaO₂ の電子構造

Figure 5-4 に、 $U = 4$ eV で計算した α -CuGaO₂、および $U = 6$ eV で計算した α -AgGaO₂ の E-k 図を示す。 α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ は共に、既報と同様に間接遷移型半導体であった^[24,25]^[10,26-30]。 α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ の、最小間接ギャップ (F- Γ 遷移) と最小直接禁制ギャップ (Γ - Γ 遷移^[25]) および直接許容ギャップ (光学ギャップ、L-L 遷移^[25]) の計算値と実験値をまとめたものを Table 5-4 に示す。 α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ の計算ギャップは、それぞれ 0.3~1.3 eV および 1.0~1.7 eV ほど実測値を過小評価していたが、直接ギャップと間接ギャップの大小関係は再現していた。

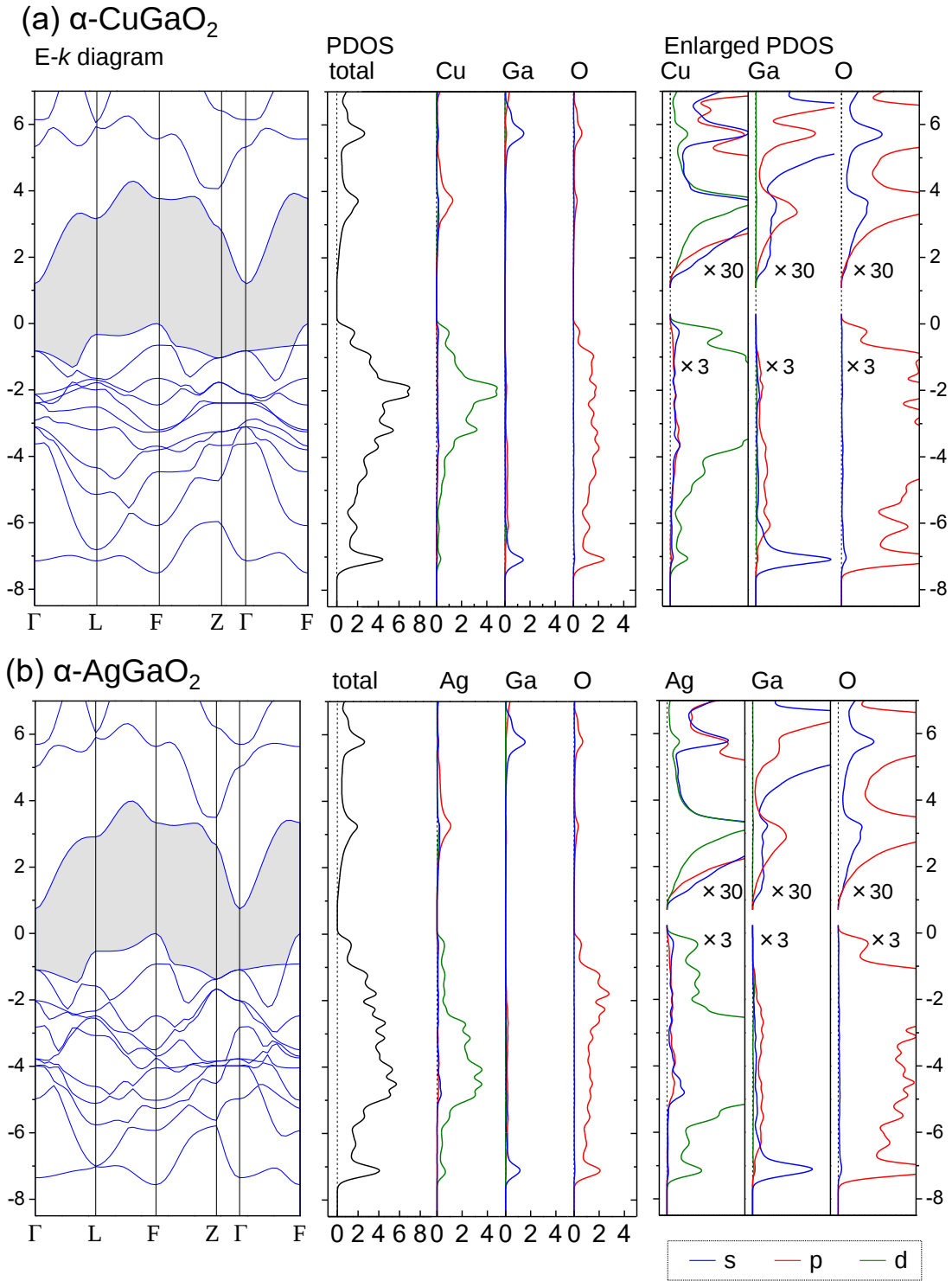


Figure 5-4. Electronic band structure of (a) α -CuGaO₂ calculated with LDA+U for $U = 4$ eV and (b) α -AgGaO₂ for $U = 2$ eV. (left) The band structures along the symmetry line whose horizontal axis were standardized with the length of each k vectors; (center) corresponding total and partial density of states; (right) enlarged PDOS.

Table 5-4. Calculated and experimentally observed band gaps of α -CuGaO₂ and α -AgGaO₂.

Materials	Transition	Type	Calc. (eV)	Exp. (eV)
α -CuGaO ₂	F- Γ	Allowed indirect	1.20	2.55 ^b
	Γ - Γ	Forbidden direct ^a	2.02	—
	L-L	Allowed direct ^a	3.49	3.75 ^b
	F-F		3.77	
α -AgGaO ₂	F- Γ	Allowed indirect	0.74	2.38 ^c -2.4 ^d
	Γ - Γ	Forbidden direct ^a	2.57	—
	L-L	Allowed direct ^a	3.44	4.12 ^e -4.4 ^f
	F-F		3.33	

^aRef. 25, ^bRef. 31, ^cRef. 10, ^dRef. 26, ^eRef. 32, ^fRef. 33.

5-3-3 β -AgGaO₂ の電子構造

Figure 5-5 に、LDA+ U ($U = 2$ eV) で計算した、 β -AgGaO₂ の E- k 図を示す。CBM は Γ 点にあったが、VBM は Γ 点と S 点の中間にあり (Figure 5-6(a) にバンド端近傍の拡大図を示す)、 β -AgGaO₂ が間接遷移型半導体であることを示した。最小の間接ギャップと直接ギャップの計算値は、それぞれ 0.27 eV と 0.30 eV であり、実測の光学ギャップの 2.1–2.2 eV^[10,34] と比

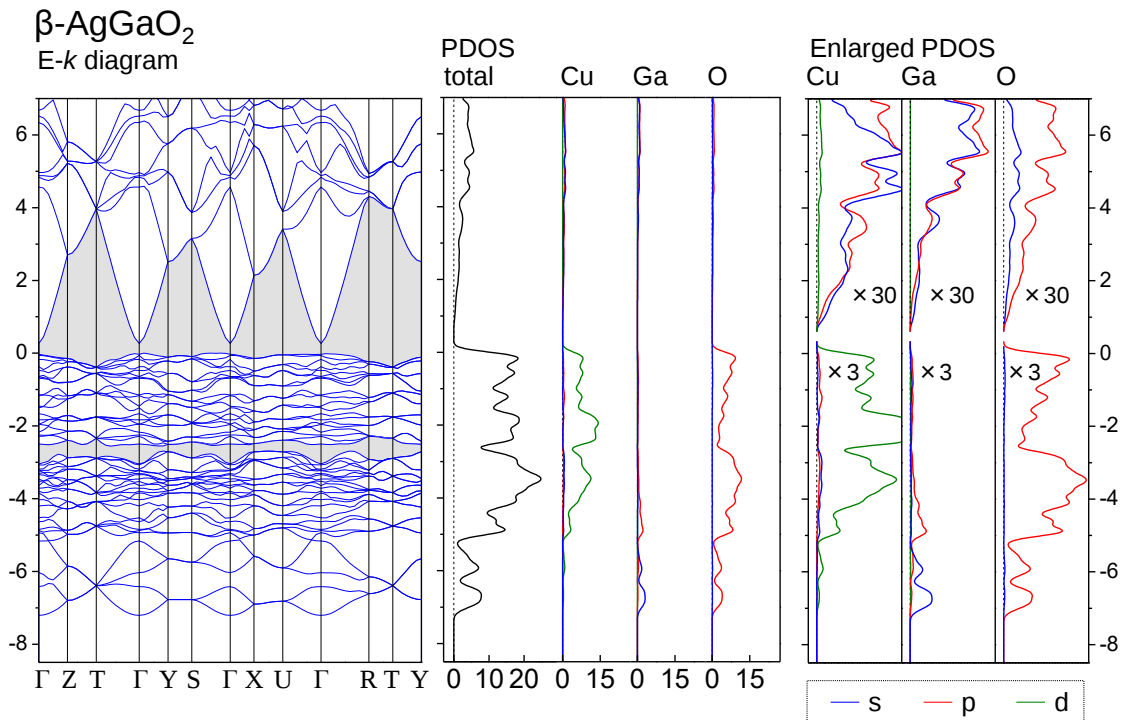


Figure 5-5. Electronic band structure of β -AgGaO₂ calculated with LDA+ U for $U = 2$ eV. (left) The band structures along the symmetry line; (center) corresponding total and partial density of states; (right) enlarged PDOS.

べると大幅に小さい値となった。

β -AgGaO₂ の電子構造は、既報では汎関数に GGA や LDA を、擬ポテンシャルにウルトラソフトを用いて計算されており^[35,26,34]、それらの報告においても β -AgGaO₂ が間接遷移型であることが示されている。しかし、それらの報告でのバンド計算は、S 点について計算しておらず、VBM が U 点にあるとされている。そこで β -AgGaO₂ の電子構造を、汎関数に GGA や LDA、LDA+U を、擬ポテンシャルにノルム保存型およびウルトラソフトを用いて計算し、 β -AgGaO₂ の VBM の位置が、汎関数や擬ポテンシャルに依存するかどうかを調べた (Figure 5-6(a)~(e))。ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いて GGA で計算した場合のみ、VBM が U 点にあったが、その他のすべての計算は、VBM が Γ 点と S 点の間にあり、LDA+U ($U = 2$ eV) での計算と一致した。また、LDA+U で計算した VBM の位置は、 U の値によって Γ -S 間をわずかに動くものの、 $U = 0 \sim 12$ eV の全範囲で VBM は U 点ではなく Γ 点と S 点の間

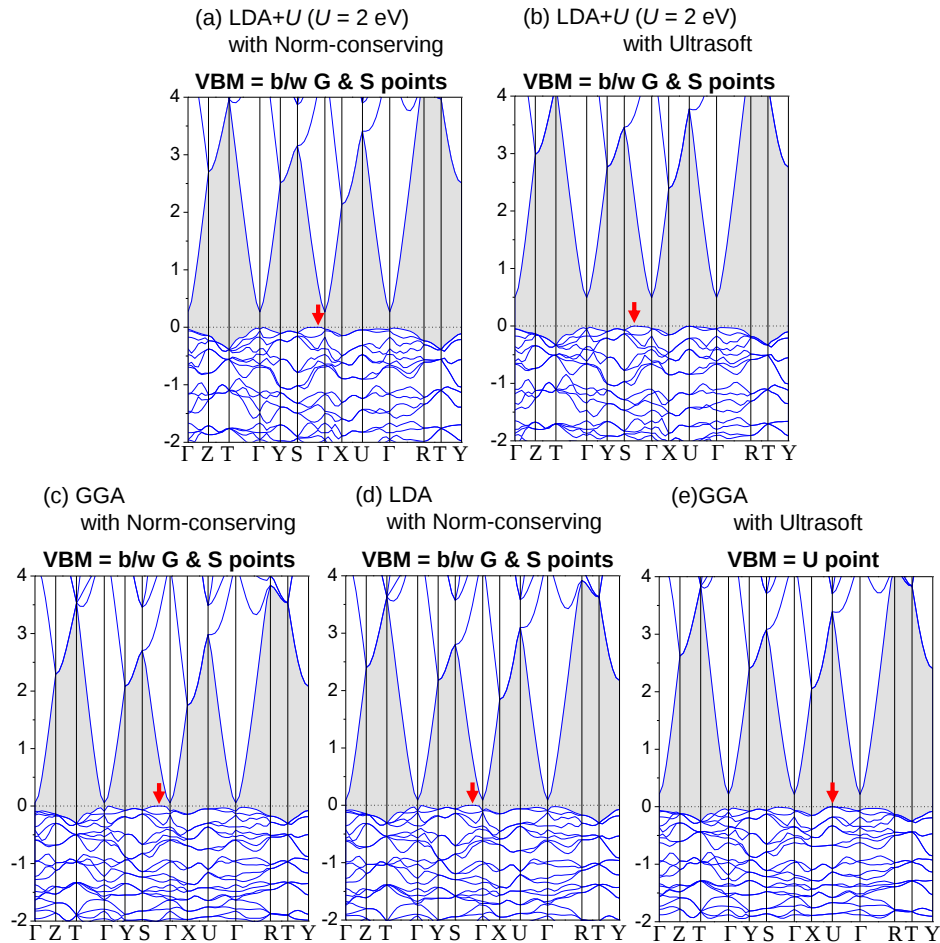


Figure 5-6. Electronic band structure of β -AgGaO₂ calculated for (a) LDA+U ($U = 2$ eV) with norm-conserving pseudo-potential, (b) LDA+U ($U = 2$ eV) with ultrasoft pseudo-potential, (c) GGA with norm-conserving pseudo-potential, (d) LDA with norm-conserving pseudo-potential and (e) GGA with ultrasoft pseudo-potential. VBM were indicated by red arrows.

