



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

博士学位論文

三元系ウルツ鉱型酸化物半導体  $\beta\text{-CuGaO}_2$ 、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  の  
キャラクタリゼーションと伝導性制御

長谷 拓

2019 年 3 月

大阪大学大学院工学研究科



<b>第1章 序論</b>	1
1-1 背景	1
1-1-1 半導体材料における化合物半導体の位置づけ	1
1-1-2 化合物半導体としての酸化物 –現状と期待–	2
1-1-3 $\beta\text{-NaFeO}_2$ 型構造を有する酸化物半導体	4
1-2 本研究の目的	5
1-3 本論文の構成	5
参考文献	7
<b>第2章 <math>\beta\text{-CuGaO}_2</math> および <math>\beta\text{-AgGaO}_2</math> の結晶構造解析</b>	9
2-1 緒言	9
2-2 実験方法	10
2-2-1 実験に使用した試薬	10
2-2-2 $\beta\text{-CuGaO}_2$ および $\beta\text{-AgGaO}_2$ の合成	10
2-2-3 放射光を光源とした X 線回折と Rietveld 解析	11
2-3 結果	12
2-3-1 $\beta\text{-CuGaO}_2$ の結晶構造解析	12
2-3-2 $\beta\text{-AgGaO}_2$ の結晶構造解析	15
2-4 考察	16
2-4-1 一連の $\beta\text{-NaFeO}_2$ 型構造を有する I-III-O <sub>2</sub> との比較	16
2-4-2 エネルギーバンド構造に関する結晶構造の視点からの考察	19
2-5 結言	20
参考文献	21
<b>第3章 <math>\beta\text{-CuGaO}_2</math> および <math>\beta\text{-AgGaO}_2</math> の熱安定性</b>	23
3-1 緒言	23
3-2 実験方法	23
3-2-1 TG-DTA および DSC による熱安定性の評価	23
3-2-2 高温 X 線回折	24
3-3 結果と考察	24
3-3-1 $\beta\text{-CuGaO}_2$ の熱安定性	24
3-3-2 $\beta\text{-AgGaO}_2$ の熱安定性	27
3-4 結言	29
参考文献	30
<b>第4章 <math>\text{CuAlO}_2</math> との混晶化による <math>\beta\text{-CuGaO}_2</math> のバンドギャップエンジニアリング</b>	31
4-1 緒言	31
4-2 実験方法	32
4-2-1 実験に使用した試薬	32

4-2-2 Cu(Ga,Al)O <sub>2</sub> の合成.....	32
4-2-2-1 前駆体 $\beta$ -Na(Cu,Al)O <sub>2</sub> の準備.....	32
4-2-2-2 $\beta$ -Na(Cu,Al)O <sub>2</sub> 中の Na <sup>+</sup> イオンの Cu <sup>+</sup> へのイオン交換.....	33
4-2-3 作製した試料のキャラクタリゼーション.....	33
4-2-3-1 近赤外～紫外拡散反射スペクトル .....	33
4-2-3-2 XPS スペクトル .....	33
4-2-3-3 リートベルト法による結晶構造解析 .....	34
4-2-4 CuAlO <sub>2</sub> のバンド計算 .....	34
4-3 結果と考察 .....	35
4-3-1 $\beta$ -NaFeO <sub>2</sub> 型構造の $\beta$ -Cu(Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> 混晶の生成と結晶構造の変化.....	35
4-3-2 Cu(Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> 混晶の光学的性質 .....	41
4-3-3 CuAlO <sub>2</sub> 多形の電子構造 .....	43
4-4 結言 .....	47
参考文献.....	47
<b>第 5 章 <math>\beta</math>-NaFeO<sub>2</sub> 構造を有する準安定 I-III-O<sub>2</sub> 半導体の不純物ドープによる伝導性制御</b>	51
5-1 緒言 .....	51
5-2 実験方法.....	52
5-2-1 実験に使用した試薬 .....	52
5-2-2 $\beta$ -Ag(Ga <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> の合成 .....	52
5-2-2-1 前駆体 $\beta$ -Na(Ga <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> の準備 .....	52
5-2-2-2 $\beta$ -Na(Ga <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> のイオン交換 .....	53
5-2-2-3 $\beta$ -Ag(Ga <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> 成形体の作製 .....	53
5-2-3 作製した試料のキャラクタリゼーション .....	53
5-2-3-1 相の同定と組成の決定 .....	53
5-2-3-2 電気伝導度 .....	53
5-2-3-3 近赤外～紫外拡散反射スペクトル .....	54
5-3 結果と考察 .....	54
5-3-1 $\beta$ -Na(Ga <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> 前駆体とイオン交換後の生成相 .....	54
5-3-2 $\beta$ -Ag(Ga <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>2</sub> の電気伝導度と光吸収スペクトル .....	57
5-3-3 $\beta$ -AgGaO <sub>2</sub> 中でのキャリア電子の生成機構 .....	60
5-4 結言 .....	61
参考文献.....	62
<b>第 6 章 総括 .....</b>	63
謝辞 .....	65
研究業績リスト .....	67

# 第1章 序論

## 1-1 背景

### 1-1-1 半導体材料における化合物半導体の位置づけ

負の電荷を有する電子だけでなく、正の電荷を有する正孔をキャリアとできる半導体は、ダイオードやトランジスタなど電子回路の基本となる固体素子を提供できることから、その発明以来、応用技術の開発が目覚ましい勢いで進められてきた。その代表的材料はシリコン (Si) である。Si はクラーク数が酸素に次ぐ第2位の元素であり、かつ、有害性がないことから、資源や環境の視点では鉄と並ぶ優等生といえる材料である。

Figure 1-1(a)に Si のエネルギー-band構造を示す[1]。半導体素子の動作速度に直結する電子および正孔の移動度は、伝導帯および価電子帯の分散によりそれぞれ決定される。Si の場合、エネルギー-band構造から求められる電子の有効質量 ( $m_e/m_0$ ) は 0.19 と 0.92、正孔の有効質量 ( $m_h/m_0$ ) は 0.16 と 0.52 であり十分に小さい[2]。これが Si が長きにわたって半導体材料の中核を担ってきた所以である。近年の半導体素子の高速作動に対する要求の高まりにより、Si の数倍の電子移動度を有する砒化ガリウム (GaAs) が一部で使用されているが、汎用的な回路素子用の半導体材料として、Si は今後もその地位を守り続けるに違いない。Figure 1-1 のエネルギー-band構造からは、Si のもう一つの重要な性質を読み取ることができる。Si は、価電子帯の頂上は  $\Gamma$  点に、伝導帯の底部は X 点近傍にそれぞれ位置する間接遷移型半導体である。光の吸収や放出を伴う電子の遷移では、エネルギー保存則と運動量保存則が満足されなければならないが、光子の持つ運動量は  $\Gamma$  点と X 点の波数の差を

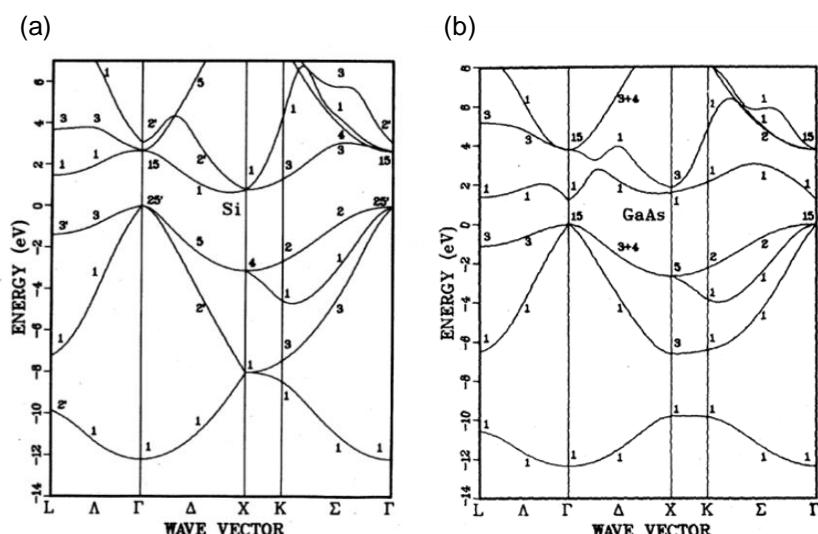


Figure 1-1. Energy band structure of (a)Si and (b)GaAs [1].

Copyright 1981 with permission from the American physical society

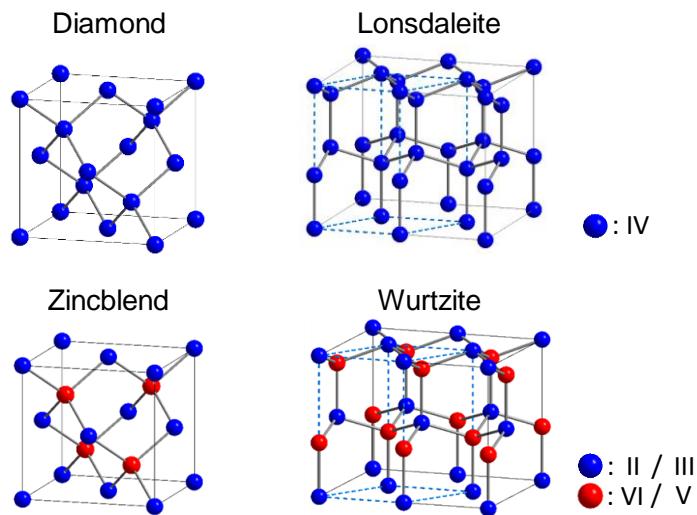


Figure 1-2. Schematic drawing of diamond, zincblende, lonsdaleite and wurtzite structures

埋めるにはあまりに小さく、光の吸収、放出だけでは電子はバンド間を遷移することができない。そのため、バンド端での光の吸収は弱く、また、励起された電子と正孔との再結合による発光はほとんど観察できない。したがって、Si は発光素子や強い光吸収を必要とする薄膜太陽電池などへは応用することができない。

