



|              |                                                                                             |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 三元系ウルツ鉱型酸化物半導体 $\beta$ -CuGaO <sub>2</sub> 、 $\beta$ -AgGaO <sub>2</sub> のキャラクタリゼーションと伝導性制御 |
| Author(s)    | 長谷, 拓                                                                                       |
| Citation     | 大阪大学, 2019, 博士論文                                                                            |
| Version Type | VoR                                                                                         |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.18910/73469">https://doi.org/10.18910/73469</a>                 |
| rights       |                                                                                             |
| Note         |                                                                                             |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名 ( 長 谷 拓 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                 |
| 論文題名                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 三元系ウルツ鉱型酸化物半導体 $\beta$ -CuGaO <sub>2</sub> 、 $\beta$ -AgGaO <sub>2</sub> の<br>キャラクタリゼーションと伝導性制御 |
| <p>論文内容の要旨</p> <p>本論文では、ウルツ鉱型構造の超構造である <math>\beta</math>-NaFeO<sub>2</sub>型構造を有するナローバンドギャップ酸化物半導体である <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>、<math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>に対する理解を深めるために、その基礎的知見を与える結晶構造の詳細な解析と熱的安定性を研究するとともに、応用上必須の技術であるバンドギャップエンジニアリングと不純物ドーピングによる伝導性制御技術について研究した。</p> <p>第1章では、半導体分野における酸化物の現状と期待について述べ、酸化物半導体では不可能であった赤外・可視光域での応用を可能とするポテンシャルを有する <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>と <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>の応用に向けた課題と本研究の目的を述べた。</p> <p>第2章では、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>と <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>の結晶構造を、放射光を光源とした粉末X線回折により解析した。<math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>はAg<sup>+</sup>イオンとGa<sup>3+</sup>イオンのサイズが大きく異なるため理想的なウルツ鉱型構造から大きく歪んだ構造であるのに対し、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>は理想的なウルツ鉱型構造に非常に近い構造であることを明らかにした。さらに <math>\beta</math>-AgAlO<sub>2</sub>や <math>\beta</math>-LiGaO<sub>2</sub>との比較から、<math>\beta</math>-NaFeO<sub>2</sub>型酸化物半導体のバンドギャップは理想的なウルツ鉱型構造からのずれが小さいと直接遷移型に、大きいと間接遷移型になるというエネルギーバンドの決定機構を提案した。</p> <p>第3章では、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>と <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>の熱安定性を熱分析と高温X線回折から研究した。<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>は大気中では300℃以上でCu<sup>+</sup>イオンが酸化しCuOとCuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を生成するのに対し、不活性雰囲気では460℃以上でこの組成の安定相であるデラフォサイト型 <math>\alpha</math>-CuGaO<sub>2</sub>に相変態することを見出した。一方、<math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>は酸素雰囲気では700℃以上で、不活性雰囲気では600℃以上でいずれも金属AgとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>へと分解することを見出し、いずれも室温付近で動作する素子では十分使用に耐える熱安定性を有することを明らかにした。</p> <p>第4章では、GaサイトへのAlの固溶による、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>のバンドギャップエンジニアリングを研究した。Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>表記で0≤x≤0.7では <math>\beta</math>-NaFeO<sub>2</sub>型構造の <math>\beta</math>-Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>相が生成し、エネルギーバンドギャップを1.47 eVから2.09 eVまで広げること成功した。<math>\beta</math>-Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>相の結晶構造解析からx&lt;0.6の組成域ではCuO<sub>4</sub>と(Ga, Al)O<sub>4</sub>四面体とその配列における理想的ウルツ鉱型構造からの歪は <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>のそれと同程度に十分に小さく、直接遷移型のエネルギーバンドギャップを有することが示唆された。すなわち、1.5≤E<sub>g</sub>≤1.9 eVの直接遷移型エネルギーバンドギャップを有するナローバンドギャップ酸化物半導体の開発に成功した。第一原理計算の結果、<math>\beta</math>-NaFeO<sub>2</sub>型構造を有する仮想的な <math>\beta</math>-CuAlO<sub>2</sub>は間接遷移型バンドギャップとなることを示し、結晶構造の特徴からx≥0.6の組成域においては間接遷移型バンドギャップとなるという示唆が支持された。x&gt;0.7の組成域では <math>\gamma</math>-LiAlO<sub>2</sub>型構造の <math>\gamma</math>-Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>が生成し、そのエネルギーバンドギャップは2.45 eV (x=0.8) から2.80 eV (x=1) へとAl含量の増加とともに大きくなった。第一原理計算から <math>\gamma</math>-CuAlO<sub>2</sub>は間接遷移型半導体であることを明らかにし、x&gt;0.7の <math>\gamma</math>-LiAlO<sub>2</sub>型構造の <math>\gamma</math>-Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>混晶も間接遷移型半導体であることが示唆された。</p> <p>第5章では、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>や <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>などのイオン交換で作製される準安定な酸化物半導体の伝導性制御の方法を研究した。<math>\beta</math>-NaGaO<sub>2</sub>のGaサイトにTiをドーピングした <math>\beta</math>-Na(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>を前駆体とし、Na<sup>+</sup>イオンをAg<sup>+</sup>イオンへと交換することにより、GaサイトにTiをドーピングした <math>\beta</math>-Ag(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>を作製した。x=0の <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>は室温で電気伝導度が4×10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup>のn型半導体であったが、5 at%のTiをドーピングした <math>\beta</math>-Ag(Ga<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>の室温での電気伝導度は1×10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup>であり、Tiドーピングした <math>\beta</math>-NaGaO<sub>2</sub>前駆体のイオン交換により <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>にキャリア電子を注入できることを明らかにし、同様の手法を用いて <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>の伝導性制御も可能であることが示された。</p> <p>第6章では、本研究をまとめ、最近の三元系ウルツ鉱型酸化物半導体の研究を紹介するとともに、今後それらを書士へと応用する際に残された基礎的課題を議論した。本研究で得られた <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>と <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub>を半導体材料として応用するのに必要な知見および技術を足掛かりに、近い将来資源が豊富かつ真に安全で環境にやさしい酸化物半導体を用いた太陽電池やLEDなどの素子を実現することに期待寄せながら、本論文を総括した。</p> |                                                                                                 |