部分が VBM となった。VBM 近傍の分散が極めて小さいため、すべての計算において、U 点と、 Γ 点と S 点の中間部分のピークとのエネルギー差はほとんどない (< 0.07 eV) (Table 5-5)。したがって、VBM が存在する k 点については議論の余地があるものの、LDA+U ($U = 2$ eV) の計算が実測の価電子帯 XPS を再現したことから、その結果——すなわち、 Γ 点と S 点の中間が VBM であること——は、信頼するに足ると思われる。

既報を含め、すべての条件下での β -AgGaO₂ の計算結果は、それが間接遷移型であることを示しており、同じ β -NaFeO₂ 型の β -CuGaO₂ が LDA+U や sX-LDA を汎関数に用いたすべての計算で直接遷移型と示された^[36]のとは状況が全く異なっていた。このように、 β -NaFeO₂ 型酸化物には直接遷移型半導体と間接遷移型半導体の両者が存在する。 β -NaFeO₂ 型酸化物の光学遷移の決定機構については、その結晶構造内の MO₄ と OM₄ 四面体 ($M = \text{Ag, Ga}$) の正四面体からのずれの大きさに関連があるという議論がある^[38]。この仮説においては、 β -AgGaO₂ は Ag⁺ のイオン半径が Ga³⁺ よりもかなり大きいために、結晶内の原子で作られる四面体のひずみが大きく、間接遷移型となり、 β -CuGaO₂ は Cu⁺ のイオン半径が Ga³⁺ のそれと近いと四面体のひずみが小さく、直接遷移型になったと現象論的に説明されている。

Table 5-5. Energetic differences between several k points of β -AgGaO₂ calculation with various functionals and pseudo-potentials.

Functionals and pseudo-potentials	Energy of Γ point (eV)	Energy of the maximum point between Γ and S (eV)	Energy of U point (eV)	Reference
LDA+U $U = 2$ eV Norm-conserving	-0.0321	VBM	-0.0456	This work Figures 5-5 & 5-6(a)
LDA+U $U = 2$ eV Ultrasoft	-0.0465	VBM	-0.0062	This work Figure 5-6(b)
GGA Norm-conserving	-0.0903	VBM	-0.0493	This work Figure 5-6(c)
LDA Norm-conserving	-0.0936	VBM	-0.0630	This work Figure 5-6(d)
GGA Ultrasoft	-0.0653	-0.0095 eV	VBM	This work Figure 5-6(e)
GGA Ultrasoft	≈ -0.05	Not Calculated	VBM	Ref. 35
LDA Ultrasoft	≈ -0.05	Not Calculated	VBM	Ref. 26, 34

5-3-4 電子・ホールの有効質量

式 (1) の放物線近似を用いて算出した α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂、 β -AgGaO₂ の電子とホールの有効質量を、4 章にて求めた β -CuGaO₂ のそれらと共に Table 5-6 に示す。

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \mathbf{k}^2 \quad \dots (1)$$

電子の有効質量はいずれも、0.14~0.44 の範囲にあり同程度であった。一方、ホールの有効質量は CuGaO₂ および AgGaO₂ いずれの化合物においても、 β 相の方が α 相よりも大きかった。この理由については、5-4-2 と 5-4-4 にて詳しく考察する。

Table 5-6. The effective mass (in units of free electron mass, m_0) of electrons and holes for β -CuGaO₂, α -CuGaO₂, β -AgGaO₂, α -AgGaO₂.

Material	Electron		Hole	
	Direction ^a	m_e^*/m_0	Direction ^a	m_h^*/m_0
β -CuGaO ₂ ($U = 6$ eV)	$\Gamma \rightarrow X$	0.21	$\Gamma \rightarrow X$	5.1
	$\Gamma \rightarrow Y$	0.21	$\Gamma \rightarrow Y$	1.7
	$\Gamma \rightarrow Z$	0.21	$\Gamma \rightarrow Z$	4.9
	$\Gamma \rightarrow R$	0.21	$\Gamma \rightarrow R$	2.7
α -CuGaO ₂ ($U = 4$ eV)	$\Gamma \rightarrow F$	0.44	$F \rightarrow \Gamma$	0.41
	$\Gamma \rightarrow Z$	0.34	$F \rightarrow L$	1.7
	$\Gamma \rightarrow L$	0.44	$F \rightarrow Z$	0.49
β -AgGaO ₂ ($U = 2$ eV)	$\Gamma \rightarrow X$	0.33	VBM $\rightarrow$ S	— ^b
	$\Gamma \rightarrow Y$	0.14		
	$\Gamma \rightarrow Z$	0.21	VBM $\rightarrow \Gamma$	4.0
	$\Gamma \rightarrow R$	0.21		
α -AgGaO ₂ ($U = 2$ eV)	$\Gamma \rightarrow F$	0.40	$F \rightarrow \Gamma$	0.28
	$\Gamma \rightarrow Z$	0.27	$F \rightarrow L$	1.1
	$\Gamma \rightarrow L$	0.42	$F \rightarrow Z$	0.36

^aThe k -vectors of $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow Y$, $\Gamma \rightarrow Z$ and $\Gamma \rightarrow R$ in β -CuGaO₂ and β -AgGaO₂ corresponds to the (010), (100), (001) and (111) directions in the real space, respectively. The k -vectors of $\Gamma \rightarrow F$, $\Gamma \rightarrow Z$, $\Gamma \rightarrow L$, $F \rightarrow L$ and $F \rightarrow Z$ in α -CuGaO₂ and α -AgGaO₂ corresponds to the (110), (111), (010), (100) and (001) directions of the primitive cell (rhombohedral unit cell) in the real space, respectively.

^bThis effective mass could not be calculated due to the significant flat band.

5-3-5 β -CuGaO₂ および α -CuGaO₂ の光学的性質

Figure 5-7 に第一原理計算により求めた β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ の電子構造から計算した多結晶試料の光吸収スペクトルを示す。この図では、 β -CuGaO₂ の直接許容ギャップの Γ - Γ 遷移（計算値 0.23 eV）をシフトし、実測値の 1.47 eV に合わせてある。また、 α -CuGaO₂ の直接許容ギャップの L-L 遷移（計算値 3.49 eV）は実測値の 3.75 eV^[31] に合うようシフトし、それにともなって、直接禁制ギャップ（ Γ - Γ 遷移）は 2.40 eV にある。

β -CuGaO₂ は直接遷移型半導体であり、かつ、VBM 近傍の DOS が大きいいため、光吸収係数はバンドギャップ以上のエネルギーで急激に上昇し、直接許容ギャップ（1.47 eV）の 0.2 eV 上の 1.67 eV では $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ に達している。一方、 α -CuGaO₂ は間接遷移型半導体であるため、光吸収係数は直接禁制ギャップの 2.40 eV 以上で徐々に大きくなり、直接許容ギャップ（3.75 eV）の 0.2 eV 上の 3.95 eV では、 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ に達している。 α -CuGaO₂ の直接許容ギャップ近傍の吸収係数は $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であり、 β -CuGaO₂ の $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ よりも小さいのは、5-4-2 にて議論するように、 α -CuGaO₂ の VBM 近傍の DOS が β -CuGaO₂ のそれより小さいことによるのであろう。

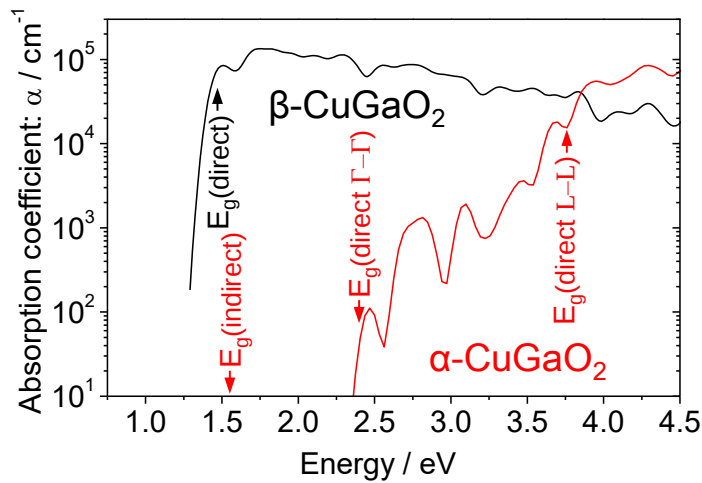


Figure 5-7. Calculated absorption coefficient of polycrystalline β -CuGaO₂ ($U = 6 \text{ eV}$) and α -CuGaO₂ ($U = 4 \text{ eV}$). The calculated direct and allowed energy band gap of α -CuGaO₂ and β -CuGaO₂ was rigidly shifted to the experimentally obtained direct band gap.

5-4 考察

5-4-1 α 相と β 相の相安定性

Figure 5-8(a)に構造緩和後の β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ の全エネルギーを、横軸に U 値をとり整理したものを示す。 $U = 0 \sim 12$ eV の範囲において、 β -CuGaO₂ の全エネルギーは α -CuGaO₂ のそれよりも大きく、 β -CuGaO₂ が α -CuGaO₂ よりも不安定な相であることを示している。 β -CuGaO₂ は Ar 雰囲気下で 460 °C 以上で α -CuGaO₂ に不可逆的な相変態することや、示差走査熱量 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) によって求めた相変態時の発熱量が 31.97 kJmol⁻¹ であることが、長谷らにより報告されている^[37]。DSC により測定される相変態に伴う熱量変化は、活性化エネルギーを含んだ値であるため純粋な相変態に伴うエンタルピー変化とは対応しない。このことを考慮しても、Figure 5-8(a)に示した β 相と α 相の全エネルギーの差は、 $U = 4$ eV では 43.9 kJmol⁻¹、 $U = 6$ eV では 37.3 kJmol⁻¹ であり、DSC 測定による発熱量 (31.97 kJmol⁻¹) と概ね一致していた。

β -CuGaO₂ の全エネルギーが α -CuGaO₂ よりも大きかったのと同様に、 β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ の全エネルギーにおいても、すべての U (0-12 eV) において β 相が α 相よりも不安定な相であることを示していた (Figure 5-8(b))。その差は $U = 2$ eV では 59.2 kJmol⁻¹、 $U = 3$ eV では 55.7 kJmol⁻¹ であり、 β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ との差 ($U = 4$ eV で 42.2 kJmol⁻¹、 $U = 6$ eV で 36.0 kJmol⁻¹) より大きかった。 β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ の相安定性に関する実験的な報告はないものの、 β -AgGaO₂ を水に浸けると数時間で α -AgGaO₂ に相変態すること^[32,39]や、水熱合成法や高压合成法にて Ag₂O と Ga₂O₃ から α -AgGaO₂ が直接合成できること^[32,38]は、

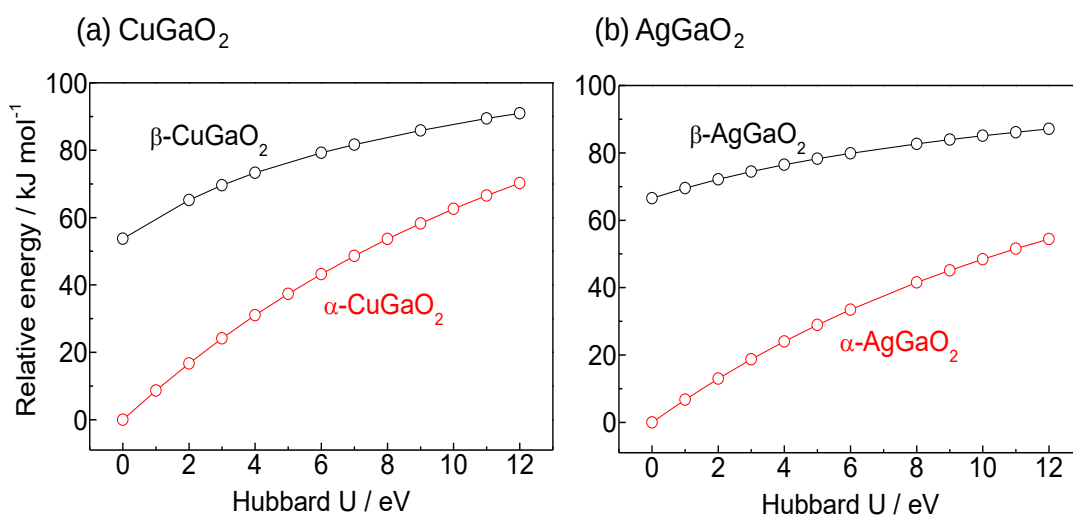


Figure 5-8. Calculated relative total energies of (a) β -CuGaO₂ and α -CuGaO₂, and (b) β -AgGaO₂ and α -AgGaO₂. Total energies of α -CuGaO₂ and α -AgGaO₂ calculated for LDA without U ($U = 0$ eV) were set as zero.