これに対して、IV 族半導体である Si の半数を II 族もしくは III 族元素に、残る半数を VI 族もしくは V 族元素にそれぞれ置換した、II-VI 族もしくは III-V 族化合物半導体の多くでは (Figure 1-2)、価電子帯の頂上と伝導帯の底部が同じ波数に位置する直接遷移型半導体となる (Figure 1-1(b))。直接遷移型半導体では、価電子帯の頂上と伝導帯の底部の間の電子遷移は、光の吸収や放出だけでエネルギーと運動量を保存することができるため、バンド端の光吸収は強く、かつ、励起された電子と正孔の再結合による発光を観測することができる。GaAs (赤外)、Ga(As, P) (赤)、(In, Ga)N (青)などの化合物半導体が発光ダイオード (LED) に[3-5]、GaAs、CdTe などが薄膜太陽電池に使用される[6-8]のはこの特徴による。太陽光などの自然エネルギーを利用した発電技術やエネルギー消費の抑制技術は、持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals; SDGs) に代表されるように、将来の社会に必須の技術であり、化合物半導体はその一翼を担う重要な材料の一つと言える。

### 1-1-2 化合物半導体としての酸化物 –現状と期待–

化合物半導体の利用技術の中でも、我々の生活に最も身近なものといえる LED では、青色、緑色には(In, Ga)N 系、赤色には(Ga, Al)As 系化合物半導体が用いられている[3-5]。前述のように発光ダイオードは省エネルギー技術の一つとして重要ではあるが、三原色の一つ

である赤色 LED には有害性の高い砒素 (As) が用いられている。また、薄膜太陽電池は軽量、低価格、高効率であることを特徴とし、家庭用だけでなくソーラーファームと呼ばれる大規模発電所の建設も進んでいるが、これには有害性の高いカドミウム (Cd) を含む CdTe が用いられる[9,10]。Cd や As は多くの先進国で製品中の使用量が規制されているが（例えば EU 圏での電子部品中の有害元素の使用を規制する RoHS 指令[11]では Cd は 100 ppm 未満に、化学製品中の有害元素の使用を規制する REACH 規制[12]では As は 1000 ppm 未満に規制されている）、現在のところこれらの用途に限って規制から除外されている。LED と薄膜太陽電池は SDGs の趣旨に合致した重要技術であるものの、それらに必須の(Ga,Al)As や CdTe は安全性や環境という視点に立つと危うさが残っている。

Cd や As などを含む II-VI 族、III-V 族化合物半導体に対して、酸化亜鉛 (ZnO) に代表される酸化物半導体は、有害元素を含まない安全性の高い半導体材料のひとつとして位置づけられる。多くの化合物半導体の製造には酸素の混入（酸化）による材料の劣化を避けるため、真空プロセスを用いなければならないのに対して、酸化物は大気中や水溶液中での安定性が高いため、大気圧プロセスや水溶液プロセスを用いることができることも、酸化物半導体が潜在的に有する省エネルギーにおける優位性といえる。現在では GaN、(Al, Ga)N 系化合物半導体の陰に隠れてしまったが、ZnO は近紫外発光ダイオード[13-17]やレーザ材料[18-21]として活発に研究開発が行われた歴史も持つ。真に安全で環境にも優しい化合物半導体材料として、酸化物はポテンシャルの高い材料である。しかしながら、酸化物半導体には以下の決定的な課題がある。

直接遷移型半導体の典型的結晶構造として、Figure 1-2 に示した閃亜鉛鉱型構造とウルツ鉱型構造が知られているが、酸化物のようにイオン結合性の強い化合物では通常ウルツ鉱型構造をとる。ウルツ鉱型構造を有する酸化物半導体は ZnO のほかには発がん性物質として知られる酸化ベリリウム (BeO) しか存在しない[22,23]。ZnO のエネルギー-bandギャップ ( $E_g$ ) は 3.37 eV の近紫外域にあり[24]、そのエネルギー-bandギャップは酸化マグネシウム (MgO) との混晶化（固溶体）で 4eV 程度まで広げられる[25-30]。逆にエネルギー-bandギャップを狭めるには、有害元素である Cd の酸化物 (CdO) が使われ、かつ、2.6 eV 程度（青色程度の波長に相当）までしかエネルギー-bandギャップを小さくできない[31-34]ため、可視光の LED などの発光素子や、近赤外光の吸収が必要とされる太陽電池材料には使えない。結局のところ、(Al, Ga)As や CdTe を代替できる酸化物半導体は 2014 年以前には存在せず、資源が豊富で安全、かつ、環境にも優しいという酸化物半導体来形容するフレーズは、“絵に描いた餅”に過ぎなかった。

このような状況は 2014 年に見いだされた  $\beta\text{-CuGaO}_2$  によって一変した[35]。 $\beta\text{-CuGaO}_2$  はウルツ鉱型構造の超構造にあたる  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造 (Figure 1-3) の酸化物の一つであり、エネルギー-bandギャップは近赤外光に相当する 1.47 eV で、しかも直接遷移型の半導体であることが明らかとされたのである[35,36]。成分元素である Cu は国内だけでも年間 150 万トンが生産され資源的にも十分量存在する元素である。Ga はその生産量が少なく稀少元素に

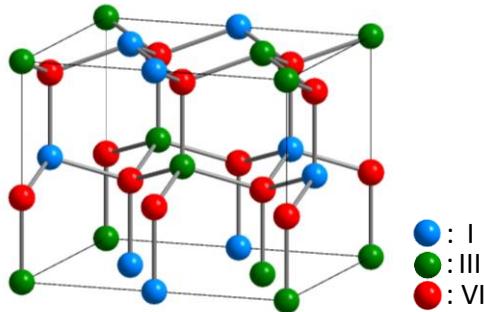


Figure 1-3. Schematic drawing of  $\beta\text{-NaFeO}_2$  structure

分類されることもあるが、アルミニウムの原料として使用されるボーキサイト中には 30~80 ppm もの Ga が含まれており、ボーキサイトの生産量が年間 2 億トンであることを考慮すると現在は年間 1 万トンもの Ga がその用途が限られているため廃棄されているに過ぎず、資源的には十分存在する[37]。また、いずれも有害性のない安全な元素である。1.47 eV というエネルギー域にあるため[38]、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  は、原理上は CdTe と変換効率を競い得る酸化物半導体である。 $\beta\text{-CuGaO}_2$  の素子化が進展すると、資源が豊富で安全、かつ、環境にも優しいという、酸化物半導体の特長を最大限に発揮した薄膜太陽電池となるものと期待できる。

### 1-1-3 $\beta\text{-NaFeO}_2$ 型構造を有する酸化物半導体

$\beta\text{-CuGaO}_2$  は前述のように、ウルツ鉱型構造の超構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の酸化物である。大きくは、カルコパイライト型構造の  $\text{CuInS}_2$  や  $\text{CuInSe}_2$  などのカルコゲナイト半導体と同じ I-III-VI<sub>2</sub> 化合物半導体の一つに分類される。カルコパイライト型カルコゲナイトでは I 族元素として Cu、Ag を含む化合物が知られるように、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の酸化物半導体においても、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  のほか  $\beta\text{-AgGaO}_2$ 、 $\beta\text{-AgAlO}_2$  が知られている[39-41]。 $\beta\text{-AgGaO}_2$ 、 $\beta\text{-AgAlO}_2$  のエネルギー bandwidth ギャップはそれぞれ 2.2、3.0 eV であり、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  も酸化物半導体としてはバンドギャップが小さいナローギャップ半導体の部類に入る。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  と  $\beta\text{-AgAlO}_2$  とは全組成域で固溶体を生成し、エネルギー bandwidth ギャップは 2.2~3.0 eV の範囲で組成により制御ができる[41]。2.2 eV は橙色から黄色に相当するので、この混晶では緑色、青色に相当するエネルギー bandwidth ギャップへのバンドエンジニアリングが可能である。残念ながら  $\beta\text{-AgGaO}_2$  は間接遷移型半導体であるため[40-43]、発光素子へと展開することは難しい。同じ構造の  $\beta\text{-CuGaO}_2$  は直接遷移型であるにもかかわらず、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  が間接遷移型となる起源についてはこれまで議論がない。直接遷移型であるか間接遷移型であるかは、半導体材料の応用範囲を決定する重要な因子であり、その解明は  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造を有する酸化物半導体の理解を深め、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  に続く新物質の開拓において重要な指針を与えてくれるはずであり、何としても解き明かさねばならない問題のひとつといえよう。

また、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  と  $\beta\text{-AgGaO}_2$ （エネルギー・バンドギャップが 3.0 eV の  $\beta\text{-AgAlO}_2$  も含めて）は準安定相であり、同じ  $\beta\text{-NaFeO}_2$  構造を有する  $\beta\text{-NaGaO}_2$  中の  $\text{Na}^+$  イオンを  $\text{Cu}^+$  イオンや  $\text{Ag}^+$  イオンへとイオン交換することにより得られる[35,39,40]。このことは、それらの応用を進めるうえで次の二つの懸念を生む。第一の懸念はその安定性である。太陽電池や発光素子は多層膜構造を有するので、その製造では組み合わせる材料がどの温度域で安定であるかでプロセス温度が決定される。従って、準安定な  $\beta\text{-CuGaO}_2$ 、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  が実際上安定な温度範囲は、素子作製プロセスにおいて重要な情報と言える。第二の懸念はバンドギャップや電気伝導度の制御ができるのか、という点である。通常これらの制御は混晶化と不純物元素のドーピングにより行われる。しかしながら  $\beta\text{-CuGaO}_2$ 、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  は準安定相であるがゆえに、通常酸化物半導体で行われる高温での反応による混晶化や不純物ドーピングには耐えられない。バンドギャップと電気伝導性の制御は半導体を使う上で必須の技術であるので、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  構造を有する準安定な酸化物半導体においても何としても確立せねばならない。

