

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (鈴木 一誓)

論文題名

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

論文内容の要旨

酸化物半導体は酸素が安全で豊富に存在する元素であるため、環境負荷の低い化合物半導体として期待される。ZnOをベースとした直接遷移型半導体のバンドエンジニアリングは、近紫外域近傍の狭いエネルギー範囲に限られているため、可視～赤外域での光電変換素子として応用できる酸化物半導体はこれまで知られていない。本論文では、三元系のウルツ鉱型構造である β -NaFeO₂型構造の酸化物に着目し、可視～近赤外域にバンドギャップを有する酸化物半導体を開発し、その物性と電子構造を研究した。

第1章では、二元系ウルツ鉱型酸化物半導体におけるバンドエンジニアリング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である β -AgGaO₂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。 β -AgGaO₂の固溶によりZnOのバンドギャップは青色域の2.55 eVまで小さくできることを見出した。ZnO-AgGaO₂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探索を行った。 β -NaFeO₂型構造の β -CuGaO₂をその候補物質とし、 β -NaFeO₂型構造の β -NaGaO₂中のNa⁺イオンをCu⁺イオンへと交換する方法で、新物質 β -CuGaO₂を作製した。 β -CuGaO₂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、 β -CuGaO₂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 β -CuGaO₂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、 β -CuGaO₂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、 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も薄膜太陽電池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(m_e^*/m_0)は0.2であり多くのn型酸化物半導体と同程度であるが、ホールの有効質量(m_h^*/m_0)は1.7~5.1と大きく、ホールの高い移動度は期待できないことを明らかにした。

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大き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、結晶格子の大きさが小さいGa³⁺イオンにより規定され、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⁺イオンの一部をAl³⁺イオンで置換することで、 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。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (鈴木 一 誓)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 (准教授) 小俣 孝久
	副 査 (教授) 掛下 知行
	副 査 (教授) 藤原 康文
	副 査 (准教授) 佐藤 和則
	副 査 (教授) 大橋 直樹 (九州大学大学院総合理工学府)

論文審査の結果の要旨

酸化物半導体は酸素が安全で豊富に存在する元素であり環境負荷の低い化合物半導体として期待されるが、可視域から赤外域で動作する光電変換素子に応用可能なバンドギャップを有し、有害元素を含まない材料はごく僅かしか知られていない。本論文は、三元系のウルツ鉱型構造である β -NaFeO₂型構造の酸化物に着目し、可視域から近赤外域にバンドギャップを有する酸化物半導体を開発し、その物性と電子構造を研究したものであり、主な成果は以下のとおりである。

- (1) バンドギャップが3.37eVのウルツ鉱型ZnOに、バンドギャップが2.2 eVの β -NaFeO₂型 β -AgGaO₂を固溶することにより、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明らかにし、有害元素を含まずに可視域で動作する光電変換素子への応用が可能な酸化物半導体材料を、世界に先駆けて開発している。
- (2) β -NaFeO₂型構造の新物質 β -CuGaO₂を、 β -NaFeO₂型構造を有する β -NaGaO₂中のNa⁺イオンをCu⁺イオンへと交換する方法により世界に先駆けて合成している。合成された β -CuGaO₂は、単接合太陽電池の光吸収層に用いれば非常に高い理論限界変換効率を達成できる近赤外域の1.47eV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と極めて高い格子整合性を有することなどを明らかにするとともに、その薄膜化にも成功している。これらの知見をもとに、 β -CuGaO₂はn型ZnOなどとのpn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ことを提案している。
- (3) 第一原理計算(LDA+*U*法)により求めた電子構造から β -CuGaO₂の光学的、電気的性質を研究し、 β -CuGaO₂が直接遷移型半導体であること、吸収端近傍での光吸収係数が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に適した材料であることを明らかにしている。また、 β -CuGaO₂の電子および正孔の有効質量はそれぞれ0.2および1.7~5.1であることを示し、p型よりもn型で高い移動度が期待できることを明らかにしている。
- (4) LDA+*U*法により計算したデラフォサイト型 α -CuGaO₂、 β -NaFeO₂型 β -AgGaO₂の電子構造を β -CuGaO₂のそれと比較し、 β -CuGaO₂の電子構造はCu原子とGa原子が化学的にはほぼ等価な位置を占有する結晶構造や、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ている。また、 β -CuGaO₂のGa³⁺イオンの一部をAl³⁺イオンで置換することで、 β -CuGaO₂の正孔移動度を向上する方法を提案している。

以上のように本論文では、可視域から赤外域にバンドギャップを有する新たな酸化物半導体を開発しているとともに、その物性の起源に関する重要な知見を提示しており、今後の酸化物半導体の開発や高機能化に資するだけでなく、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。