この組成の安定相が α -AgGaO₂ であって、 β -AgGaO₂ は準安定相であることを示唆しており、計算結果はそれを支持していた。

5-4-2 Cu 周囲の局所構造と価電子帯の電子構造

β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ の E-k 図および PDOS を比較したものを Figure 5-9 に示す。 β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ の価電子帯の DOS を比較すると、そのエネルギーに対する分布、すなわちバンドの分散が大きく異なる。価電子帯上部 (0~6 eV) を形成する Cu 3d 軌道の寄与の大きなバンドは、 β -CuGaO₂ では分散が小さくバンド I (0~2 eV) とバンド II (-3.5~-6 eV) の2つのバンドに分裂し、それらの間には DOS の無いエネルギー域 (-2.5~-3.5 eV、Figure 5-8(a) にて淡黄色で示す) がみられる。一方で、 α -CuGaO₂ では分散が大きくバンド I' と記したひとつの幅の広いバンド (0~6 eV) を形成している。Figure 5-10(a) に β -CuGaO₂ のバンド I とバンド II の二次元電子密度マップを示す。バンド I の電子密度マップでは、Cu 原子と酸素の間に節が存在し、バンド I が Cu 3d と O 2p 軌道の反結合性軌道に相当することを示している。一方、バンド II の電子密度マップでは、Cu 原子と酸素の周りの電子密度の高い領域が繋がっており、バンド II が Cu 3d と O 2p 軌道の結合性軌道に相当することを示している。したがって、前述した β -CuGaO₂ の価電子帯のバンド I とバンド II の間に存在する DOS の

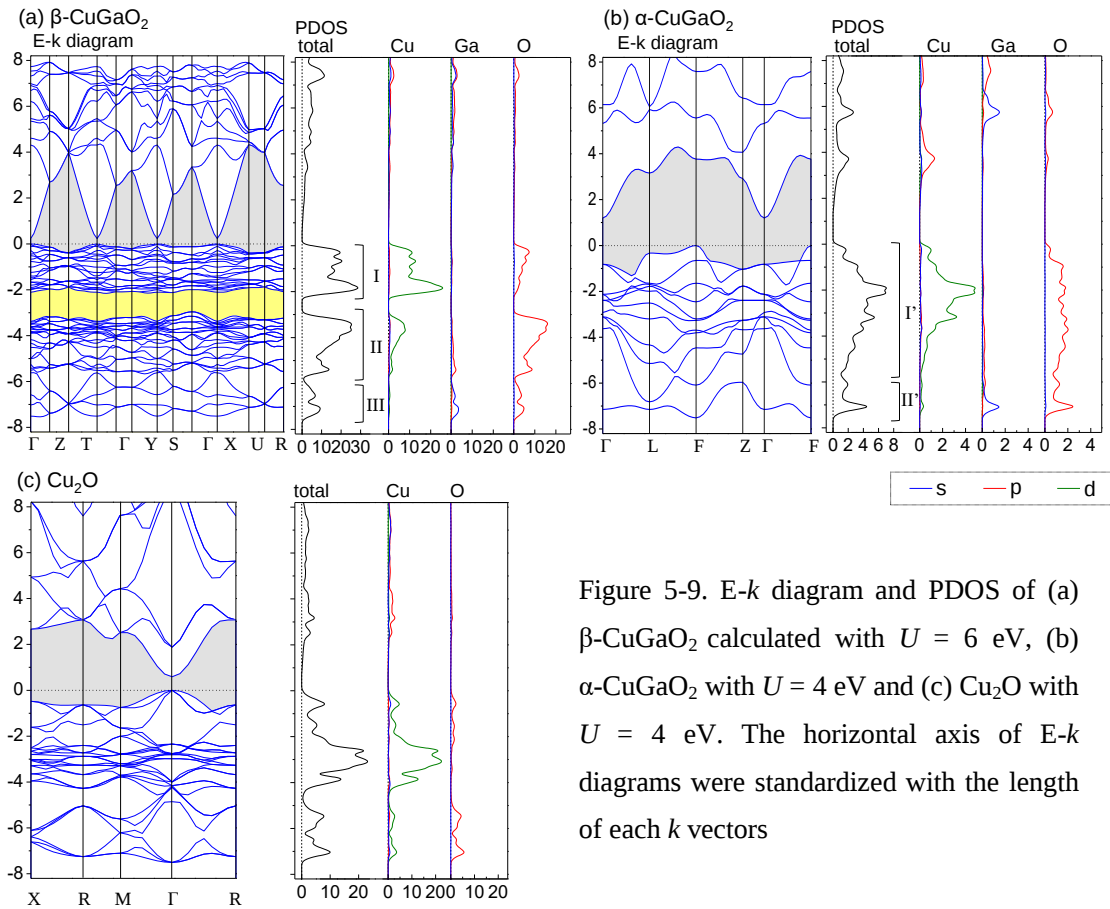


Figure 5-9. E-k diagram and PDOS of (a) β -CuGaO₂ calculated with $U = 6$ eV, (b) α -CuGaO₂ with $U = 4$ eV and (c) Cu₂O with $U = 4$ eV. The horizontal axis of E-k diagrams were standardized with the length of each k vectors

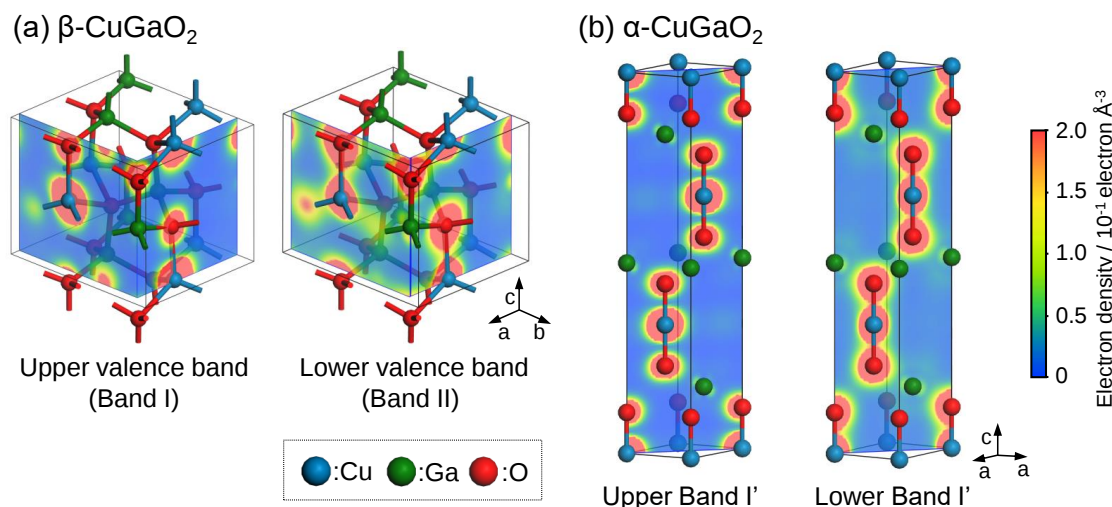


Figure 5-10. Two dimensional electron-density contour plot of the LDA+ U calculation of (a) α -CuGaO₂ with $U = 4$ eV corresponding to the higher energy region of valence band ($E-E_{\text{VBM}} = -2.45-0$ eV) and the lower energy region of valence band ($E-E_{\text{VBM}} = -6.82-2.81$ eV) and (b) β -CuGaO₂ with $U = 6$ eV corresponding to the higher energy region of valence band (band I; energy range of $E-E_{\text{VBM}} = -2.16-0$ eV) and the lower energy region of valence band (band II; $E-E_{\text{VBM}} = -5.66-2.96$ eV).

無いエネルギー域は、反結合性軌道と結合性軌道の間のエネルギーに相当するものと理解できる。 α -CuGaO₂においてもバンド I' の上部 (Upper band I') と下部 (Lower band I') は、Cu 3d と O 2p 軌道の反結合性軌道と結合性軌道にそれぞれ相当することが Figure 5-10(b) ではみてとれる。しかし、それらは連続したバンドを形成していることから、反結合性軌道と結合性軌道は一部のエネルギー領域で重なっていることになる。

このような Cu 3d バンドの違いは、Cu 原子の周囲の配位構造により理解できる。 β -CuGaO₂ 中の Cu 原子は酸素と四面体 4 配位しているので、配位子場理論によれば Cu 3d 軌道は、Figure 5-11 に示すように、 t_2 ($+0.18 \Delta$) と e (-0.27Δ) に分裂する^[40]。一方、 α -CuGaO₂ 中の Cu 原子は酸素と直線 2 配位しており、配位子場理論によれば σ_g^+ ($+1.03 \Delta$) と π_g ($+0.11 \Delta$)、 δ_g (-0.63Δ) の 3 つの準位に分裂する^[40]。このような Cu 3d 軌道の分裂に、O 2p 軌道と結合を生成する際の結合性軌道と反結合性軌道の分裂を加えると、Figure 5-12 のような模式図で表される。 β -CuGaO₂ の $-2.5 \sim -3.5$ eV の DOS の無いエネルギー域は、配位子場による分裂よりも結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差の方が大きいために現れたと考えられ、結合性の t_2 軌道と反結合性の e 軌道のエネルギー差に対応するものと言える (Figure 5-12(a))。これに対して α -CuGaO₂ では、Cu 3d 軌道が σ_g^+ 、 π_g 、 δ_g の 3 つの状態に分裂するため幅広いエネルギー領域に広がり、結合性の σ_g^+ が反結合性の δ_g^* と重なる、もしくは、エネルギーが逆転し (Figure 5-12(b))、 β -CuGaO₂ のような DOS の無いエネルギー域が現れなかったものと推察される。 α -CuGaO₂ と同じく直線 2 配位構造を持つ Cu₂O の価電子帯にお

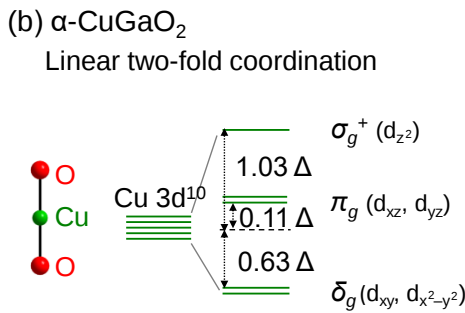
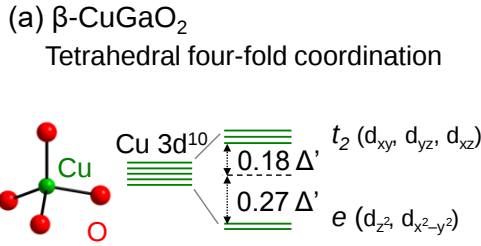


Figure 5-11. Schematic illustration of the crystal field splitting of 3d orbital of Cu atoms with two-fold and linear coordination and (b) four-fold and tetrahedral coordination.

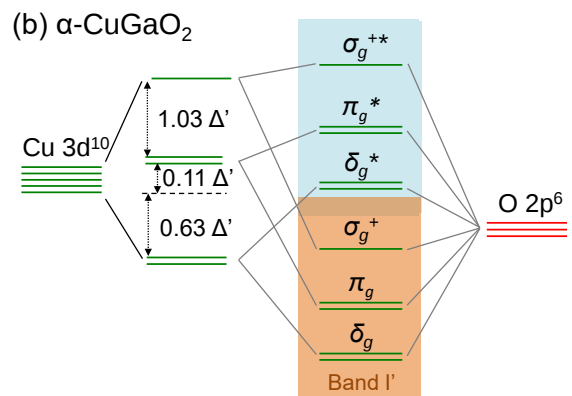
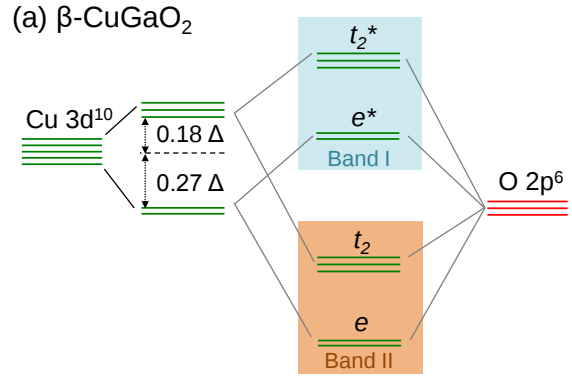


Figure 5-12. Schematic illustration of splitting of antibonding and bonding state between O 2p and Cu 3d state (a) in β -CuGaO₂ involving tetrahedral four-fold coordination and (b) in α -CuGaO₂ involving linear two-fold coordination between Cu and O atoms.

いても、価電子帯の DOS はひとつのバンドとなっているので (Figure 5-9(c))、このような Cu 3d バンドの分散は Cu(I) の直線 2 配位構造の特徴であると理解される。

β -CuGaO₂ の VBM 近傍の DOS は $\sim 20 \text{ states eV}^{-1} \text{ unit cell}^{-1}$ であり、 β -CuGaO₂ のブリルアンゾーンが α -CuGaO₂ のそれよりも約 4 倍大きく、Cu₂O のそれと同程度であることを考慮すると、 α -CuGaO₂ のそれ ($\sim 2 \text{ states eV}^{-1}$) や Cu₂O のそれ ($\sim 7 \text{ states eV}^{-1}$) よりも明らかに大きい。これについては、 β 相の VBM 近傍は 3 重縮重した t_2^* 状態に由来し、 α 相や Cu₂O の VBM 近傍は縮重していない σ_g^{++} 状態に由来している^[41] ことと良く対応する。このような VBM 近傍でのバンドの分散の違いが、 α -CuGaO₂ では $m_h^*/m_0 = 0.41 \sim 1.7$ 、 β -CuGaO₂ では $m_h^*/m_0 = 1.7 \sim 5.1$ というホルの有効質量の違いとして現れる (Table 5-6)。すなわち、このような有効質量の違いは、Cu(I) の配位構造に由来するものと推察される。

ここまで述べてきたような Cu の周囲の局所構造が VBM 近傍の Cu 3d 軌道の分散を決定

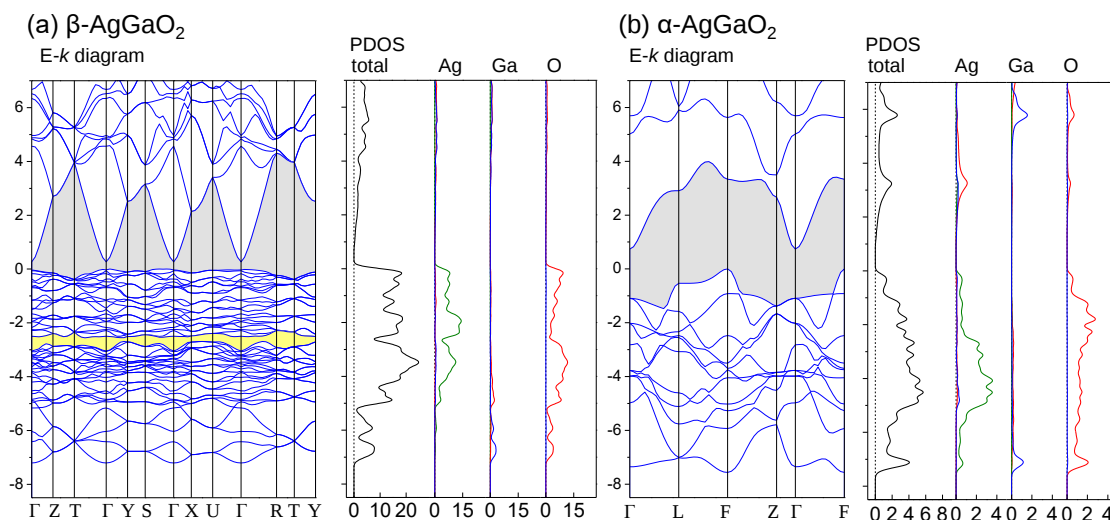


Figure 5-13. E-k diagram and PDOS of (a) β -AgGaO₂ calculated with $U = 2$ eV, (b) α -AgGaO₂ with $U = 2$ eV. The horizontal axis of E-k diagrams were standardized with the length of each k vectors.