## 1-2 本研究の目的

これまで述べてきたように  $\beta\text{-CuGaO}_2$  や  $\beta\text{-AgGaO}_2$  は、それらのナローバンドギャップという特長から、将来的には太陽電池や可視光の発光素子といった従来の酸化物半導体では不可能であった用途へと展開が可能な酸化物半導体材料として大いに期待されるものの、その研究は端緒に就いたところであり、解決すべき課題は山積している。本研究では  $\beta\text{-CuGaO}_2$  や  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の理解を進め課題の解決へと導くことを目指し、以下を目的として遂行した。

- (1)  $\beta\text{-CuGaO}_2$  および  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の諸性質の理解の礎となる結晶構造を明らかにし、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造を有するナローバンドギャップ酸化物半導体の結晶化学的特徴を理解する。
- (2)  $\beta\text{-CuGaO}_2$  および  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の熱安定性を明らかにし、それらを使用した素子の作製温度や素子の動作可能温度、雰囲気などの基礎情報を得る。
- (3)  $\beta\text{-CuGaO}_2$  のバンドエンジニアリング手法を開発し、応用可能な波長範囲を可視光領域へと拡張するための礎を築く。
- (4)  $\beta\text{-CuGaO}_2$ 、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  などイオン交換で作製される準安定酸化物半導体における電気伝導制御の手法を開発し、素子作製に向けた基本技術を確立する。

## 1-3 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、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  $\beta\text{-CuGaO}_2$  と  $\beta\text{-}$

$\text{AgGaO}_2$  の応用に向けた課題と本研究の目的を述べた。

第 2 章では、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  と  $\beta\text{-AgGaO}_2$  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。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  では  $\text{Ag}^+$  イオンと  $\text{Ga}^{3+}$  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、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  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  $\beta\text{-AgAlO}_2$  や  $\beta\text{-LiGaO}_2$  との比較から、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  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。

第 3 章では、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  と  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の熱安定性を熱分析と高温 X 線回折から研究した。 $\beta\text{-CuGaO}_2$  は大気中では  $300^\circ\text{C}$  以上で  $\text{Cu}^+$  イオンが酸化し  $\text{CuO}$  と  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  を生成するのに対し不活性雰囲気では  $460^\circ\text{C}$  以上でこの組成の安定相であるデラフォサイト型  $\alpha\text{-CuGaO}_2$  に相変態することを見出した。一方、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  は酸素雰囲気では  $700^\circ\text{C}$  以上で、不活性雰囲気では  $600^\circ\text{C}$  以上でいずれも金属 Ag と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  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として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。

第 4 章では、 $\beta\text{-NaGaO}_2$  と  $\beta\text{-NaAlO}_2$  の混晶  $\beta\text{-Na}(\text{Ga},\text{Al})\text{O}_2$  のイオン交換により、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  と  $\text{CuAlO}_2$  との混晶を作製し、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  のバンドギャップを可視光域へと制御する方法を研究した。 $\text{CuAlO}_2$  含量が 70 mol% 未満の組成では  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の混晶が生成し、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  のエネルギー・バンドギャップを  $1.47\text{ eV}$  から  $2.09\text{ eV}$  まで広げることに成功した。これらの混晶の結晶構造解析から、 $\text{CuAlO}_2$  含量が 60 mol% 未満の混晶ではウルツ鉱型構造からのずれは  $\beta\text{-CuGaO}_2$  と同程度であり、直接遷移型半導体であることが示唆された。一方、 $\text{CuAlO}_2$  含量が 70 mol% 以上の組成では  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  型構造の混晶が生成した。第一原理計算から  $\gamma\text{-CuAlO}_2$  は間接遷移型半導体であることを明らかにし、 $\text{CuAlO}_2$  含量が 70 mol% 以上の  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  型構造の混晶も間接遷移型半導体であるものと推察した。

第 5 章では、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  や  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の前駆体である  $\beta\text{-NaGaO}_2$  に不純物をドープし、そのイオン交換により不純物ドープされた  $\beta\text{-CuGaO}_2$  や  $\beta\text{-AgGaO}_2$  を作製し、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  や  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の伝導性を制御する方法を、Ga サイトに Ti をドープした  $\beta\text{-AgGaO}_2$  を例に研究した。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  は室温で電気伝導度が  $4 \times 10^{-5}\text{ Scm}^{-1}$  の n 型半導体であったが、5 at% の Ti ドープにより室温での電気伝導度は  $1 \times 10^{-2}\text{ Scm}^{-1}$  へと増大し、Ti ドープした  $\beta\text{-NaGaO}_2$  前駆体のイオン交換により  $\beta\text{-AgGaO}_2$  にキャリア電子を注入できることを明らかとした。

第 6 章では、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  や  $\beta\text{-AgGaO}_2$  は準安定相ではあるが、 $300^\circ\text{C}$  以下では実際上安定な化合物半導体であり、太陽電池や発光素子へと応用可能な材料であること、エネルギー・バンドギャップは近赤外から可視光域の広い範囲で制御できること、その電気伝導性も不純物ドープした前駆体  $\beta\text{-NaGaO}_2$  をイオン交換することで制御が可能であることを述べ、それらを各種の素子へと応用する場合に残された基礎的課題について議論し、本研究を総括した。

## 参考文献

- [1] C. S. Wang and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* 24, 3393–416 (1981)
- [2] C. Kittel, *Introduction of Solid State Physics*, New York: Wiley (1988)
- [3] I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* 300, 2–10 (2007)
- [4] S. T. Tan, X. W. Sun, H. V. Demir, and S. P. Denbaars, *IEEE Photonics J.* 4, 613–9 (2012)
- [5] T. Gessmann and E. F. Schuber, *J. Appl. Phys.* 95, 2203–16 (2004)
- [6] A. Shah, P. Torres, R. Tscharner, N. Wyrsch and H. Keppner, *Science*. 285, 692–8 (1999)
- [7] K. Tanabe, *Energies* 2, 504–30 (2009)
- [8] J. Britt and C. Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* 62, 2851–2 (1993)
- [9] P. Sinha, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 119, 271–5 (2013)
- [10] G. Weijers, G. Wanten, J. M. Thijssen, M. van der Graaf and C. L. de Korte, *Ultrasound Med. Biol.* 42, 637–44 (2016)
- [11] EU-Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment
- [12] EC-Directive Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006, concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Agency, amending Directive 1999/45/EC
- [13] Q. Yang, Y. Liu, C. Pan, J. Chen, X. Wen and Z. L. Wang, *Nano Lett.* 13, 607–13 (2013)
- [14] X. M. Zhang, M. Y. Lu, Y. Zhang, L. J. Chen and Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 21, 2767–70 (2009)
- [15] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu and M. Kawasaki, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 44 (2005)
- [16] J. H. Lim, C. K. Kong, K. K. Kim, I. K. Park, D. K. Hwang and S. J. Park, *Adv. Mater.* 18, 2720–4 (2006)
- [17] 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, 23–5 (2006)
- [18] A. Mitra and R. K. Thareja, *J. Appl. Phys.* 89, 2025–8 (2001)
- [19] 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-Solid State Mater. Adv. Technol.* 56, 239–45 (1998)
- [20] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72, 3270–2 (1998)
- [21] 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, 24–8 (1998)
- [22] 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, 1–2 (2006)
- [23] D. M. Roessler, W. C. Walker and E. Loh, *J. Phys. Chem. Solids* 30, 157–67 (1969)

- [24] 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)
- [25] B. Wang, M. J. Callahan and L. O. Bouthillette, *Cryst. Growth Des.* 6, 1256–60 (2006)
- [26] 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, 1–7 (2012)
- [27] C. H. Choi and S. H. Kim, *J. Cryst. Growth* 283, 170–9 (2005)
- [28] J. Zhang, F. Pan, W. Hao and T. Wang, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 129, 93–5 (2006)
- [29] H. Tampo, H. Shibata, K. Maejima, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, S. Kashiwaya, S. Niki, Y. Chiba, T. Wakamatsu and H. Kanie, *Appl. Phys. Lett.* 93, 2006–9 (2008)
- [30] Y. Il. Kim, K. Page and R. Seshadri, *Appl. Phys. Lett.* 90, 133–6 (2007)
- [31] S. Shigemori, A. Nakamura, J. Ishihara, T. Aoki and J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, L1088–90 (2004)
- [32] 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, 133–6 (2006)
- [33] S. Anandan, N. Ohashi and M. Miyauchi, *Appl. Catal. B Environ.* 100, 502–9 (2010)
- [34] P. Misra, P. K. Sahoo, P. Tripathi, V. N. Kulkarni, R. V. Nandedkar and L. M. Kukreja, *Appl. Phys. A* 78, 37–40 (2004)
- [35] T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi and N. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 3378–81 (2014)
- [36] I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, *J. Appl. Phys.* 119, 095701 (2016)
- [37] R. R. Moskalyk, *Miner. Eng.* 16, 921–9 (2003)
- [38] W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, 510–9 (1961)
- [39] G. A. Korteweg, *J. Magn. Reson.* 42, 181–5 (1981)
- [40] Y. Maruyama, H. Irie and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 110, 23274–8 (2006)
- [41] S. Ouyang and J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7757–63 (2011)
- [42] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang and W. Feng, *Comput. Mater. Sci.* 92, 92–101 (2014)
- [43] S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z. Zou and J. Ye, *J. Ph. chem.c* 2, 1560–6 (2009)

## 第2章 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> および $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の結晶構造解析