論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 ( 長 谷 拓 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |     |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|--------|
| 論文審査担当者                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     | (職) | 氏 名    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 主 査 | 教授  | 藤 本 慎司 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 副 査 | 教授  | 山 下 弘巳 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 副 査 | 教授  | 関 野 徹  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 副 査 | 教授  | 小 俣 孝久 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 副 査 | 准教授 | 土 谷 博昭 |
| 論文審査の結果の要旨                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |     |        |
| <p>本論文では、ウルツ鉱型構造の超構造である <math>\beta</math>-NaFeO<sub>2</sub> 型構造を有するナローバンドギャップ酸化物半導体、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub>、<math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> に対する理解を深めるために、結晶構造の詳細と熱的安定性とを研究するとともに、応用上必須の技術であるバンドギャップエンジニアリングと不純物ドーピングによる伝導性制御技術について研究している。</p> <p>第 1 章では、半導体分野での酸化物の現状と期待について述べ、これまでの酸化物半導体では不可能であった赤外・可視光域での使用が期待される <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> と <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> の応用に向けた課題と本研究の目的を述べている。</p> <p>第 2 章では、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> と <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> の結晶構造を解析している。<math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> は Ag<sup>+</sup>イオンと Ga<sup>3+</sup>イオンのサイズが大きく異なるためウルツ鉱型構造から大きく歪んでいるのに対し、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> は理想的なウルツ鉱型構造に非常に近いことを明らかにしている。さらに、<math>\beta</math>-NaFeO<sub>2</sub> 型酸化物半導体は、理想的ウルツ鉱型構造からのずれが小さいと直接遷移型に、大きいと間接遷移型となる、エネルギーバンド決定機構を提案している。</p> <p>第 3 章では、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> と <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> の熱安定性を検討している。<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> は 300 ℃以上の大気中で CuO と CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> となり、不活性雰囲気では 460 ℃以上で安定相 <math>\alpha</math>-CuGaO<sub>2</sub> に相変態することを見出している。一方、<math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> は酸素雰囲気では 700 ℃以上で、不活性雰囲気では 600 ℃以上で、金属 Ag と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とに分解することを見出している。</p> <p>第 4 章では、<math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> のバンドギャップエンジニアリングを研究している。Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> は 0≤x≤0.7 では <math>\beta</math>-NaFeO<sub>2</sub> 型構造の <math>\beta</math>-Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> 相が生成してエネルギーバンドギャップ、<math>E_g</math> は 1.47 eV から 2.09 eV に広がること、一方、<math>\beta</math>-Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> 相の x&lt;0.6 の組成域では理想的ウルツ鉱型構造からの歪が <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> のそれと同程度に十分に小さく、直接遷移型となることを見出しており、すなわち、1.5≤<math>E_g</math>≤1.9 eV の直接遷移型ナローバンドギャップ酸化物半導体の開発に成功している。第一原理計算の結果、<math>\beta</math>-NaFeO<sub>2</sub> 型構造を有する仮想的な <math>\beta</math>-CuAlO<sub>2</sub> は間接遷移型となることを示し、Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> は結晶構造の特徴から x≥0.6 の組成域においては間接遷移型になると考察している。一方、x&gt;0.7 の組成域では <math>\gamma</math>-LiAlO<sub>2</sub> 型構造の <math>\gamma</math>-Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> が生成し、<math>E_g</math> は 2.45 eV (x=0.8) から 2.80 eV (x=1) へと Al 含量の増加とともに大きくなることを明らかにしている。さらに、第一原理計算から <math>\gamma</math>-CuAlO<sub>2</sub> は間接遷移型半導体であり、x&gt;0.7 の <math>\gamma</math>-LiAlO<sub>2</sub> 型構造の <math>\gamma</math>-Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> 混晶も間接遷移型半導体であると考察している。</p> <p>第 5 章では、準安定酸化物半導体である <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> と <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> の伝導性制御を研究している。<math>\beta</math>-Na(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> を前駆体とし、Na<sup>+</sup>イオンを Ag<sup>+</sup>イオンへ交換して <math>\beta</math>-Ag(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> を作製している。x=0 の <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> は室温で電気伝導度が 4×10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup> の n 型半導体であるが、Ti をドーピングした <math>\beta</math>-Ag(Ga<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> は室温での電気伝導度は 1×10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup> であり、すなわち Ti をドーピングした <math>\beta</math>-NaGaO<sub>2</sub> のイオン交換により <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> へのキャリア電子注入が可能であることを明らかとし、同様の手法で <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> の伝導性制御も可能であることを提案している。</p> <p>第 6 章では、本論文を総括している。</p> <p>以上のように、本論文は三元系ウルツ鉱型酸化物 <math>\beta</math>-CuGaO<sub>2</sub> と <math>\beta</math>-AgGaO<sub>2</sub> の構造解析と伝導性制御にもとづき、これらの半導体素子への応用の可能性を示しており、今後の材料学の発展に寄与する成果である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p> |     |     |        |