するという理解が正しければ、これらと同じ結晶構造を有し、Cu 3d 軌道と同様にエネルギーの高い Ag 4d 軌道が価電子帯を構成する β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ においても同様のことが成り立つはずである。 β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ の E-k 図および PDOS をまとめたものを Figure 5-13 に示す。価電子帯上部 (0~6 eV) を主に構成する Ag 4d の DOS は、 β -AgGaO₂ では特に 0~4 eV で大きかった一方で、 α -AgGaO₂ では 0~6 eV になだらかに広がり、特に 0~2 eV は小さかったことから、 β -AgGaO₂ の Ag 4d バンドの価電子帯での分散は、 α -AgGaO₂ のそれよりも小さいことがわかる。この分散の差はホールの有効質量にも表れており、 β -AgGaO₂ のホールの有効質量 ($m_h^*/m_0 > 4.0$) は α -AgGaO₂ のそれ ($m_h^*/m_0 = 0.28 \sim 1.1$) より大きかった (Table 5-6)。 β -CuGaO₂ でみられた Cu 3d と O 2p 軌道の反結合性軌道と結合性軌道に対応する分裂は、 β -AgGaO₂ での Ag 4d と O 2p 軌道においても見られ (Figure 5-13(a)にて淡黄色で示す)、 β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ においても、その価電子帯の分散は Ag 原子の配位構造に起因する Ag 4d 軌道の分裂を反映していることがわかった。以上より、 β 相と α 相の一価のカチオンの配位構造が価電子帯の分散に大きな影響を与えるという理解は、 β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ だけでなく、 β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ においても成り立つことがわかった。

5-4-3 α -CuGaO₂ および β -CuGaO₂ の原子配列と電子構造

β -CuGaO₂ は、ウルツ鉱型構造の 2 価のカチオンを 1 価と 3 価のカチオンで規則的に置換したウルツ鉱型構造の派生構造を有する (Figure 5-14(a))。Cu 原子と Ga 原子は規則的に配列しているものの、いずれも酸素に四面体 4 配位したサイトを占有し、かつ、交互に並んでいるので、マクロに見れば Cu 原子と Ga 原子は良く混合した状態であるとみなせる。一方、デラフォサイト型 α -CuGaO₂ は、Cu₂O 層と Ga₂O₃ 層が c 軸方向に交互に積層した層状

構造 (Figure 5-14(b)) であり、自然超格子構造の一種である。この構造中では、Cu 原子は直線 2 配位構造を、Ga 原子は八面体 6 配位構造をとりそれらの局所構造は全く異なる。かつ、これらが層状構造を形成しているために、 α -CuGaO₂ 中の Cu 原子と Ga 原子は、 β -CuGaO₂ でのように混合した状態とはみなせない。このような原子配列における違いが、それぞれの電子構造に次のよう現れている。Figure 5-15 に β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ のバンドギャップ近傍の PDOS の拡大図を示す。 β -CuGaO₂ では、伝導帯の底部は Cu 4s と Ga 4s で主に構成

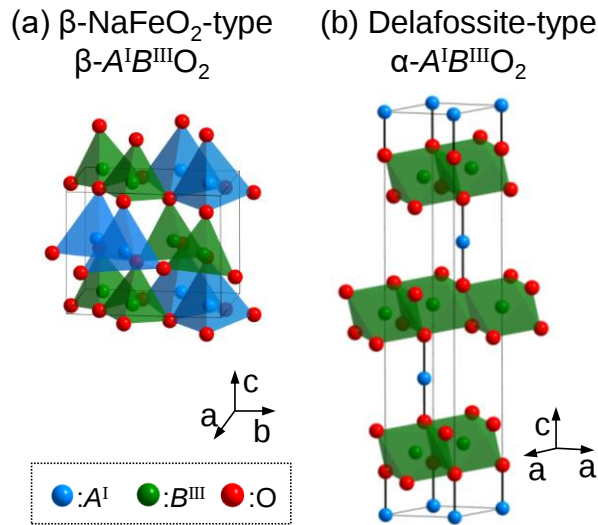


Figure 5-14. Schematic illustration of the crystal structures of (a) β -NaFeO₂-type β -A^IB^{III}O₂ and delafossite-type α -A^IB^{III}O₂

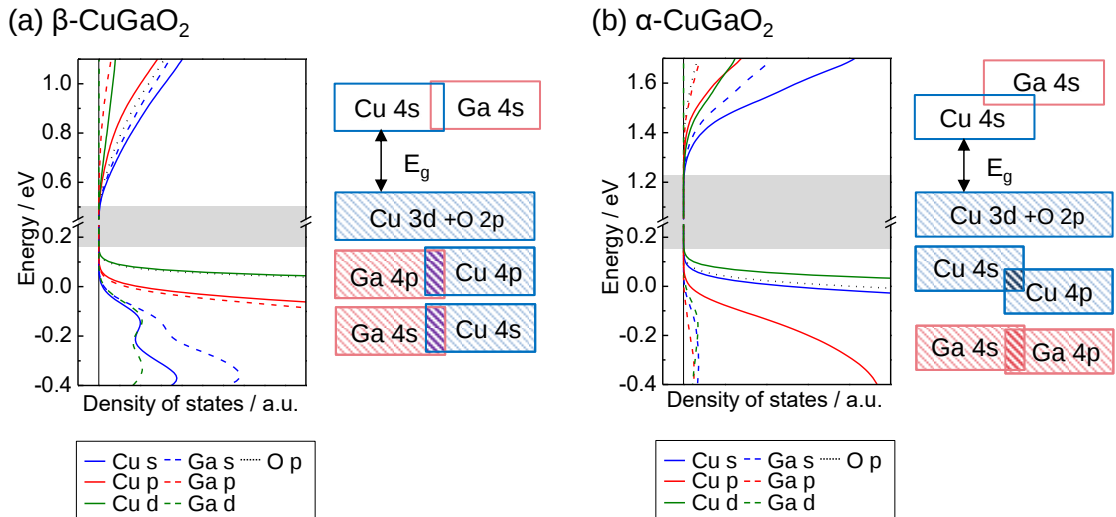


Figure 5-15. (Left) Enlarged Partial DOS and (right) schematic illustrations of electronic states at the band edge of (a) β -CuGaO₂ and (b) α -CuGaO₂.

されている。これらはよく混成しており、その寄与はほぼ同程度である (Figure 5-15(a) 左)。VBM は、エネルギーの高い Cu 3d と O 2p 軌道が構成しているが、上端から 0.05 eV 下では Cu と Ga の 4s, 4p 軌道の寄与が同程度のバンドが現れている (Figure 5-15(b)左)。このような Cu と Ga の原子軌道の混成は、 β -CuGaO₂ 中で Cu 原子と Ga の原子がよく混ざっていることにより生じたものと理解できる。 α -CuGaO₂ では、伝導帯の底部、すなわち伝導帯下端は Cu 4s 軌道のみで構成されており、Ga 4s 軌道の寄与はその約 0.04 eV 高エネルギー側から現れる。VBM は Cu 3d と O 2p 軌道により構成され、上端から 0.03 eV 低エネルギー側に Cu 4s と 4p 軌道から構成されるバンドが現れ、Ga 4s と 4p 軌道が寄与するバンドはそれよりさらに 0.13 eV 低エネルギーから現れはじめる。すなわち、伝導帯下端と価電子帯上端のバンドは Cu 原子と酸素の各原子軌道から構成され、Ga 原子の原子軌道の寄与するバンドはそれらより離れたエネルギーから現れる (Figure 5-15(b)右)。このように α -CuGaO₂ の電子構造は、バンドギャップの小さい Cu₂O^[42]とワイドバンドギャップの Ga₂O₃^[43,44]の電子構造を単純に重ね合わせたものである、と理解することができる。このことは、 α -CuGaO₂ 中では Cu 原子と Ga 原子が β -CuGaO₂ 中のような混合した状態ではなく、Cu₂O 層と Ga₂O₃ 層から構成される層状構造であることに由来するに違いない。

β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ の原子配列に起因するバンド端近傍の電子構造の違いは、Cu と同族元素の Ag を含む β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ においてもみられる。すなわち、 β -AgGaO₂ ではバンド端近傍は Ag と Ga の原子軌道がよく混成したバンドにより構成されるが (Figure 5-16(a))、Ag₂O 層と Ga₂O₃ 層から構成される層状構造の α -AgGaO₂ では、そのバンド端近傍は、バンドギャップが小さい Ag₂O^[22,45-47]とワイドバンドギャップの Ga₂O₃ の電子構造を単純に重ね合わせたものとして理解できる (Figure 5-16(b))。

以上より、 β -CuGaO₂ と β -AgGaO₂ の CBM 近傍は、良く混成した Cu 4s と Ga 4s 軌道もし

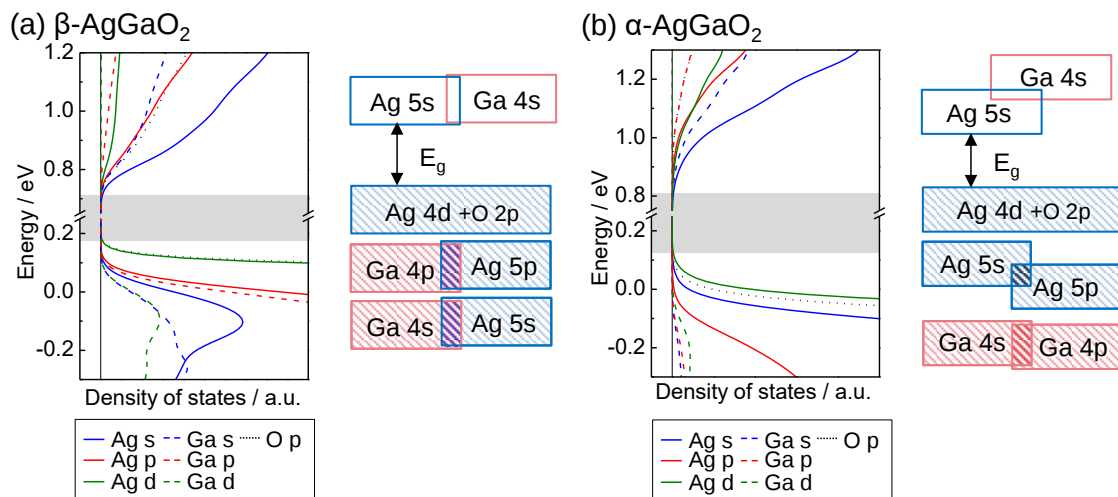


Figure 5-16. (Left) Enlarged Partial DOS and (right) schematic illustrations of electronic states at the band edge of (a) β -AgGaO₂ and (b) α -AgGaO₂.

くは Ag 5s と Ga 4s 軌道が主に構成し、 α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ の CBM 近傍は Cu 4s 軌道もしくは Ag の 5s 軌道が主に構成していた。それぞれの E-k 図 (Figures 5-8, 5-12) を比較すると、いずれにおいても CBM 近傍の分散はおおよそ同じである (Figures 5-8 と 5-12 における E-k 図の横軸は、 k ベクトルの大きさを規格化してあるので、これらのバンド分散は見た目と比較することができる)。これらの酸化物中の電子の有効質量 (m_e^*/m_0) はほぼ同程度であり (Table 5-6)、前述のような CBM 近傍の原子軌道の混成の程度にはほとんど依存しない。

5-4-4 Cu 3d, Ag 4d バンドの分散を律する因子

β -CuGaO₂ と β -AgGaO₂ の E-k 図および PDOS を比較したものを Figure 5-17(a), (b) に示す。

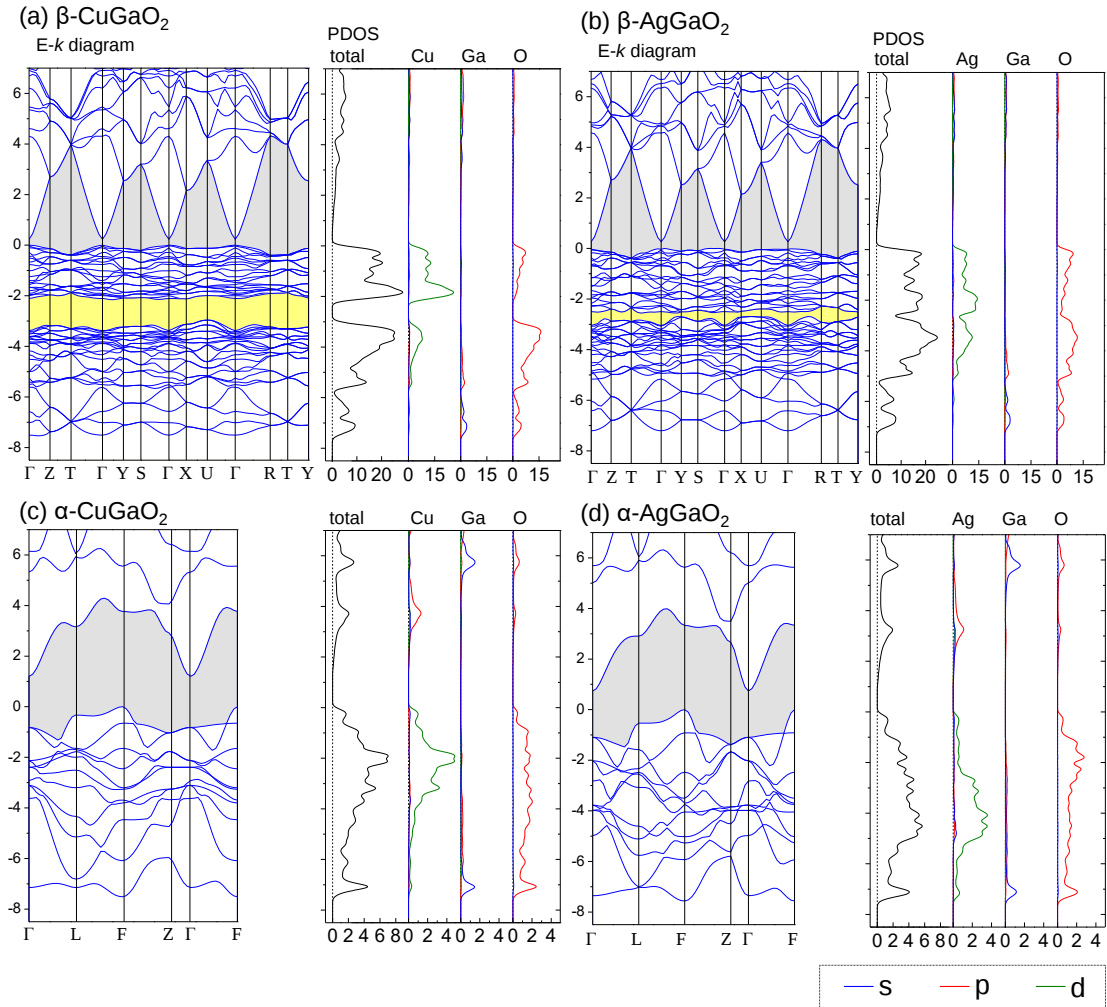


Figure 5-17. Electronic band structure of (a) β -CuGaO₂ calculated with LDA+ U for $U = 6$ eV, (b) β -AgGaO₂ for $U = 2$ eV, (c) α -CuGaO₂ for $U = 4$ eV and (d) α -AgGaO₂ for $U = 2$ eV. (left) The band structures along the symmetry line whose horizontal axes were standardized with the length of each k vectors; (right) corresponding total DOS and PDOS.