### 2-1 緒言

$\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>型構造の  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は、エネルギー-bandギャップが近赤外域の 1.47 eV、直接遷移型半導体、p 型半導体など、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO などよく知られた酸化物半導体とは特徴を全く異なる酸化物半導体である[1,2]。エネルギー-bandギャップが単接合太陽電池の理論限界変換効率（Shockley–Queisser limit [3]）が最も高くなるエネルギー域にあり、バンド端近傍で強い光吸収を示すことから薄膜太陽電池の光吸収層としての応用が期待されている。また、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造はその母構造であるウルツ鉱型構造と同様に、対称心を持たない構造であるため潜在的には強誘電性を示すことから、その分極を利用して電荷分離する強誘電体太陽電池（Ferroelectric Photovoltaics; FPVs）材料としてのポテンシャルも議論されている[4]。同じ結晶構造を有する  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> はエネルギー-bandギャップが 2.2eV で可視光域にあるため、可視光に感度のある光触媒材料として研究されている[5,6]。これら  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の酸化物は酸化物半導体に新たな応用領域を提供する物質として期待が高まっており、それらの電気的、光学的物性の詳細な理解が望まれている。

結晶構造が物質の諸性質を理解する手がかりとして重要なことは、ダイヤモンドとグラファイトの違いを見るまでもなく明白である。特に  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造のように複数の陽イオンからなる多元系物質においては、各陽イオンの特徴が結晶構造に反映されるので、結晶構造の詳細な理解は物性の理解の第一歩ともいえる。A. W. Sleight らのグループは、LiGaS<sub>2</sub> や LiInSe<sub>2</sub> などの  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 構造のカルコゲナイトについて、I 族元素と III 族元素の大きさと結晶構造の詳細との関係を結晶化学的な視点で議論している[7]。酸化物においてもそのような議論は重要であるが、議論のベースとなる  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の酸化物、特に半導体として重要な典型元素のみからなる酸化物の種類が乏しいため、残念ながら今のところ十分ではない。また、カルコゲナイトにおいてさえ、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の化合物の結晶化学的特徴とそれらの物性との関連は議論されていない。

上記のような議論には  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の詳細な結晶構造データが必要であることは言うまでもない。しかしながら、いずれの物質も準安定相であり単結晶を入手できない。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> については汎用の X 線源を使用した粉末構造解析は行われているが[1]、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> については結晶構造の詳細に関する報告が皆無である。本研究では、放射光を光源として  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> および  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の高分解能粉末 X 線回折を測定し、その強度データの Rietveld 解析から結晶構造を解析した。得られた結晶構造を同じ  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> や二元系ウルツ鉱型構造の ZnO、BeO と比較し、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の酸化物半導体のエネルギー-bandギャップの特徴との関連を議論した。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 実験に使用した試薬

本研究においては、以下の市販の試薬を使用した。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.8%、和光純薬工業)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.99%、高純度化学)、 $\text{AgNO}_3$  (99.9%、和光純薬工業)、 $\text{KNO}_3$  (99.9%、和光純薬工業)、 $\text{CuCl}$  (99.9%、和光純薬工業)。

### 2-2-2 $\beta\text{-CuGaO}_2$ および $\beta\text{-AgGaO}_2$ の合成

すでに述べたように、 $\beta\text{-CuGaO}_2$ 、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  はいずれも準安定相で、各種酸化物生成に対して通常使用される各成分酸化物の高温固相反応では合成できない[1,6]。いずれの物質もそれらと同じ  $\beta\text{-NaFeO}_2$  構造を有する  $\beta\text{-NaGaO}_2$  を前駆体とし、その  $\text{Na}^+$ イオンを  $\text{Cu}^+$ または  $\text{Ag}^+$ イオンへとイオン交換する方法により得た。

前駆体  $\beta\text{-NaGaO}_2$  は以下の手順で固相反応法により準備した。高温での反応中に Na 成分は  $\text{Na}_2\text{O}$  として揮発するので、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  をわずかに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が過剰になるモル比 (1.06:1) で計 10~15 g となるよう秤量した。秤量した粉末を直径 5 mm の安定化ジルコニア製ボールとともに 80 cm<sup>3</sup> のナイロン製ポッドに装填し、15mL のエタノールを混合媒体として、回転数 250 rpm で 1 時間遊星ボールミルを用いて混合した。混合後のスラリーを、テフロン製シートを敷いた金属製バットに排出し、150 °C のホットプレート上で乾燥した。得られた粉末を内径 17.2 mm のダイスに充填し、圧力 100 MPa で 1 分間一軸プレス成形した。成形体の側面に付着したダイスからの汚れをエメリー紙 (#1000) で取り除いたのち、白金箔を敷いたアルミナ製ポートに載せ、電気炉にて 900 °C で 20 時間保持し、大気中で焼成した。 $\beta\text{-NaGaO}_2$  は吸湿性が著しいので[8,9]、焼成後は 200 °C まで電気炉中で冷却した後、直ちに真空デシケータに移し真空中で冷却した。このようにして準備した  $\beta\text{-NaGaO}_2$  は、直ちにイオン交換反応処理に供するか、もしくは、真空中で保管した後にイオン交換に供した。

$\text{Na}^+$ イオンから  $\text{Cu}^+$  イオンへの交換は以下の手順で行った。準備した  $\beta\text{-NaGaO}_2$  と  $\text{CuCl}$  を、モル比が  $\beta\text{-NaGaO}_2:\text{CuCl} = 1:1$  となるように窒素フローしたグローブボックス内で秤量し、乳鉢で混合した。混合粉末を内径 17.2 mm のダイスで、圧力 100 MPa で 1 分間一軸プレス成形した。成形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、アルミナ製ポートに載せ、管状炉内に装填した。管状炉内をロータリーポンプで排気した後昇温し、250 °C で 48 時間イオン交換処理を行った。昇温中および加熱処理中の真空中度は < 1 Pa だった。イオン交換処理後の試料には、副生成物の  $\text{NaCl}$  が含まれるので、それを超純水で洗浄、除去した後、真空デシケータ内にて室温で乾燥した。

$\text{Na}^+$ イオンから  $\text{Ag}^+$ イオンへの交換は以下の手順で行った。 $\text{AgNO}_3$  と  $\text{KNO}_3$  をモル比で

1.2:1となるよう秤量し、乳鉢を使用して粉碎混合した。この混合粉末を準備した  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> 前駆体とモル比で  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub>:AgNO<sub>3</sub>:KNO<sub>3</sub> = 1:1.2:1 となるようガラス製のバイアルに装填し、振とう混合器を使用して混合した。混合後の粉末をアルミナ製るつぼ（ニッカト一製、SSA-S B2型）に移し、小型の電気炉を使用して 200 °Cで 12 時間保持しイオン交換後、室温まで炉冷した。イオン交換後の混合粉末中の残留 AgNO<sub>3</sub> と KNO<sub>3</sub>、副生成物の NaNO<sub>3</sub> を超純水で 3 回洗浄して除去した後、再度エタノールで洗浄してから、真空デシケータに移して室温、真空中で乾燥した。 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> は水中で放置すると安定相のデラフォサイト型  $\alpha$ -AgGaO<sub>2</sub> に相転移するので[10,11]、洗浄操作は 15 分以内で完了した。

洗浄後の各試料の組成は、SII ナノテクノロジー社製 ICP 発光分析装置 SPS7800 により決定した。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> では  $X_{\text{Ga}}:X_{\text{Cu}}:X_{\text{Na}}=1:1.007(1):0.001(1)$  、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> では  $X_{\text{Ga}}:X_{\text{Ag}}:X_{\text{Na}}=1:1.020(5):0.0025(4)$  (カッコ内の数値は最終桁での標準偏差を示す) であり、前駆体中の Na<sup>+</sup>イオンのすべてが Cu<sup>+</sup>もしくは Ag<sup>+</sup>イオンに交換されていた。

### 2-2-3 放射光を光源とした X 線回折と Rietveld 解析

粉末 X 線回折は放射光施設 SPring-8 のビームライン BL15XU により行った。ストレージリングから放射されるアンジュレータ光を Si(111)に結晶分光器で単色化した、波長 0.065273nm の X 線を光源とし、Debye-Scherrer 型の回折計を用い Si 半導体の一次元アレイ検出器 (Mythen, Dectris Co., Switzerland) により強度データを測定した。直径 0.1mm のガラスキャピラリーに装填した  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の各粉末を試料とし、試料と検出器の距離は 955mm とした。2θ で 7~60°の範囲を 3.5°間隔でスキャンし 100 秒間データを蓄積し、2θ では 0.003°間隔の強度データを採取した。

リートベルト解析には RIETAN-FP を使用した[12]。原子座標等の初期値は、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> については既に報告されている Cu K $\alpha$  線を使用した粉末構造解析により決定された値を、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> については同じ構造の  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> で報告されている値を使用した。プロファイル関数には pseudo-Voigt 関数を使用し、バックグラウンド強度は RIETAN-FP に搭載されている標準的なバックグラウンド関数を使用して補正した。格子定数、原子座標、等方的温度因子をプロファイル関数およびバックグラウンド関数のパラメータとともに最適化した。最適化の指標には以下の信頼度因子により評価した。プロファイル R 因子；  $R_p = \sum |y_{\text{io}} - y_{\text{ic}}| / \sum y_{\text{io}}$  ; 重みつきプロファイル R 因子；  $R_{wp} = [\sum w_i (y_{\text{io}} - y_{\text{ic}})^2 / \sum w_i (y_{\text{io}})^2]^{1/2}$  、ブレッギ R 因子；  $R_B = \sum |I_o(h_K) - I(h_K)| / \sum I_o(h_K)$  、および、一致の度合いを表すパラメータ S ;  $S = R_{wp} / R_{e0}$ 。ただし、 $R_e = [(N - P) / \sum w_i (y_{\text{io}})^2]^{1/2}$ 、 $y_{\text{io}}$  と  $y_{\text{ic}}$  はそれぞれ i 番目の回折各における実測および計算回折強度、 $w_i$  は重み因子、 $I_o(h_K)$  は実測された強度データから見積もられる積分強度、 $I(h_K)$  は構造データから計算される積分強度、 $N$  は各回折各で実測された強度データ  $y_{\text{io}}$  の数、 $P$  は最適化したパラメータの数である。

## 2-3 結果

### 2-3-1 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>の結晶構造解析

Figure 2-1に $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>の実測XRD、Rietveld解析により求めた計算XRDとそれらの差を示す。実測された回折線は、 $2\theta=15.12\sim15.34^\circ$  および $17.40\sim17.70^\circ$ に観察された微量のCu<sub>2</sub>O相のものを除いて、ウルツ鉱型構造の派生構造である $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>型構造のそれとして同定された。Rietveld解析の際にはCu<sub>2</sub>Oの回折線が現れた $2\theta=15.12\sim15.34^\circ$  および $17.40\sim17.70^\circ$ を除いて最適化した。 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>型構造の空間群Pna2<sub>1</sub>で構造を最適化したところ、 $R_p = 2.24\%$ ,  $R_{wp} = 2.84\%$ ,  $R_e = 0.37\%$ ,  $R_B = 3.15\%$ ,  $S = 7.75$ となり、良好に収束した。最適化後の格子定数は $a_0 = 5.46004(1)$  Å,  $b_0 = 6.61013(2)$  Å,  $c_0 = 5.27147(1)$  Åであった。最適化後の原子座標、等方性温度因子をTable 2-1に、結合距離、結合角度をTable 2-2に示す。Cu原子の等方性温度因子は若干大きな値であったが、微量のCu<sub>2</sub>Oが不純物相として析出していることを考慮すると、Cuサイトの一部に空孔があるか、もしくは、Gaの一部がCuサイトを占有している可能性がある。Cuサイトに空孔を仮定した場合とGaの一部がCuサイトを占有していると仮定した場合についても解析を行ったが（Figure 2-2, 2-3およびTable 2-3, 2-4）、Cuの等方性温度因子の値に改善は見られなかった。従って、Cu原子の若干大きな等方性温度因子は、Cu欠陥やCuサイトをGaが占有するといったことが理由ではないようである。

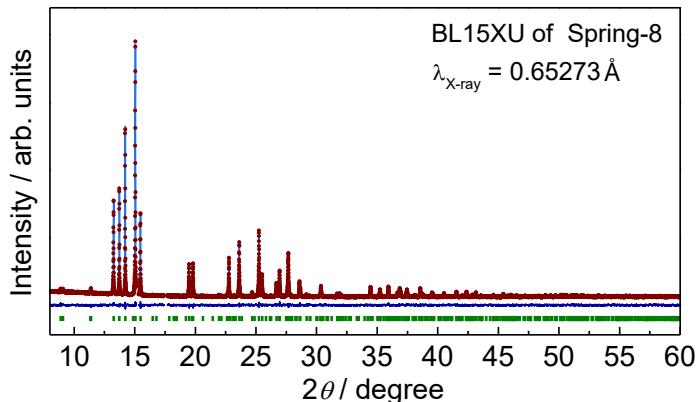


Figure 2-1. Rietveld plot of  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> showing observed (red dots), calculated (light blue line) and difference (dark blue line) profiles. Green vertical tick marks show calculated peak positions. The profile between  $15.12^\circ$  and  $15.34^\circ$  and between  $17.40^\circ$  and  $17.70^\circ$  was excluded from the least-squares refinement because of diffraction from Cu<sub>2</sub>O.

Table 2-1. Structural parameters of  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> obtained by Rietveld analysis.

Space group	<i>Pna2</i> <sub>1</sub>				
Lattice parameters (Å) $a_0 = 5.46004(1)$ , $b_0 = 6.61013(2)$ , $c_0 = 5.27417(1)$					
Atomic parameters	site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (Å <sup>2</sup> )
Cu	4 <i>a</i>	0.4414(1)	0.1285(4)	0.5046(5)	0.0247(3)
Ga	4 <i>a</i>	0.0782(1)	0.1233(3)	0	0.0071(2)
O(1)	4 <i>a</i>	0.4071(6)	0.1408(11)	0.9094(6)	0.0065(11)
O(2)	4 <i>a</i>	0.4418(7)	0.6002(10)	0.8488(6)	0.0050(11)

\* $R_p = 2.24\%$ ,  $R_{wp} = 2.84\%$ ,  $R_e = 0.37\%$ ,  $R_B = 3.15\%$ ,  $S = 7.74$

 Table 2-2. Bond lengths (Å) and bond angles (degree) of  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>.

Cu-O(1)	2.145(5)	Ga-O(1)	1.862(4)
Cu-O(1)'	2.026(7)	Ga-O(1)'	1.880(7)
Cu-O(2)	2.256(5)	Ga-O(2)	1.849(5)
Cu-O(2)'	2.073(7)	Ga-O(2)'	1.837(6)
O(1)—Cu—O(1)'	108.4(2)	Cu—O(1)—Cu'	100.3(2)
O(1)—Cu—O(2)	106.5(1)	Cu—O(1)—Ga	103.9(2)
O(1)—Cu—O(2)'	112.9(2)	Cu—O(1)—Ga'	109.7(2)
O(1)'—Cu—O(2)	102.5(2)	Cu'—O(1)—Ga	117.6(2)
O(1)'—Cu—O(2)'	122.4(2)	Cu'—O(1)—Ga'	106.0(2)
O(2)—Cu—O(2)'	102.3(2)	Ga—O(1)—Ga'	117.8(2)
O(1)—Ga—O(1)'	111.3(1)	Cu—O(2)—Cu'	94.0(2)
O(1)—Ga—O(2)	108.5(2)	Cu—O(2)—Ga	109.9(2)
O(1)—Ga—O(2)'	109.2 (2)	Cu—O(2)—Ga'	113.5(2)
O(1)'—Ga—O(2)	107.0(1)	Cu'—O(2)—Ga	107.5(2)
O(1)'—Ga—O(2)'	110.8(2)	Cu'—O(2)—Ga'	106.5(2)
O(2)—Ga—O(2)'	110.0(1)	Ga—O(2)—Ga'	121.5(2)

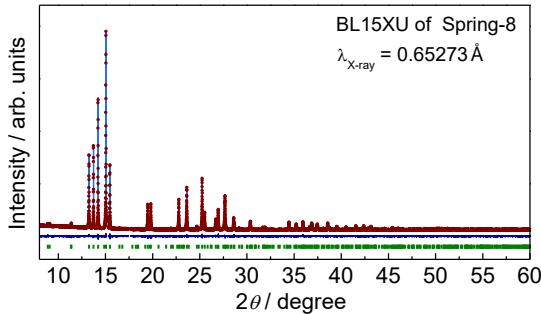


Figure 2-2. Rietveld plot of  $\beta\text{-CuGaO}_2$  based on an assumption that a part of Ga occupies at the Cu-site. The same regions were excluded from refinement as Figure. 2-1 because of  $\text{Cu}_2\text{O}$  impurity.

Table 2-3. Structural parameters of  $\beta\text{-CuGaO}_2$  obtained by Rietveld analysis based on an assuming that a part of Ga occupies at the Cu-site.

Lattice parameters ( $\text{\AA}$ ) $a_0 = 5.46004(1)$ , $b_0 = 6.61013(2)$ , $c_0 = 5.27417(1)$						
Atomic parameters	site	$x$	$y$	$z$	SOF <sup>a)</sup>	$U (\text{\AA}^2)$
Cu	$4a$	0.4414(1)	0.1285(4)	0.5047(5)	0.9951(95)	0.0249(3)
Ga	$4a$	0.4414(1)	0.1285(4)	0.5047(5)	0.0049(95)	0.0071(2)
Ga	$4a$	0.0782(1)	0.1234(3)	0	1	0.0071(2)
O(1)	$4a$	0.4070(6)	0.1408(11)	0.9094(6)	1	0.0064(11)
O(2)	$4a$	0.4418(7)	0.6002(10)	0.8488(6)	1	0.0050(11)

\* $R_p = 2.24\%$ ,  $R_{wp} = 2.84\%$ ,  $R_e = 0.37\%$ ,  $R_B = 3.13\%$ ,  $S = 7.74$

<sup>a)</sup> site occupancy factor

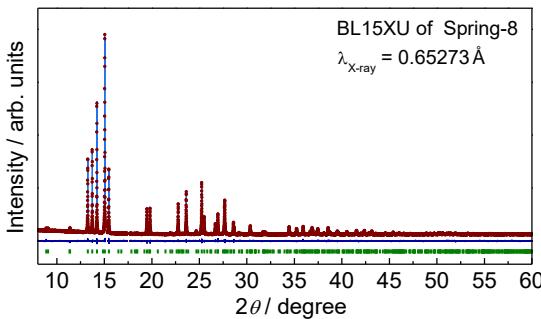


Figure 2-3. Rietveld plot of  $\beta\text{-CuGaO}_2$  based on an assumption that a part of Ga occupies at the Cu-site. The same regions were excluded from refinement as Figure. 2-1 because of  $\text{Cu}_2\text{O}$  impurity.

Table 2-4. Structural parameters of  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> obtained by Rietveld analysis based on an assuming that a part of Ga occupies at the Cu-site.