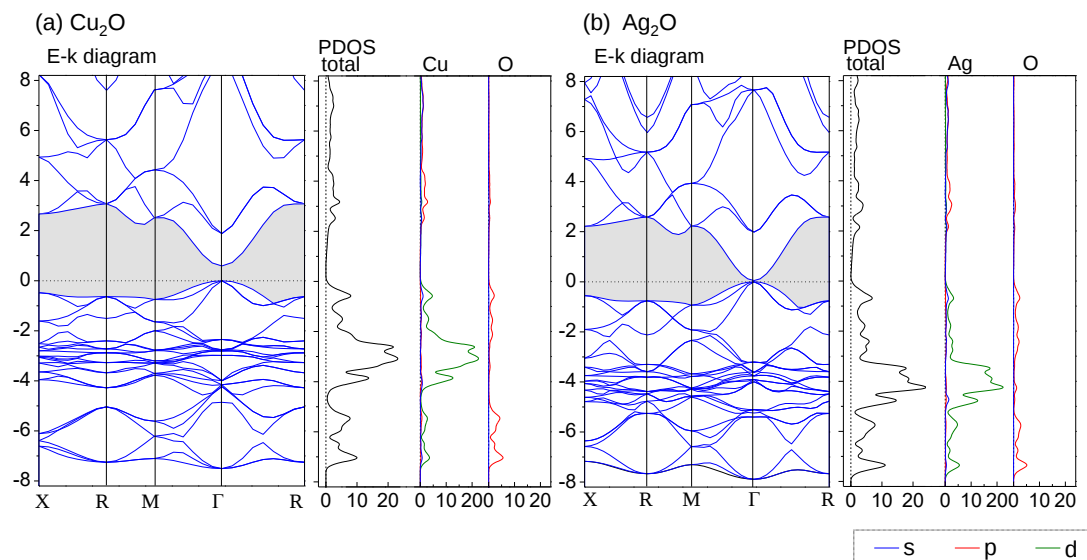


Figure 5-18. Electronic band structure of (a) Cu₂O calculated with LDA+*U* for *U* = 4 eV and (b) Ag₂O calculated with LDA+*U* for *U* = 2 eV. (left) The band structures along the symmetry line whose horizontal axis were standardized with the length of each k vectors; (right) corresponding total and partial density of states.

β -CuGaO₂ と β -AgGaO₂ の価電子帯の電子構造には、次のような違いがみられた。 β -CuGaO₂ の DOS は 0~2 eV と -3.5~-4.5 eV で大きくなっていたが、 β -AgGaO₂ の DOS は 0~-4.5 eV の領域でなだらかに広がっていた。特に Cu 3d/Ag 4d 軌道と O 2p 軌道の結合性軌道と反結合性軌道の間にある DOS の無いエネルギー域 (Figure 5-17(a), (b)の PDOS 図において淡黄色で示す) の幅が顕著に異なっており、 β -CuGaO₂ では幅が約 1.5 eV (-2~-3.5 eV) だったが、 β -AgGaO₂ ではそれよりかなり狭い約 0.2 eV (-2.5~-2.7 eV) だった。したがって、 β -CuGaO₂ の価電子帯の分散は、 β -AgGaO₂ のそれよりも小さかった。両者の Ga と O の価電子帯の PDOS がほぼ一致することから、 β -CuGaO₂ と β -AgGaO₂ の価電子帯における分散の違いは、Cu 3d 軌道と Ag 4d 軌道の分散の違いに起因している。

α -CuGaO₂ と α -AgGaO₂ の価電子帯の電子構造にも、DOS の分布に違いがみられた。すなわち、 α -CuGaO₂ の価電子帯における Ag 4d 軌道の PDOS は -0~-5 eV において大きく、その中でも -1.5~-3.5 eV で大きかった一方、 α -AgGaO₂ では -0~-6 eV の領域で幅の広いバンドを形成し DOS が特に大きい領域は見られなかった (Figure 5-17(c), (d))。両者の Ga と O の価電子帯での PDOS はほぼ一致することから、 α -CuGaO₂ との価電子帯の分散が α -AgGaO₂ のそれよりも小さいことは、Cu 3d 軌道の分散が Ag 4d 軌道のそれよりも小さいことに起因している。

上で述べた β 相および α 相の AgGaO₂ と CuGaO₂ との差異は、Ag 4d 軌道と Cu 3d 軌道の差異に由来すると思われるが、Ag と Cu の単純酸化物 Ag₂O と Cu₂O の価電子帯の電子構造では、そのような明確な差異は見られなかった (Figure 5-18)。すなわち、Ag₂O と Cu₂O の

価電子帯での Ag 4d と Cu 3d の PDOS を比較すると、それらの原子軌道のエネルギー^[48]を反映して PDOS の最も大きくなるエネルギーに違いはあるものの、DOS のエネルギー分布や分散について大きな違いがみられなかった。このように、 β 相、 α 相のいずれでも AgGaO₂ と CuGaO₂ で現れた分散の違いが、Ag₂O と Cu₂O では現れない理由について、結晶化学的な視点から次のように説明できる。

Table 5-7 に、これまで計算してきた酸化物の緩和構造における再近接 Ag-Ag 距離および Cu-Cu 距離を示す。Cu₂O や Ag₂O などの単純酸化物では、その格子定数が金属原子のイオン半径に応じてある程度自由に伸縮することができる。したがって、Ag⁺ のイオン半径（2 配位 670 pm）が Cu⁺ のそれ（2 配位 460 pm）より大きいことから、Ag₂O 中の Ag-Ag 距離（3.29 Å）は、Cu₂O 中の Cu-Cu 距離（3.02 Å）よりも 0.27 Å（8.9 %）も広がっている。一方で、 β -AgGaO₂ と β -CuGaO₂ の場合、Ag⁺ のイオン半径（4 配位 1000 pm）は Cu⁺ のそれ（4 配位 600 pm）よりもかなり大きいにもかかわらず、Ag-Ag 距離（3.32 Å）と Cu-Cu 距離（3.23 Å）の差はわずか 0.09 Å（2.8%）しかない。このことは、 β -NaFeO₂ 型酸化物では、二種類のカチオンによって格子定数が決定されるために、Ag⁺ よりもイオン半径の小さな Ga³⁺（4 配位 470 pm）によって、Ag-Ag 距離が近づく方向に拘束されていることを示している。 α -AgGaO₂ と α -CuGaO₂ の場合も同様に、デラフォサイト型構造の *ab* 面内の格子定数は三価のカチオンによって決定され^[49]、Ag-Ag 距離（3.01 Å）は Cu-Cu 距離（3.01 Å）と全く同じとなる。したがって α -AgGaO₂ においても、 β -AgGaO₂ の場合と同様に、Ag-Ag 距離が近づく方向に拘束されている。このように、 β 相および α 相の AgGaO₂ の Ag-Ag 距離は、単純酸化物の場合よりも近づいており、それによって Ag 4d 軌道の分散が Cu 3d 軌道のそれよりも大きくなったという仮説が立てられる。

Table 5-7. The closest distance of monovalent atoms (A^I-A^I , $A^I = \text{Cu, Ag}$) in crystal structures of several oxides obtained by geometry optimization with LDA+U. Shannon's ionic radii of monovalent atoms cited from Ref. 21.

Material	A^I-A^I (Å)	Ionic radius of A^I (Å)
Cu ₂ O	3.02	0.46
α -CuGaO ₂	3.01	0.46
β -CuGaO ₂	Ave. 3.23	0.60
Ag ₂ O	3.29	0.67
α -AgGaO ₂	3.01	0.67
β -AgGaO ₂	Ave. 3.32	1.00

これらの酸化物の Cu-Cu 間および Ag-Ag 間における Cu 3d 軌道および Ag 4d 軌道の電子雲の広がり、それらの電子雲間の距離を比較するため、Cu₂O と Ag₂O、 β -CuGaO₂、 β -AgGaO₂、 α -CuGaO₂ および α -AgGaO₂ について、価電子帯の二次元電子密度マップを Figure 5-19 に示す。前述のように、Ag⁺ の方が Cu⁺ よりもイオン半径が大きいことから、いずれの電子密度

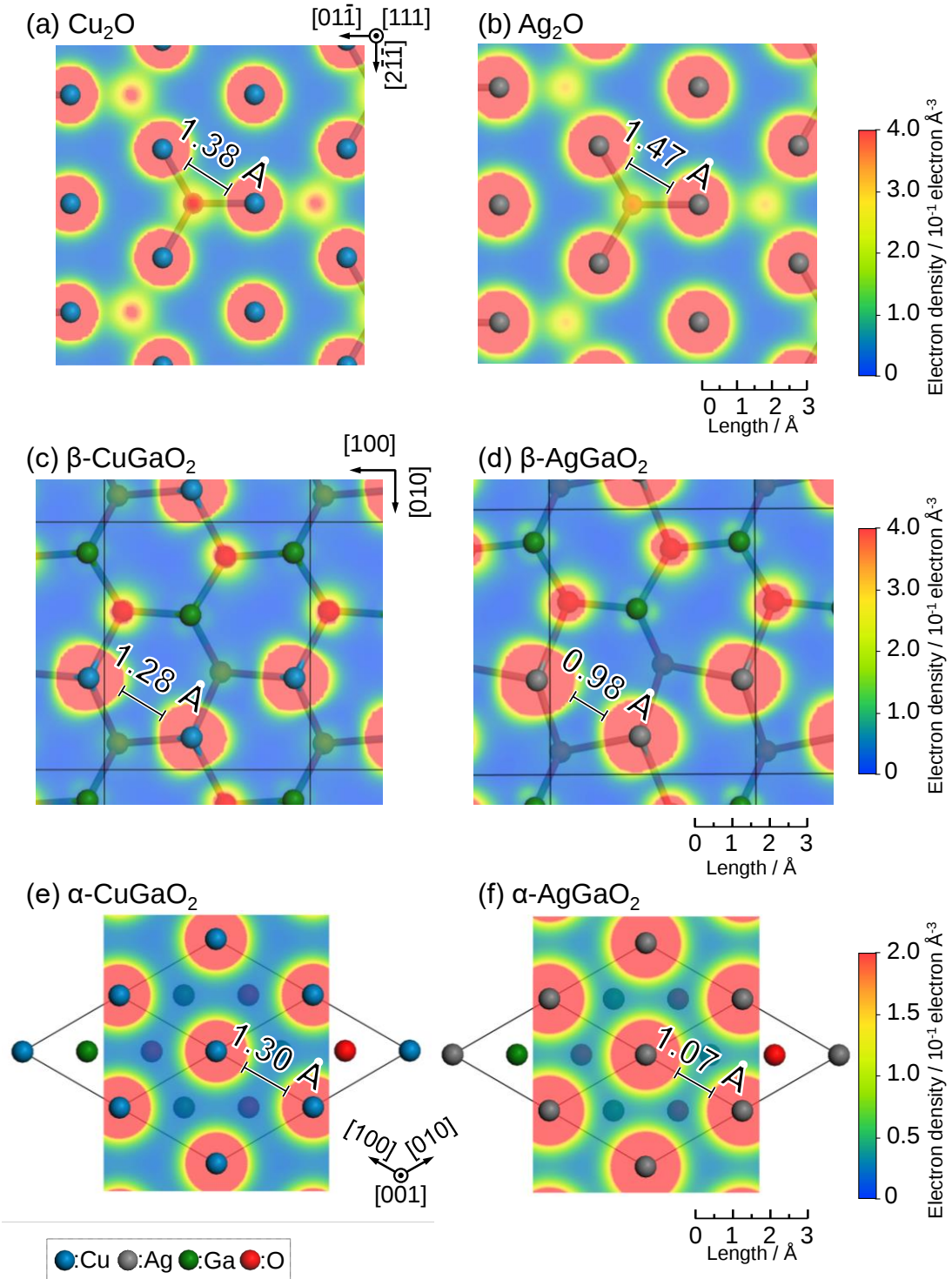


Figure 5-19. Two-dimensional electron-density contour plot of the valence band region of (a) Ag_2O within the energy range of $E - E_{\text{VBM}} = -7.89 - 0 \text{ eV}$ of (111) plane, (b) Cu_2O within the energy of $E - E_{\text{VBM}} = -7.50 - 0 \text{ eV}$ of (111) plane, (c) $\beta\text{-AgGaO}_2$ within the energy range of $E - E_{\text{VBM}} = -2.55 - 0 \text{ eV}$ located at $z = 0.5120$, (d) $\beta\text{-CuGaO}_2$ within the energy range of $E - E_{\text{VBM}} = -2.16 - 0 \text{ eV}$ located at $z = 0.5057$ (e) $\alpha\text{-AgGaO}_2$ with in the energy range of $E - E_{\text{VBM}} = -7.01 - 0 \text{ eV}$ located at $z = 0$ and (f) $\alpha\text{-CuGaO}_2$ with in the energy range of $E - E_{\text{VBM}} = -6.82 - 0 \text{ eV}$ located at $z = 0$.

マップにおいても、Ag 4d 軌道に由来する電子密度の高い領域は、Cu 3d 軌道のそれよりも半径で約 0.1 Å 長い領域に広がっている。Ag₂O における Ag-Ag 距離は、Cu₂O における Cu-Cu 距離よりも 9%ほど長いので、Ag-Ag 間における電子密度の小さい領域の幅 (1.47 Å) は、Cu-Cu 間におけるそれ (1.38 Å) よりもわずかに (0.09 Å) 長かった。一方で、 β -AgGaO₂ においては、Ag-Ag 距離と Cu-Cu 距離がほとんど変わらないため、Ag-Ag 間における電子密度の小さい領域の幅 (0.98 Å) は、Cu-Cu 間におけるそれ (1.28 Å) よりも 0.30 Å も近づいていた。同様に、 α -AgGaO₂ と α -CuGaO₂ においても Ag-Ag 間における電子密度の小さい領域の幅は、Cu-Cu 間のそれよりも 0.23 Å も近づいていた。以上より、 β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ においては、イオン半径の小さな Ga³⁺ が結晶のフレームワークを決定することにより、隣接する Ag 原子が近づく方向に拘束されて、Ag 4d 軌道の電子密度が高い領域が近接したと理解でき、前述の仮説と矛盾は生じなかった。

ここまでの考察から、 β -NaGaO₂ 型酸化物の価電子帯の分散と、それを構成するイオンの半径に、次のような関係があると推察される。

- (i). 三価のイオンの半径が小さければ、結晶のフレームワークが小さくなり、一価のカチオンが近づく。すなわち、Cu 3d 軌道や Ag 4d 軌道が近づくため、価電子帯の分散が大きくなると推察される。一方で、三価のイオンの半径が大きくなればフレームワークもそれに伴って大きくなり、価電子帯の分散は小さくなると推察される。実際に、デラフォサイト型 α -CuB^{III}O₂ (B^{III} = Al, Ga, In) においては、それを構成する三価のカチ

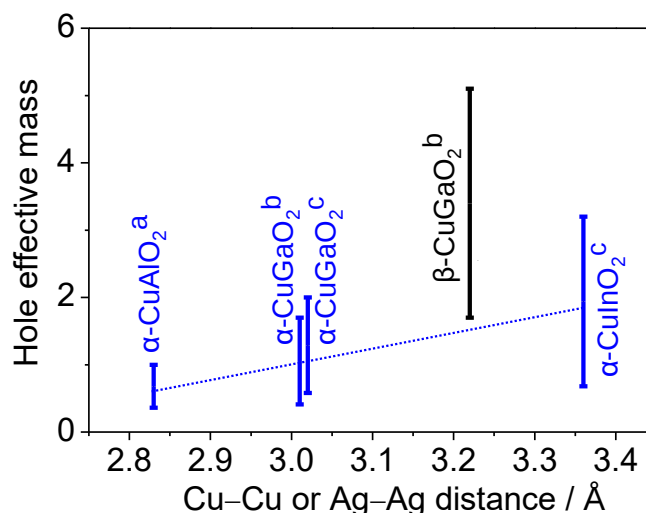


Figure 5-20. The relationship between inter-atomic distances of monovalent metallic atoms and hole effective masses of delafossite α -CuB^{III}O₂ (B^{III} = Al, Ga, In) and β -CuGaO₂. The values of hole effective masses are cited from a; Ref. 50, b; this work, c; Ref. 24. The interatomic distances of monovalent metallic atoms are based on the crystal structure obtained by geometry optimization in each reference.

オンのイオン半径に応じて Cu-Cu 距離が既定され、価電子帯の分散が決定されている (Figure 5-20)。したがって、 β -CuGaO₂ の Ga³⁺をイオン半径の小さな Al³⁺に置換することで、価電子帯の分散は大きくなると推察される。

- (ii). 一価のイオンの半径が大きい場合には、結晶のフレームワークは三価のイオンによってほぼ決定されており、一価のカチオンの原子軌道は近づく。Cu と Ag をいずれも含む化合物である AgCuO₂ や Cu_xAg_{1-x}O₂ において、Cu 3d と Ag 4d 軌道が非常によく混成している^[51,52]ことを考慮すると、 β -CuGaO₂ の Cu⁺をイオン半径の大きな Ag⁺に置換することで、Cu 3d と Ag 4d 軌道の混成軌道同士が近づき、それにともなって価電子帯の分散が大きくなると推測される。

以上より、 β -NaFeO₂ 型酸化物においては、一価と三価のカチオンのイオン半径比 $r_{A(I)}/r_{B(III)}$ が大きくなればなるほど、価電子帯の分散が大きくなる傾向があると推測される。一方、5-3-3 で前述したように、 β -NaFeO₂ 型酸化物の $r_{A(I)}/r_{B(III)}$ が 1 に近ければ直接遷移型に、1 から大きく外れると間接遷移型になるという仮説が提唱されている^[37]。したがって、Cu⁺の一部をイオン半径の大きな Ag⁺で置換した β -(Cu_{1-x}Ag_x)GaO₂ や、Ga³⁺の一部をイオン半径の小さな Al³⁺で置換した β -Cu(Ga_{1-x}Al_x)O₂ においては、直接遷移型であることを保ちながら、かつ、 β -CuGaO₂ よりもホールの有効質量が小さい半導体となることが期待できる。

5-5 結言

本章では、 β -CuGaO₂ の多形であるデラフォサイト型 α -CuGaO₂ および同形の β -AgGaO₂ の電子構造を計算し、 β -CuGaO₂ 中の Cu(I)や結晶構造が電子構造や物性に及ぼす影響について議論し、次のような知見を得た。

β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ の電子構造には、両者の結晶構造における以下の2つの相異点が大きな影響を与えていた。

- (i). Cu と Ga の原子配列

β -CuGaO₂ 中では、Cu 原子と Ga 原子は実質的に混合されているが、 α -CuGaO₂ 中では Cu 原子は Cu₂O 層を、Ga 原子は Ga₂O₃ 層を形成しそれらが積層した構造となっており、Cu 原子と Ga 原子は実質的に分離している。そのため β -CuGaO₂ のバンド端近傍の電子構造は Cu と Ga の原子軌道がよく混成したバンドから構成されるが、 α -CuGaO₂ の電子構造はバンドギャップの小さい Cu₂O とワイドバンドギャップな Ga₂O₃ の電子構造の重ねあわせとなっている。

- (ii). Cu 原子周囲の局所構造

β -CuGaO₂ 中の Cu 原子は酸素と四面体 4 配位で結合し、 α -CuGaO₂ 中の Cu 原子は酸素と直線 2 配位結合する。Cu 原子がこのような配位構造を取る場合、 β 相における Cu 3d 軌道の配位子場分裂は、 α 相におけるそれよりも狭くなる。このため、 β -CuGaO₂ の VBM 近傍でのバンドの分散は α -CuGaO₂ よりも小さくなり、結果として β -CuGaO₂ では

バンド端近傍での DOS が大きくなり、バンド端近傍で強い光吸収を示すとともに、ホールの有効質量は大きくなった。

このような β -CuGaO₂ と α -CuGaO₂ における結晶構造に関連した電子構造の特徴は、 β -AgGaO₂ と α -AgGaO₂ においても観察された。したがって、これらの結晶構造と電子構造の相関は、Cu 3d や Ag 4d などのエネルギーの高い閉殻 d¹⁰ 軌道で構成される酸化物に共通した特徴であると言える。

Cu⁺よりもイオン半径の大きな Ag⁺を含む β -AgGaO₂ では、イオン半径の小さな Ga³⁺が格子のサイズを決めるため、Ag-Ag 距離は単純酸化物である Ag₂O 中のそれより近くなる。その結果、Ag 4d に由来する電子密度が高い領域は、 β -CuGaO₂ 中の Cu 3d に由来する電子密度が高い領域よりもはるかに近接する。これにより、 β -AgGaO₂ の価電子帯の分散は β -CuGaO₂ よりも大きくなる。4章で述べたように、 β -CuGaO₂ ではホールの有効質量が大きく、高い p 型伝導性が発現しそうにないと危惧されるが、Cu の一部をイオン半径の大きな Ag で置換した β -(Cu_{1-x}Ag_x)GaO₂ や、Ga の一部をイオン半径の小さな Al で置換した β -Cu(Ga_{1-x}Al_x)O₂ では、 β -CuGaO₂ と同様に直接遷移型で、かつ、 β -CuGaO₂ よりもホールの有効質量は小さくなり、高い p 型伝導性が発現するものと期待される。

5-6 参考文献

- [1] R. D. Shannon, D. B. Rogers and C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, **10**, 713 (1971).
- [2] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa and H. Hosono, *J. Electroceram.*, **4**, 407 (2000).
- [3] T. Mine, H. Yanagi, K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *Thin Solid Films*, **516**, 5790 (2008).
- [4] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita and M. Hirano, *J. Appl. Phys.*, **89**, 1790 (2001).
- [5] A. Forticaux, S. Hacialioglu, J. P. DeGrave, R. Dziedzic and S. Jin, *ACS Nano*, **7**, 8244 (2013).
- [6] Opium-pseudopotential Generation Project. (<http://opium.sourceforge.net/>)
- [7] B. U. Köhler and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **543**, 73 (1986).
- [8] H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata and T. Omata, *J. Solid State Chem.*, **222**, 66 (2015).
- [9] R. D. Shannon, D. B. Rogers and C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, **10**, 713 (1971).
- [10] Y. Maruyama, H. Irie and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23274 (2006).
- [11] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 165 (1993).
- [12] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Physical Electronics, Minnesota, 1995).
- [13] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhevsky, *Atom. Data Nucl. Data*, **77**, 97

- (2001).
- [14] J. H. Scofield, Lawrence Livermore Laboratory, *Tech. Rep. UCRL 51326* (1973).
(dx.doi.org/10.2172/4545040)
 - [15] N. F. Henry and K. Lonsdale, *International tables for X-ray crystallography*, (Kynoch Press, England, 1952).
 - [16] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. Van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky and M. T. Czyzyk, *Phys. Rev. B*, **38**, 11322 (1988).
 - [17] J. P. Hu, D. J. Payne, R. G. Egdel, P. A. Glans, T. Learmonth, K. E. Smith, J. Guo and N. M. Harrison, *Phys. Rev. B*, **77**, 155115 (2008).
 - [18] A. Kirfel and K. Eichhorn, *Acta Cryst.*, **46**, 271 (1990).
 - [19] G. B. Hoflund, J. F. Weaver and W. S. Epling, *Surf. Sci. Spectra*, **3**, 157 (1994).
 - [20] A. Kato and Y. Anju, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 25 (1972).
 - [21] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **32**, 751(1976).
 - [22] L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B*, **41**, 3190 (1990).
 - [23] J. C. Fuggle, P. Bennett, F.U. Hillebrecht, A. Lenselink, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1787 (1982).
 - [24] K. G. Godinho, B. J. Morgan, J. P. Allen, D. O. Scanlon and G. W. Watson, *J. Phys. Cond. Matter.*, **23**, 334201 (2011).
 - [25] X. Nie, S. H. Wei and S. B. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 066405 (2002).
 - [26] S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z. Zou and J. Ye, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1560 (2009).
 - [27] H. Dong, Z. Li, X. Xu, Z. Ding, L. Wu, X. Wang and X. Fu, *Appl. Catal. B.*, **89**, 551 (2009).
 - [28] M. Kumar and C. Persson, *Physica B*, **422**, 20 (2013).
 - [29] M. Kumar, H. Zhao and C. Persson, *Semicond. Sci. Technol.*, **28**, 065003 (2013).
 - [30] M. F. Iozzi, P. Vajeeston, R. Vidya, P. Ravindranab and H. Fjellvåg, *RSC Adv.*, **5**, 1366 (2015).
 - [31] J. W. Lekse, M. K. Underwood, J. P. Lewis and C. Matranga, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 1865 (2012).
 - [32] K. A. Vanaja, R. S. Ajimsha, A. S. Asha and M. K. Jayaraj, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 212103 (2006).
 - [33] K. A. Vanaja, R. S. Ajimsha, A. S. Asha, K. RajeevKumar and M. K. Jayaraj, *Thin Solid Films*, **516**, 1426 (2008).
 - [34] S. Ouyang and J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7757 (2011).
 - [35] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang and W. Feng, *Comp. Mater. Sci.*, **92**, 92 (2014).
 - [36] T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki and M. Kita, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **16**, 024902 (2015).
 - [37] H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata, S. Miyoshi, S. Yamaguchi and T. Omata, *Inorg. Chem.*, **54**, 1698 (2015).