Lattice parameters ( $\text{\AA}$ ) $a_0 = 5.46004(1)$ , $b_0 = 6.61013(2)$ , $c_0 = 5.27417(1)$						
Atomic parameters	site	x	y	z	SOF	$U (\text{\AA}^2)$
Cu	4a	0.4414(1)	0.1285(3)	0.5050(5)	0.9941(24)	0.0247(3)
Ga	4a	0.0782(1)	0.1233(3)	0	1	0.0071(2)
O(1)	4a	0.4071(6)	0.1402(11)	0.9091(6)	1	0.0064(11)
O(2)	4a	0.4417(7)	0.6003(10)	0.8491(6)	1	0.0051(11)

\* $R_p = 2.24\%$ ,  $R_{wp} = 2.84\%$ ,  
 $R_e = 0.37\%$ ,  $R_B = 3.11\%$ ,  $S = 7.74$

### 2-3-2 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の結晶構造解析

Figure 2-4に $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>の実測XRD、Rietveld解析により求めた計算XRDとそれらの差を示す。実測された回折線はウルツ鉱型構造の派生構造である $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>型構造のそれとして同定され、空間群 $Pna2_1$ で構造を最適化により、 $R_p = 1.861\%$ 、 $R_{wp} = 2.928\%$ 、 $S = 1.28$ となり、良好に収束した。最適化後の格子定数は $a_0 = 5.56175(1) \text{\AA}$ 、 $b_0 = 7.14749(1) \text{\AA}$ 、 $c_0 = 5.46875(1) \text{\AA}$ であった。最適化後の原子座標、等方性温度因子をTable 2-5に、結合距離、結合角度をTable 2-6に示す。

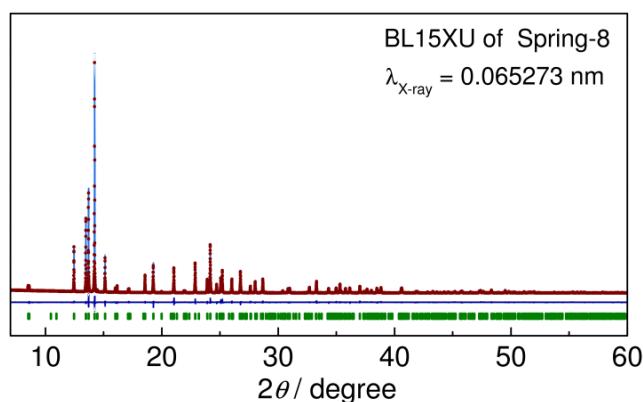


Figure 2-4. Rietveld plot of  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> showing observed (red dots), calculated (light blue line), and difference (dark blue line) profiles. Green vertical tick marks show calculated peak positions.

Table 2-5. Structural parameters of  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> obtained by Rietveld analysis.

Space group	<i>Pna2</i> <sub>1</sub>				
Lattice parameters (Å) $a_0 = 5.56175(1)$ , $b_0 = 7.14749(1)$ , $c_0 = 5.46875(1)$					
Atomic parameters	site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Ag	4a	0.4498(1)	0.1246(1)	0.4947(4)	1.34(1)
Ga	4a	0.0615(1)	0.1242(2)	-0.0040(5)	0.47(1)
O(1)	4a	0.6218(6)	0.8267(5)	0.4261(7)	0.90 <sup>a</sup>
O(2)	4a	0.5423(8)	0.4167(6)	0.3317(6)	0.90

\* $R_p = 1.861\%$ ,  $R_{wp} = 2.928\%$ ,  $S = 1.28$

<sup>a</sup> Isotropic temperature factors of oxygen were not refined.

Table 2-6. Bond lengths (Å) and bond angles (degree) of  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>.

Ag-O(1)	2.418	Ga-O(1)	1.811
Ag-O(1)'	2.364	Ga-O(1)'	1.836
Ag-O(2)	2.328	Ga-O(2)	1.828
Ag-O(2)'	2.453	Ga-O(2)'	1.862
O(1)—Ag—O(1)'	110.56	Ag—O(1)—Ag'	87.61
O(1)—Ag—O(2)	106.31	Ag—O(1)—Ga	117.29
O(1)—Ag—O(2)'	102.69	Ag—O(1)—Ga'	100.54
O(1)'—Ag—O(2)	131.12	Ag'—O(1)—Ga	103.19
O(1)'—Ag—O(2)'	102.01	Ag'—O(1)—Ga'	109.49
O(2)—Ag—O(2)'	99.95	Ga—O(1)—Ga'	130.45
O(1)—Ga—O(1)'	110.07	Ag—O(2)—Ag'	87.55
O(1)—Ga—O(2)	111.52	Ag—O(2)—Ga	118.01
O(1)—Ga—O(2)'	107.52	Ag—O(2)—Ga'	104.45
O(1)'—Ga—O(2)	110.85	Ag'—O(2)—Ga	102.16
O(1)'—Ga—O(2)'	106.87	Ag'—O(2)—Ga'	106.65
O(2)—Ga—O(2)'	109.85	Ga—O(2)—Ga'	129.06

## 2-4 考察

### 2-4-1 一連の $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>型構造を有する I-III-O<sub>2</sub>との比較

Figure 2-5 に本研究で得られた  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の格子定数、原子座標をもとに描い

た結晶構造の模式図を、同じ  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の酸化物半導体である  $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub>、 $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の母構造である二元系ウルツ鉱型構造の ZnO のそれとともに示す。Cu<sup>+</sup>イオンのイオン半径は 0.60 Å であり、イオン半径 0.47 Å の Ga<sup>3+</sup>イオンと大きさは近い[13]。このため CuO<sub>4</sub>四面体と GaO<sub>4</sub>四面体とは同程度の大きさとなり、陽イオン M を中心イオンとした MO<sub>4</sub>四面体の頂点連結構造に凸凹は生じていない。結果として  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 中の MO<sub>4</sub> 四面体の頂点連結構造は  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> や ZnO のそれと非常に類似している。これに対して  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> では、Ag<sup>+</sup>イオンのイオン半径が 1.00 Å であり、Ga<sup>3+</sup>イオンのそれに比べはるかに大きいため AgO<sub>4</sub>四面体は GaO<sub>4</sub>四面体よりも著しく大きくなっている。このため、MO<sub>4</sub>四面体の頂点連結構造には凸凹が生じ、 $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> や ZnO のそれと比べて明らかに歪んでいる。

ウルツ鉱型構造の超構造である  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造は、理想的なウルツ鉱型構造と比べてどの程度歪んでいるかでその特徴があらわされ、1 値の陽イオン M(I) と 3 値の陽イオン M(III) のイオン半径比  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$  を指標として議論されている[7]。 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の特徴の一つは Figure 2-5 でも見てとれる MO<sub>4</sub>四面体の傾きである。この四面体の傾きは Table 2-2、2-5 中の O(1)サイトと O(2) サイトの z 座標の違いに起因して生じる。Figure 2-5 中の ZnO を見ると明らかなように、二元系ウルツ鉱型構造では二つの酸素サイトの z 座標は完全に同じである。Figure 2-6 に MO<sub>4</sub>四面体の傾きの指標となる、二つの酸素サイトの z 座標の差  $\Delta z$  を  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$  の関数として示す。以前の報告同様に  $\Delta z$  は  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$  の増加とともに大きくなる。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> の  $\Delta z$  は  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$  の値から期待される通り  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> に次いで小さい。一方、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の  $\Delta z$  も  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$  の値から期待される通り  $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> に次いで大きい。 $\Delta z$  がこのような順になったことは、構造解析結果が妥当であることを支持している。

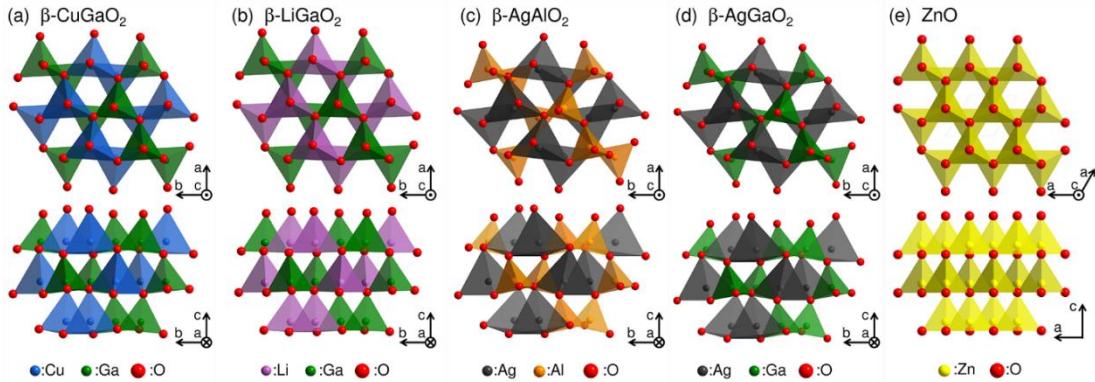


Figure 2-5. Schematic illustrations of the crystal structures of wurtzite-derived  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>-type I-III-VI<sub>2</sub> oxide semiconductors (a)  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> (this work), (b)  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>, (c)  $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub>, (d)  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> (this work), and (e) wurtzite ZnO.

もう一つの  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の特徴を表すパラメータとして MO<sub>4</sub> 四面体が正四面体からの程度歪んでいるかが提案されている。これは Angle Distortion Index (ADI) で表され、観察される O-M-O 結合角と正四面体角 109.5°との差の絶対値の平均として定義されている。Figure 2-7(a)に O-M(I)-O と O-M(III)-O の ADI を  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$ の関数としてそれぞれ示す。図中に赤色のシンボルで表した O-M(I)-O の ADI は物質によって大きく異なり、 $r_{M(I)}/r_{M(III)}$ が大きくなるにしたがって増大している。一方、O-M(III)-O の ADI は物質、すなわち  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$ の

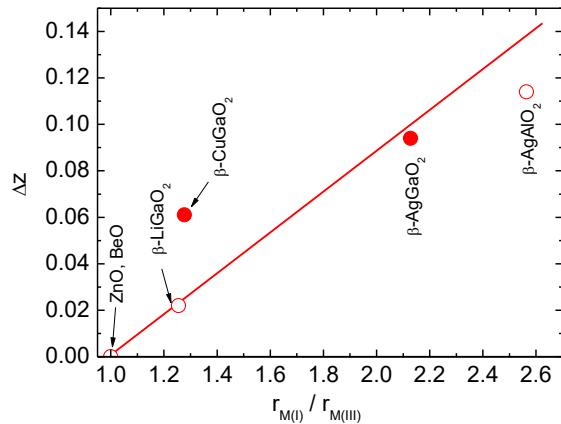


Figure 2-6. Cation tetrahedra tilting indexes,  $\Delta z$ , as a function of ratios of ionic radius of monovalent to trivalent cations,  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$ . The definitions of these indexes are described in the text. Open and closed symbols denote reported values and the data from the present study, respectively. The solid lines are guides to eyes.