- [38] M. Akhtar, M. Menon, M. Sunkara, G. Sumanasekera, A. Durygin and J. B. Jasinski, *J. Alloy Compd.*, **641**, 87 (2015).
- [39] S. Ouyang, D. Chen, D. Wang, Z. Li, J. Ye and Z. Zou, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 2921 (2010).
- [40] R. Krishnamurthy and W. B. Schaap, *J. Chem. Educ.*, **46**, 799 (1969).
- [41] P. Marksteiner, P. Blaha and K. Schwarz, *Z. Phys. B. Con. Mat.*, **64**, 119 (1986).
- [42] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller and C. Ronning, *Phys. Status Solidi B*, **249**, 1487 (2012).
- [43] H. H. Tippins, *Phys. Rev.*, **140**, A316 (1965).
- [44] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 4166 (2000).
- [45] E. Fortin and F. L. Weichman, *Phys. Status Solidi B*, **5**, 515 (1964).
- [46] E. Tselepis and E. Fortin, *J. Mater. Sci.*, **21**, 985 (1986).
- [47] Y. Ida, S. Watase, T. Shinagawa, M. Watanabe, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka and M. Izaki, *Chem. Mater.*, **20**, 1254 (2008).
- [48] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atom Data Nucl. Data*, **32**, 1 (1985).
- [49] M.A. Marquardt and N. A. Ashmore, D. P. Cann, *Thin Solid Films*, **496**, 146 (2006).
- [50] L. J. Shi, Z. J. Fang and J. Li, *J. Appl. Phys.*, **104**, 073527 (2008).
- [51] J. Feng, B. Xiao, J. C. Chen, C. T. Zhou, Y. P. Du and R. Zhou, *Solid State Commun.*, **149**, 1569 (2009).
- [52] A. Martínez-Ruiz, Ma. G. Moreno and N. Takeuchi, *Solid State Sci.*, **5**, 291 (2003).

第6章 総括

本研究では、酸化物半導体のバンドギャップがカバーする波長領域を広げることを目指し、可視および赤外域にバンドギャップを有する多元系ウルツ鉱型酸化物半導体を探索した。また、本研究で得られた新規の酸化物半導体と、その多形およびそれと同形の酸化物の物性を第一原理計算から評価し、新規酸化物半導体の物性の起源を結晶化学的視点から議論した。本章では、これまでの研究で得られた成果や知見を述べ、それに基づいて酸化物半導体の今後の展望を示すことで、本論文を総括する。

第2章では、3.37 eV の直接許容ギャップを有するウルツ鉱型 ZnO と、2.2 eV の間接ギャップを有する β -NaFeO₂ 型 β -AgGaO₂ とを固溶した $(1-x)\text{ZnO}-x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体薄膜を作製した。 $x < 0.35$ の幅広い組成領域でウルツ鉱型化合物が生成し、その最小のバンドギャップは 2.55 eV に到達することを見出し、多元系ウルツ鉱型酸化物半導体を用いることで、酸化物半導体のカバーする波長領域を可視域へと広げることが可能であることを示した。

第3章では、 β -NaFeO₂ 型構造の新規酸化物半導体 β -CuGaO₂ を合成し、そのバンドギャップは赤外域の 1.47 eV であること、ドーピングをしない状態で p 型伝導を示すこと、ZnO との格子整合性に優れることなどを明らかにした。また、 β -CuGaO₂ 薄膜の作製も可能であることを示した。 β -CuGaO₂ は単接合太陽電池の変換効率が最大となるバンドギャップを有することから、ZnO などの n 型酸化物半導体と p/n 接合を形成することで、 β -CuGaO₂ が変換効率の高い全酸化物薄膜太陽電池を実現しうる、有望な光吸収層材料となることを提案した。

第4章では、第一原理計算によって β -CuGaO₂ の電子構造を計算し、その光学的・電気的性質を推定した。LDA+U を汎関数とした第一原理計算により、 β -CuGaO₂ の結晶構造と価電子帯の電子構造の実測値を良く再現する信頼性の高い計算結果を得た。計算結果に基づき、 β -CuGaO₂ が直接遷移型半導体であること、バンドギャップ直上で光吸収係数は $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ に達し、CdTe や CuInSe₂ などの薄膜太陽電池材料と同程度であることを示し、 β -CuGaO₂ が光学特性の観点から薄膜太陽電池の光吸収層に適した材料であることを明らかにした。また、 β -CuGaO₂ の電子の有効質量は $m_e^*/m_0 = 0.21$ であり、ZnO をはじめとする多くの n 型酸化物半導体と同程度であるが、ホールの有効質量は $m_h^*/m_0 = 1.7 \sim 5.1$ と大きく、あまり高いホール移動度は期待できないことを示した。

第5章では、第一原理計算により β -CuGaO₂ の多形であるデラフォサイト型 α -CuGaO₂、および同形の β -AgGaO₂ の電子構造を計算し、 β -CuGaO₂ 中の Cu 周囲の局所構造や結晶構造が電子構造や物性に及ぼす影響を研究した。 β -CuGaO₂ のバンドギャップ近傍は Cu と Ga の各原子軌道がよく混成したバンドから構成されている、マクロに見れば Cu 原子と Ga 原子がよく混合した β -CuGaO₂ の結晶構造に由来していること、 β -CuGaO₂ の強い光吸収やホールの大きな有効質量をもたらす VBM 近傍の大きな状態密度は、酸素に四面体 4 配位する

Cu 原子の局所構造とそれがもたらす Cu 3d 軌道の分裂に由来していることなどを明らかにした。また、 β -AgGaO₂ の価電子帯の分散が β -CuGaO₂ よりも大きいことを、小さい Ga³⁺ が結晶格子の大きさを規定し、隣接する Ag 原子間の距離が短くなっていることにより説明した。この理解に基づき、 β -CuGaO₂ の Ga³⁺ の一部を Al³⁺ で置換することで、 β -CuGaO₂ のホールの有効質量を小さくし、移動度を向上する方法を提案した。このように、一価と三価のカチオンのイオン半径比 $r_{A(I)}/r_{B(III)}$ は、 β -NaFeO₂ 型構造の酸化物半導体の価電子帯の分散の大きさを推測する指標となることを提案した。

本研究で見出した ZnO-AgGaO₂ 固溶体と β -CuGaO₂ によって、酸化物半導体のバンドギャップがカバーする波長領域は Figure 6-1 に示すように近赤外～紫外域へと広げられ、当初の目的を達成した。これらを光電変換素子に応用するにあたっては、不純物ドーピングによるキャリアの注入、光励起キャリアの分離と輸送や電子-正孔対の再結合発光を達成する p/n 接合の形成などが当面の課題となろう。p/n 接合や量子井戸の設計に欠かせないバンドアライメントに関する情報を、これらの多元系酸化物半導体について明らかにしていく研究が今後必要となるだろう。

一方 Figure 6-1 は、可視光域を中心とした広いエネルギー領域で、それをカバーする酸化物半導体を得られていないことも同時に示している。そのような領域においてバンドギャップ制御が可能だと期待される $(1-x)\text{ZnO}-x(\beta\text{-CuGaO}_2)_{1/2}$ 固溶体や、 $\beta\text{-(Cu}_x\text{Li}_{1-x})\text{GaO}_2$ 固溶体も、全酸化物 LED などを視野に入れると開発が望まれる技術であろう。

本研究で得られた成果が、上記したような今後の研究の起点となり、酸化物半導体をベースとした光電変換素子が広い波長域へ展開されることを期待しつつ、本論文を閉じることにする。

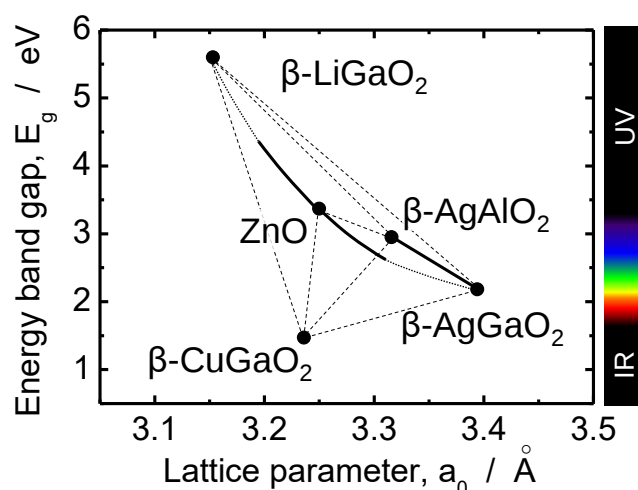


Figure 6-1. Band gap versus lattice parameter of ZnO, ternary β -NaFeO₂-type oxides and their alloys.

謝辞

本論文は、筆者である私の博士課程における研究成果をまとめたものです。本研究の成果をまとめるにあたって、多くの方々のご支援とご指導を賜りました。ここに、皆様へ心からの感謝を申し上げます。

本論文の主査として、また私のこれまでの研究の全過程を通じ、多大なるご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院 工学研究科 小俣孝久准教授に、厚く御礼申し上げます。本研究を遂行する上では、進むべき方向を思い悩むことが幾度となくありましたが、そのたびに時間を惜しむことなく、ディスカッションの場を設けていただきましたことに、心から感謝いたします。

本論文の執筆にあたり、副査として査読をしていただきました九州大学大学院 総合理工学府および物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 部門長 大橋直樹教授に厚く御礼申し上げます。また、本論文の多くを占める第一原理計算に関する研究（4章、5章）は、大橋先生との共同研究によってもたらされたものです。新物質についての第一原理計算を遂行するうえでの多くの障壁をクリアするために、並々ならぬ量と質のバックアップを賜りました。心から感謝いたします。

本論文の執筆にあたり、副査として査読をしていただきました、大阪大学大学院 工学研究科 掛下知行教授に厚くお礼申し上げます。本論文に対して、丁寧なご指導をいただきました。心から感謝いたします。

本論文の執筆にあたり、同じく副査として査読をしていただきました、大阪大学大学院 工学研究科 藤原康文教授に厚くお礼申し上げます。本論文に対して、丁寧なご指導をいただきました。心から感謝いたします。

本論文の執筆にあたり、同じく副査として査読をしていただきました、大阪大学大学院 工学研究科 佐藤和則准教授に厚くお礼申し上げます。本論文の原稿に対して、適切なご指摘をいただきました。また、佐藤先生には、本研究の、特に第一原理計算に関する内容についてのディスカッションの場をもうけていただきました。研究内容についての活発な議論を交わすことができ、本論文の質を高めることが出来ました。心から感謝いたします。

本研究の全般にわたりご協力とご助言を賜りました、山梨大学大学院 医学工学総合研究部 柳 博准教授に厚くお礼申し上げます。柳先生には、特に新物質を発見するために不可欠であったイオン交換方法についてご教授いただきました。また、光電子分光スペクトルの測定へのご協力を賜り、本論文の質を高めることが出来ました。心から感謝いたします。

本研究における試料の合成方法の最適化に関して協力してくださいました富山高等専門学校 機械システム工学科 喜多正雄准教授に厚くお礼申し上げます。

本研究における第一原理計算に関するディスカッションの場をもうけてくださり、また貴重なご助言を賜りました、東京工業大学 応用セラミックス研究所 大場史康教授に厚くお礼申し上げます。

本研究における光電子分光測定に関してご協力を賜りました パナソニック坂井全弘様、浅野 洋様に厚くお礼申し上げます。坂井様には本研究の特許申請に関してもご協力いただきました。浅野様には実験方法や試料の取り扱いについて日常的に相談にのっていただきました。心から感謝いたします。

本研究の光電子分光測定に関してご協力を賜りました、山梨大学大学院 医学工学総合研究部 佐藤千由紀さんと井口雄喜氏に厚くお礼申し上げます。

本研究のスパークプラズマ焼結による試料作製に関してご協力を賜りました、大阪大学工学研究科 常深浩氏に厚くお礼申し上げます。

本研究、および関連する研究に関して、同じ研究グループとして共に立ち向かってくれた長谷拓氏、水野裕貴氏、柿沼綾子さん、種村柁俊氏に厚くお礼申し上げます。皆様のご協力があって日々の研究活動を送ることができました。心から感謝いたします。また、本研究の端緒となる成果を残し、後輩へ引き継いでくださいました有馬優太氏に心から感謝します。そして、日頃の実験の補助をして下さいました、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産専攻材料精製工学領域研究室の皆様心から感謝いたします。

最後に、私の学生生活をいつも遠くから応援してくれた両親と、私の研究生活を陰ながら支えてくれた妻 早耶香に心から感謝し、謝辞といたします。

なお、本研究は以下の科学研究費助成事業からの援助のもとに遂行しました。感謝いたします。

- ◆ 挑戦的萌芽研究 (研究課題番号 23656402)
“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”
- ◆ 挑戦的萌芽研究 (研究課題番号 25630283)
“p/n 制御が可能な酸化物系 I-III-VI₂ 化合物半導体の物質・機能開拓”
- ◆ 基盤研究(B) (研究課題番号 26289239)
“三元系ウルツ鉱型ナローギャップ酸化物半導体；薄膜化・薄膜太陽電池素子への展開”
- ◆ 特別研究員 科学研究費助成事業 (研究課題番号 14J00763)
“三元系酸化物群の基礎物性の解明”

研究業績リスト

(本研究に関する投稿論文)

1. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita, Yuki Iguchi, Chiyuki Sato, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “First principles study of CuGaO₂ polymorphs: Delafossite α -CuGaO₂ and wurtzite β -CuGaO₂.”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (Submitted, 2016).
2. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita, Yuki Iguchi, Chiyuki Sato, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “First principles calculations of ternary wurtzite β -CuGaO₂”, *J. Appl. Phys.*, (Submitted, 2015)
3. Takahisa Omata, Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Hiroshi Yanagi and Naoki Ohashi, “Wurtzite CuGaO₂: A New Direct and Narrow Band Gap Oxide Semiconductor Applicable as a Solar Cell Absorber”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 3378 (2014).
4. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Yuta Arima, Masao Kita, Takahisa Omata, “Fabrication of β -AgGaO₂ thin films by radio frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, **559**, 112 (2014).
5. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Yuta Arima, Masao Kita and Takahisa Omata, “Pseudo-binary alloying system of ZnO-AgGaO₂ reducing the energy band gap of zinc oxide”, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 222107 (2013).