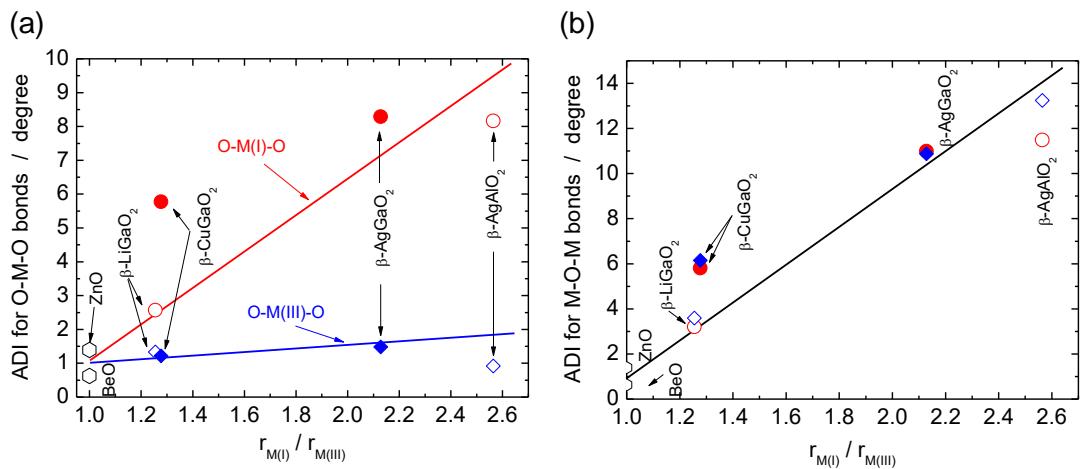


Figure 2-7. (a) angle distortion indexes, ADIs, for O-M-O bonds, and (b) ADI for M-O-M bonds as a function of ratios of ionic radius of monovalent to trivalent cations,  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$ . The red and blue symbols denote M-O(1)-M and M-O(2)-M, respectively. Open and closed symbols denote reported values and the data from the present study, respectively. The solid lines are guides to eyes.

値によらずほぼ一定の、かつ、小さな値となっている。Figure 2-7 に掲載した  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の酸化物の M(III)イオン、Ga<sup>3+</sup>および Al<sup>3+</sup>イオンは、Cu<sup>+</sup>や Ag<sup>+</sup>イオンに比べ価数が大きく、電子配置は希ガスと同じ閉殻電子配置である。このため、GaO<sub>4</sub> や AlO<sub>4</sub> 四面体は等方的な正四面体から歪みにくい。従って、M(I)O<sub>4</sub> 四面体と M(III)O<sub>4</sub> 四面体のサイズの違いに起因するウルツ鉱型構造からの歪は、最外殻に d<sup>10</sup> 電子を有し、Ga<sup>3+</sup>や Al<sup>3+</sup>イオンに比べ柔らかい Cu<sup>+</sup>あるいは Ag<sup>+</sup>イオン、すなわち M(I)イオンがすべて引き受けることになる。結果として、Figure 2-7 でも明確なように、ADI は O-M(I)-O のそれが O-M(III)-O のそれより大幅に大きくなっている。 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の O-Ag-O の ADI は約 9° であり  $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> のそれと同程度である。これに対し、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> のそれは 6° 程度で、 $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> (約 3°) のそれよりは大きいものの、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> に比べると小さい。

これまでにも O-M-O 四面体の ADI は議論されているが[7]、M-O-M 四面体の歪は議論されてこなかった。Figure 2-7(b) に M-O-M 結合角に対する ADI を  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$  の関数として示す。OM<sub>4</sub> 四面体については、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 構造では酸素が O(1)、O(2) の 2 種類あるため、図中ではそれらをそれぞれ赤色、青色で区別している。M-O-M 結合の ADI は、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> で O-M(I)-O と同程度の比較的小さな値 (3~6°) であるが、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> で 10° を超える大きな値となっている。サイズが大きく異なる M(I)、M(III) の組み合わせで生じた構造的な歪が酸素の配位多面体に押し付けられていると理解できる。

このように  $\Delta z$ 、O-M-O および M-O-M の ADI は、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は三元系酸化物であるものの二元系のウルツ鉱型構造に非常に近い構造であること、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> はそれとは異なりウルツ鉱型の派生構造としては大きな歪を有する酸化物であることを明確に示している。

## 2-4-2 エネルギーバンド構造に関する結晶構造の視点からの考察

Suzuki らは  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> が直接遷移型半導体であることを[2]、Lambrecht らは  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> が直接遷移型半導体であることをそれぞれ第一原理計算から示している[14]。一方、Ouyang らの第一原理計算によれば、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> は間接遷移型半導体である[5]。これらの 4 つの酸化物半導体はすべて  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造であり、母構造であるウルツ鉱型構造の化合物は直接遷移型半導体であるにも関わらず、物質によって直接遷移型であるか間接遷移型であるかが異なるということは、直観的には不思議に思われる。

前節の議論から、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> は四面体構造の歪が小さく二元系ウルツ鉱型に近い構造であるのに対し、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> は四面体構造の歪が大きく二元系ウルツ鉱型から大きく歪んだ構造であることが明らかとなっている。このような  $\Delta z$ 、ADI で表される四面体構造の歪の大小と、直接遷移型か間接遷移型かは現象論的にはよく一致する。すなわち、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> のように四面体の歪の小さな酸化物は直接遷移型半導体となり、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> のように四面体歪の大きな酸化物は間接遷移型半導体となる、と見ることができる。このような現象論的理解が妥当であることは以下のように説明するこ

とができる。ダイヤモンド構造関連の四面体構造を有する半導体の電子構造は、 $sp^3$  混成軌道で議論される。理想的な  $sp^3$  混成軌道では 4 つの完全に空間的に対称な等価な結合によつて隣り合った 4 つの原子と結合が形成される。実際 GaAs や ZnSe のような閃亜鉛鉱型構造の二元系化合物半導体では、結合角は完全に正四面体角 109.5° に一致する。CuInSe<sub>2</sub> や AgGaS<sub>2</sub> などのカルコパイライト型構造の三元系化合物半導体では、結合角はわずかに正四面体角から歪んでいるが、そのずれはごくわずかであり、陽イオンと陰イオンはともに対称性の高いサイトを占有している[15,16]。従って、カルコパイライト型構造の三元系化合物半導体の化学結合もほぼ  $sp^3$  混成軌道で構成されていると考えてよい。また、GaN や ZnO のような六方晶ウルツ鉱型構造の二元系化合物半導体では、その結合角は 108~110° であり正四面体角に非常に近く[17,18]、これらの結合もおおよそ  $sp^3$  混成軌道からなると考えてよい。これらとは対照的にウルツ鉱型構造の超構造である  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型三元系化合物半導体の構造では、それらの構成原子はウルツ鉱型構造やカルコパイライト型構造に比べて対称性の低いサイトを占有している。そのため MO<sub>4</sub> あるいは OM<sub>4</sub> 四面体の正四面体からの歪は Figure 2-6, 2-7 に示されるように 2 種の陽イオンの大きさの比  $r_{M(I)}/r_{M(III)}$  に依存して広い範囲で変わる。MO<sub>4</sub> および OM<sub>4</sub> 四面体の歪の小さい  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の化合物では、その化学結合は概ね  $sp^3$  混成軌道から形成されていると考えてよいが、四面体の歪が大きい化合物に対してても  $sp^3$  混成軌道から成ると考えるのには無理がある。加えて、Cu<sup>+</sup> や Ag<sup>+</sup> イオンを含む化合物では、CuO<sub>4</sub> や AgO<sub>4</sub> 配位多面体の形は d 軌道の分裂様式に大きく影響するはずである。すなわち  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> では価電子帯の上部における Cu 3d や Ag 4d 軌道の寄与は大きいので、CuO<sub>4</sub> や AgO<sub>4</sub> 四面体の形によって価電子帯の電子構造は劇的に変調されるに違いない。従って、三元系ウルツ鉱型  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の酸化物半導体が直接遷移型か間接遷移型かであることを、 $\Delta z$  や ADI で表現される MO<sub>4</sub> や OM<sub>4</sub> 四面体が正四面体からどの程度歪んでいるかによって決まるという前述の現象論的理説は、十分合理的といえよう。

## 2-5 結言

本研究では、放射光を X 線源とした粉末 XRD の Rietveld 解析によって、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の結晶構造解析を行った。得られた構造データをもとに、これらの酸化物半導体の構造の特徴を他の  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の三元系酸化物半導体やウルツ鉱型構造の二元系酸化物半導体のそれとともに議論した。得られた結論を以下にまとめるとする。

- (1)  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> では、Cu<sup>+</sup> イオンと Ga<sup>3+</sup> イオンの大きさが近いため、正四面体の歪で表されるウルツ鉱型構造からの偏倚は非常に小さい。一方、Ag<sup>+</sup> イオンは Ga<sup>3+</sup> に比べて非常に大きなイオンであるため  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> のそれは大きい。
- (2)  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の酸化物半導体が直接遷移型であるか間接遷移型であるかは、MO<sub>4</sub> や OM<sub>4</sub> 四面体が正四面体からどの程度歪んでいるかによって決まる。すなわち、四面体の