(その他の投稿論文)

1. Hiroshi Yanagi, Chiyuki Sato, Yota Kimura, Issei Suzuki, Takahisa Omata, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, “Widely bandgap tunable amorphous Cd-Ga-O oxide semiconductors exhibiting electron mobilities $\geq 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 082106 (2015)
2. Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Masahiko Tanaka, Yoshio Katsuya, Osami Sakata, Shogo Miyoshi, Shu Yamaguchi, and Takahisa Omata, “Structural and Thermal Properties of Ternary Narrow-Gap Oxide Semiconductor; Wurtzite-Derived β -CuGaO₂”, *Inorg. Chem.*, **54**, 1698 (2015)
3. Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Masahiko Tanaka, Yoshio Katsuya, Osami Sakata, Takahisa Omata, “Structure of β -AgGaO₂; ternary I-III-VI₂ oxide semiconductor with a wurtzite-derived structure”, *J. Solid State Chem.*, **222**, 66 (2015)
4. Issei Suzuki, Takahisa Omata, Yu Shiratsuchi, Ryoichi Nakatani, Naoyuki Kitamura, Shinya Otsuka-Yao-Matsuo, “Fabrication of ZnF₂ Thin Films and Their Vacuum Ultraviolet Transparency”, *Thin Solid Films*, **534**, 508 (2013).

(総説)

1. Takahisa Omata, Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, “Wurtzite-derived ternary I-III-O₂ semiconductors”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 024902 (2015)

(本研究に関する登録前特許)

1. 小俣孝久、有馬優太、鈴木一誓（発明の名称）半導体材料、（出願番号・出願日）特願 2012-265431・2012 年 12 月 4 日（公開番号・公開日）特開 2014-108917・2014 年 6 月 12 日
2. 小俣孝久、鈴木一誓、長谷拓（発明の名称）半導体用材料およびその製造方法、（出願番号・出願日）特願 2013-66037・2013 年 3 月 27 日（公開番号・公開日）特開 2014-192306・2014 年 10 月 6 日

研究発表リスト

(本研究に関する国際会議での発表)

1. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita and Takahisa Omata, “Fabrication of β -CuGaO₂ thin films; An Oxide Thin-Film Solar Cell Absorber”, *2015 MRS Fall Meeting & Exhibit*, Boston, USA, December 2 2015 (ORAL).
2. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita and Takahisa Omata, “Fabrication of β -CuGaO₂ Thin Films; An Oxide Thin-Film Solar Cell Absorber”, *The 9th Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-9)*, Tsukuba, Japan, October 20 2015 (POSTER).
3. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “Novel Ternary Wurtzite Semiconductor β -CuGaO₂”, *17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials*, Paris, France, September 15 2015 (ORAL).
4. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita and Takahisa Omata, “Fabrication of β -CuGaO₂ Thin Films”, *17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials*, Paris, France, September 15 2015 (POSTER).
5. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “Novel Ternary Wurtzite-type Semiconductor β -CuGaO₂”, *2014 MRS Fall Meeting & Exhibit*, Boston, USA, December 1 2014 (ORAL).
6. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita, Yuki Iguchi, Chiyuki Sato, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “First Principle Calculations of Wurtzite β -CuGaO₂ and β -AgGaO₂”, *2014 MRS Fall Meeting & Exhibit*, Boston, USA, December 1 2014 (POSTER).

7. Issei Suzuki, Yuta Arima, Masao Kita and Takahisa Omata, “Band Gap Narrowing of ZnO by Alloying with β -AgGaO₂”, *8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials*, Niagara Falls, Canada, September 9 2014 (POSTER).
8. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita, Yuki Iguchi, Chiyuki Sato, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “First Principle Calculation of Electronic Band Structure of Wurtzite β -CuGaO₂ and β -AgGaO₂”, *8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials*, Niagara Falls, Canada, September 8 2014 (POSTER).
9. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita, Yuki Iguchi, Chiyuki Sato, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata
“First Principle Calculation of Electronic Band Structures of Wurtzite β -CuGaO₂ and β -AgGaO₂”, *The 3rd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion*, Yamanashi, Japan, August 25 2014 (POSTER).
10. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita, Yuki Iguchi, Chiyuki Sato, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata
“First Principle Calculations of Electronic Band Structures of Wurtzite β -CuGaO₂ and β -AgGaO₂”, *The 8th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8)*, Yokohama, Japan, June 26 2014 (POSTER).
11. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Yuta Arima, Masao Kita and Takahisa Omata
“Band Gap Engineering of ZnO by Alloying with β -AgGaO₂”, *The 2nd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion*, Nagano, Japan, September 2 2013 (POSTER).
12. Issei Suzuki, Yuta Arima, Masao Kita and Takahisa Omata, “Band Gap Narrowing of ZnO by Alloying with β -AgGaO₂”, *8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO8)*, Tokyo, Japan, May 15 2013 (ORAL).
13. Issei Suzuki, Yuta Arima, Masao Kita and Takahisa Omata, “New Pseudo-Binary Alloy System of $x(\text{AgGaO}_2)_{1/2}-(1-x)\text{ZnO}$ for Band Gap Narrowing of ZnO”, *2013 MRS Spring Meeting & Exhibit*, California, USA, April 2 2013 (POSTER).

(本研究に関する国内学会での発表)

1. 鈴木一誓、長谷拓、喜多正雄、小俣孝久、『酸化物薄膜太陽電池材料 β -CuGaO₂ の薄膜作製』、資源素材学会 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、松山、2015 年 9 月 8 日 (ポスター)
2. 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、『新規酸化物半導体：ウルツ鉱型 β -CuGaO₂』、日本セラミックス協会 2015 年・年会、岡山、2015 年 3 月 20 日 (口頭)
3. 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、『ウルツ鉱型 β -CuGaO₂ の第一原理計算』、日本セラミックス協会 2015 年・年会、岡山、2015

年 3 月 20 日 (口頭)

4. 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、『ウルツ鉱型 β -CuGaO₂、 β -AgGaO₂ の第一原理計算』、第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2014 年 9 月 19 日 (口頭)
5. 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、『ウルツ鉱型 β -CuGaO₂、 β -AgGaO₂ の第一原理計算』、第 9 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、堺、2014 年 7 月 25 日 (ポスター)
6. 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、『第一原理計算によるウルツ鉱型 β -CuGaO₂、 β -AgGaO₂ の電子構造解析』、2014 年応用物理学会春季学術講演会、相模原、2014 年 3 月 17 日 (口頭)
7. 鈴木一誓、長谷拓、有馬優太、喜多正雄、小俣孝久、『AgGaO₂ との混晶化による ZnO のバンドギャップナローイング』、2014 年応用物理学会春季学術講演会、相模原、2014 年 3 月 17 日 (口頭)
8. 小俣孝久、鈴木一誓、長谷拓、喜多正雄、『新規酸化物半導体材料の探索；ウルツ鉱型 I-III-O₂ 化合物半導体』、2014 年応用物理学会春季学術講演会、相模原、2014 年 3 月 17 日 (口頭)
9. 鈴木一誓、有馬優太、喜多正雄、小俣孝久、『 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・平成 24 年度春季大会、千葉、2013 年 3 月 29 日 (口頭)
10. 鈴木一誓、有馬優太、喜多正雄、小俣孝久、『 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、東京、2013 年 3 月 18 日 (口頭)

(セミナー)

1. 鈴木一誓『新しいナローギャップ酸化物半導体の探索：多元系ウルツ鉱型化合物』、日本学術振興会 透明酸化物 光・電子材料 第 166 委員会 第 70 回研究会、東京、2016 年 1 月 29 日

(その他の国際会議での発表)

1. Yuki Mizuno, Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita and Takahisa Omata, “Band Gap Engineering of Wurtzite-type Narrow Band Gap Semiconductor β -CuGaO₂”, *The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9)* (POSTER).
2. Ayako Kakinuma, Issei Suzuki, Masato Ueda and Takahisa Omata, “Flux Growth of β -NaGaO₂ Single Crystals and their Ion-Exchange to Fabricate β -CuGaO₂ and β -AgGaO₂”, *The 9th*

International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9) (POSTER).

3. Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “A New Ternary Oxide Semiconductor; Wurtzite CuGaO₂”, *8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials*, Niagara Falls, Canada, September 8 2014 (POSTER).
4. Yuki Mizuno, Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita and Takahisa Omata, “Band Gap Engineering of Wurtzite-Derived CuGaO₂ with CuAlO₂”, *The 3rd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion*, Yamanashi, Japan, August 25 2014 (POSTER).
5. Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “A New Direct and Narrow Band Gap Oxide Semiconductor; Wurtzite CuGaO₂”, *The 3rd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion*, Yamanashi, Japan, August 25 2014 (POSTER).
6. Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “A New Direct and Narrow Band Gap Oxide Semiconductor; Wurtzite CuGaO₂”, *The 8th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8)*, Yokohama, Japan, June 26 2014 (POSTER).
7. Chiyuki Sato, Hiroshi Yanagi, Issei Suzuki, Takahisa Omata, Toshio Kamiya and Hideo Hosono, “Band-Gap Engineering of High Mobility Amorphous Oxide Semiconductor, a-Cd-Ga-O”, *The 2nd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion*, Nagano, Japan, September 2 2013 (POSTER).
8. Chiyuki Sato, Hiroshi Yanagi, Issei Suzuki, Takahisa Omata, Toshio Kamiya and Hideo Hosono, “Band-gap Control in Amorphous Oxide Semiconductor Cd-Ga-O Thin Films”, *2013 MRS Spring Meeting & Exhibit*, California, USA, April 2 2013 (ORAL).
9. Issei Suzuki, Takahisa Omata, Yu Shiratsuchi, Ryoichi Nakatani and S. Otsuka-Yao-Matsuo, “Fabrication of ZnF₂ Thin Film and Their Transparency in Vacuum Ultraviolet”, *2011 IUMRS-ICA 12th International Conference in Asia*, Taipei, Taiwan, September 11 2011 (POSTER).

(その他の国内学会での発表)

1. 喜多正雄、鈴木一誓、長谷拓、水野裕貴、小俣孝久、『ウルツ鉱型関連構造の四元系ナローギャップ酸化物半導体 Cu₂ZnGeO₄ の合成』、*日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム*、富山、2014年9月18日(口頭)
2. 長谷拓、鈴木一誓、小俣孝久、喜多正雄、『ウルツ鉱型酸化物半導体 β-CuGaO₂, β-AgGaO₂ への不純物ドーピング』、*日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム*、富山、2014年9月18日(口頭)
3. 水野裕貴、長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、小俣孝久、『ウルツ鉱型ナローバンドギャッ

- β半導体 $\beta\text{-CuGaO}_2$ のバンドエンジニアリング』、日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム、富山、2014年9月18日（口頭）
4. 柿沼綾子、鈴木一誓、上田正人、小俣孝久、『フラックス 法による $\beta\text{-NaGaO}_2$ 単結晶の育成とそのイオン交換』、資源素材学会 平成27年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、松山、2015年9月8日（ポスター）
 5. 長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、小俣孝久、『ウルツ鉱型酸化物半導体 $\beta\text{-CuGaO}_2$, $\beta\text{-AgGaO}_2$ への不純物ドーピング』、資源素材学会 平成27年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、松山、2015年9月8日（ポスター）
 6. 水野裕貴、長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、小俣孝久、『 CuAlO_2 との混晶化によるウルツ鉱型 CuGaO_2 のバンドギャップエンジニアリング』、第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、堺、2014年7月25日（ポスター）
 7. 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、『直接遷移型ナローギャップ半導体；ウルツ鉱型 $\beta\text{-CuGaO}_2$ 』第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、堺、2014年7月25日（ポスター）
 8. 長谷拓、鈴木一誓、常深浩、井藤幹夫、喜多正雄、小俣孝久、『ウルツ鉱型酸化物半導体 $\beta\text{-CuGaO}_2$, $\beta\text{-AgGaO}_2$ の伝導性制御』、2014年応用物理学会春季学術講演会、相模原、2014年3月17日（口頭）
 9. 長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、柳博、田中雅彦、勝矢良雄、大橋直樹、小俣孝久、『直接遷移型ナローギャップ半導体；ウルツ鉱型 $\beta\text{-CuGaO}_2$ 』、2014年応用物理学会春季学術講演会、相模原、2014年3月17日（口頭）
 10. 長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、柳博、大橋直樹、小俣孝久、『新規の薄膜太陽電池用酸化物半導体； $\beta\text{-CuGaO}_2$ 』、資源素材学会、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12日（口頭）
 11. 佐藤千友紀、柳博、鈴木一誓、小俣孝久、神谷利夫、細野秀雄、『高移動度アモルファス酸化物半導体 $\alpha\text{-Cd-Ga-O}$ の作製とバンドギャップ制御』、第29回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、埼玉、2013年9月11日（口頭）
 12. 柳博、佐藤千友紀、高木暢人、鈴木一誓、小俣孝久、神谷利夫、細野秀雄、『新規アモルファス酸化物半導体 Cd-M-O 薄膜($M = \text{Ga, Si}$)の作製とバンドギャップ制御』、2013年応用物理学会春季学術講演会、厚木、2013年3月29日（口頭）
 13. 長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、柳博、小俣孝久、『新規のウルツ鉱型酸化物ナローギャップ半導体 $\beta\text{-CuGaO}_2$ 』、資源素材学会・平成24年度春季大会、千葉、2013年3月29日（口頭）
 14. 佐藤千友紀、柳博、鈴木一誓、小俣孝久、神谷利夫、細野秀雄、『アモルファス Cd-Ga-O 薄膜の作製と電気・光学特性の組成依存』、日本セラミックス協会 2013年・年会、東京、2013年3月18日（口頭）

15. 鈴木一誓、小俣孝久、白土優、中谷亮一、松尾伸也、『ZnF₂ 薄膜の作製と光学的性質』、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、名古屋、2012年9月20日(口頭)
16. 鈴木一誓、小俣孝久、白土優、中谷亮一、松尾伸也、『ZnF₂ 薄膜の作製と光学的性質』、資源素材学会、第10回・若手研究者・学生のための研究発表会、京都、2011年12月12日(口頭)

(受賞)

1. 優秀発表賞
鈴木一誓、小俣孝久、白土優、中谷亮一、松尾伸也、“ZnF₂ 薄膜の作製と光学的性質”、資源素材学会、第10回・若手研究者・学生のための研究発表会、京都、2011年12月12日
2. Silver Poster Award
Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita and Takahisa Omata, “Fabrication of β -CuGaO₂ Thin Films; An Oxide Thin-Film Solar Cell Absorber”, *The 9th Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-9)*, Tsukuba, Japan, October 20 2015.