歪が小さい化合物は直接遷移型半導体であり、四面体の歪が大きい化合物は間接遷移型半導体となる。

## 参考文献

- [1] T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi and N. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 3378–81 (2014)
- [2] I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, *J. Appl. Phys.* 119, 095701 (2016)
- [3] W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, 510–9 (1961)
- [4] S. Song, D. Kim, H. M. Jang, B. C. Yeo, S. S. Han, C. S. Kim and J. F. Scott, *Chem. Mater.* 29, 7596–603 (2017)
- [5] S. Ouyang and J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7757–63 (2011)
- [6] Y. Maruyama, H. Irie and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 110, 23274–8 (2006)
- [7] J. Li and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 177, 889–94 (2004)
- [8] K. Wang, Z. Kou, H. Ma, Y. Wang, S. Wang, C. Xu, J. Guan and D. He, *Solid State Commun.* 152, 540–4 (2012)
- [9] H. Neumann, W. Hörig, E. Reccius, W. Möller and G. Kühn, *Solid State Commun.* 27, 449–51 (1978)
- [10] S. Ouyang, D. Chen, D. Wang, Z. Li, J. Ye and Z. Zou, *Cryst. Growth Des.* 10, 2921–7 (2010)
- [11] K. A. Vanaja, R. S. Ajimsha, A. S. Asha and M. K. Jayaraj, *Appl. Phys. Lett.* 88, 133–6 (2006)
- [12] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* 130, 15–20 (2007)
- [13] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751–67 (1976)
- [14] S. Limpijumnong, W. Lambrecht, B. Segall and K. Kim, *MRS Proc.* 449, 905 (1996)
- [15] K. S. Knight, *Mater. Res. Bull.* 27, 161–7 (1992)
- [16] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 59, 1625–9 (1973)
- [17] W. Paszkowicz, S. Podsiadło and R. Minikayev, *J. Alloys Compd.* 382, 100–6 (2004)
- [18] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25, 1233–6 (1969)



## 第3章 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> および $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の熱安定性

### 3-1 緒言

CuGaO<sub>2</sub> や AgGaO<sub>2</sub> 組成の化合物における安定相はデラフォサイト型構造の  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\alpha$ -AgGaO<sub>2</sub> であり、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> はいずれも準安定相である。これらのナローギャップ酸化物半導体は、薄膜太陽電池や LED などへの応用が期待されている。例えば結晶 Si 太陽電池では最高 70°C程度まで[1]、GaN 系青色 LED では 200°C程度まで[2]作動時には温度が上昇するといわれている。従って、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> を用いて太陽電池や LED を作製する場合、これら準安定相の酸化物は動作温度で安定相へと相変化することが心配される。準安定相から安定相への相変化は速度論に支配され、必ずしも短時間で完了するとは限らない。例えば、炭素の室温大気圧下での安定相はグラファイトでありダイヤモンドは準安定相であるが、ダイヤモンドからグラファイトへの相変化は室温付近ではきわめて遅く[3]、ダイヤモンドは実際上安定な相として宝石のみならず研磨剤として実用に供されている。また、ワイドギャップ半導体としての応用も研究されている[4-6]。このように準安定相であるからといって直ちに実用材料としては適さないということではなく、使用環境で実際上安定であれば、準安定相であることは必ずしもデメリットとはならない。

本研究では、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の安定性を温度の関数として評価し、これら準安定相が実用素子に適用可能であるかを検討した。

### 3-2 実験方法

#### 3-2-1 TG-DTA および DSC による熱安定性の評価

試料の熱安定性を示差熱・熱重量分析装置 (TG/DTA 6300 ; セイコーインスツルメンツ) を使用して評価した。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> 各試料を約 20mg 秤量し、酸素中またはアルゴン中で、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> では室温から 700°C、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> では室温から 800°C の温度範囲で測定した。昇温速度は 5°Cmin<sup>-1</sup> とした。測定後の試料について X 線回折 (XRD) (リガク ; RINT2550HL) により相を同定した。測定条件は、X 線源 Cu K $\alpha$ 、加速電圧 40 kV、電流 375 mA、走査範囲 (2 $\theta$ ) : 10.000 ° ~ 90.000 °、ステップ幅 : 0.020 °、計数時間 : 0.2 sec、発散スリット : 1 °、発散縦制限スリット : 10 mm、散乱スリット : 1 °、受光スリット : 0.30 mm とした。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> ではアルゴン雰囲気下で  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> への相変化が観察されたので、示差走査熱量測定 (DSC ; X-DSC 7000 ; セイコーインスツルメンツ) により相変化の熱量を測定した。

### 3-2-2 高温 X 線回折

$\beta\text{-CuGaO}_2$  については相変化挙動の詳細を観察するため高温 X 線回折 (RINT2500; リガク) を測定した。測定は空気中と窒素中とで行い、 $\text{Cu K}\alpha$  線を X 線源として  $20.000^\circ\sim60.000^\circ$  の走査範囲 ( $2\theta$ ) を、室温から  $631^\circ\text{C}$  の範囲で昇温しながら測定した。

## 3-3 結果と考察

### 3-3-1 $\beta\text{-CuGaO}_2$ の熱安定性

Figure 3-1(a)に  $\beta\text{-CuGaO}_2$  を出発試料に用いた Ar 雰囲気での TG-DTA 曲線を示す。 $300^\circ\text{C}$  から始まるわずかな重量増加は見られるものの、 $450^\circ\text{C}$  を超えるまで発熱・吸熱ピークは観察されなかった。 $450^\circ\text{C}$  を超えると  $495^\circ\text{C}$  にピークを持つシャープな発熱ピークが明瞭に現れた。Figure 3-2 に TG-DTA 分析前後の試料の XRD パターンを示す。Ar 雰囲気で  $700^\circ\text{C}$  まで加熱された TG-DTA 分析後の試料の XRD パターン (Figure 3-2(b)) は、回折線はブロードではあるもののデラフォサイト型  $\alpha\text{-CuGaO}_2$  のそれと完全に一致した。従って、 $495^\circ\text{C}$  の発熱ピークはウルツ鉱型構造の派生構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の  $\beta\text{-CuGaO}_2$  からデラフォサイト型構造の  $\alpha\text{-CuGaO}_2$  への相転移に帰属される。このような相転移は後で述べる  $\beta\text{-AgGaO}_2$  のそれとは大きく異なる ( $\beta\text{-AgGaO}_2$  から  $\alpha\text{-AgGaO}_2$  への相転移には水の介在が必要である)。 $300^\circ\text{C}$  から始まる非常に緩やかな重量増加は、装置内に流す Ar ガスの流量を  $100\text{mLmin}^{-1}$  にした場合と  $200\text{mLmin}^{-1}$  にした場合で比較すると、 $100\text{mLmin}^{-1}$  の場合の方が大きくなった。酸素分圧が高い雰囲気下の方が重量増加量が大きくなることから、この増加分は雰囲気中の残留酸素による  $\text{Cu}^{+}$  から  $\text{Cu}^{2+}$  への酸化に対応するものと推察される。

Figure 3-1(a)で観察された相転移挙動をより詳細に調べるために  $\beta\text{-CuGaO}_2$  を出発として  $\text{N}_2$  中雰囲気で高温 XRD を測定した結果を Figure 3-3(a)に示す。TG-DTA から推察した通り、 $460^\circ\text{C}$ までの XRD パターンは熱膨張によるわずかなピーク位置のシフトを示すが、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  のそれから変化しなかった。一方、 $481^\circ\text{C}$ での XRD パターンは、 $2\theta$  がおよそ  $33^\circ$  と  $34^\circ$  にわずかに  $\beta\text{-CuGaO}_2$  のピークが観察されるものの、その他の回折線は  $\alpha\text{-CuGaO}_2$  のそれと一致した。 $500^\circ\text{C}$ 以上での XRD パターンは  $\beta\text{-CuGaO}_2$  の回折線は完全に消え、 $\alpha\text{-CuGaO}_2$  の単相となった。すなわち、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の  $\beta\text{-CuGaO}_2$  は不活性雰囲気の  $460^\circ\text{C}$  以上でデラフォサイト型構造の  $\alpha\text{-CuGaO}_2$  へと相転移するとともに、さらに室温へと温度を下げても  $\alpha\text{-CuGaO}_2$  から  $\beta\text{-CuGaO}_2$  への相転移は生じなかつたので、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  は準安定相であることが明らかとなった。

Figure 3-4 にデラフォサイト型構造の  $\alpha\text{-CuGaO}_2$  と  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の  $\beta\text{-CuGaO}_2$  の結晶構造を模式的に示す。ウルツ鉱型構造の派生構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の  $\beta\text{-CuGaO}_2$  では Cu および Ga 原子は正四面体構造の 4 配位サイトを交互に占有しているのに対し、デラフォサ

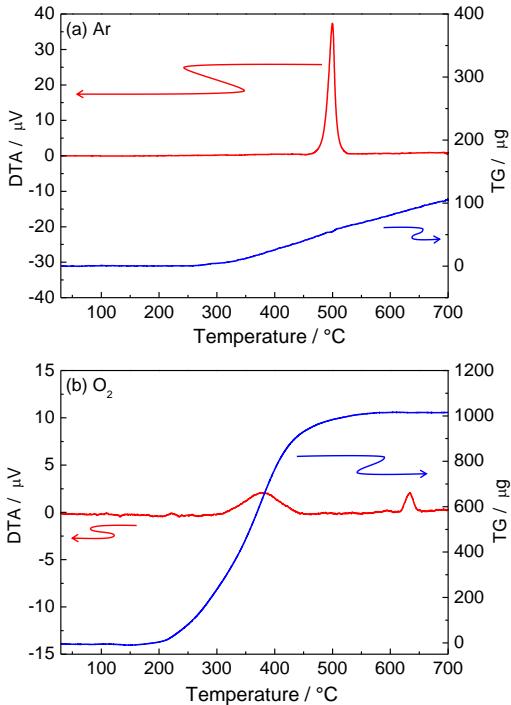


Figure 3-1. TG-DTA curves of  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> under (a) Ar and (b) O<sub>2</sub> atmospheres.

イト型構造の  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> 型構造では Cu 原子は直線 2 配位サイトを、Ga 原子は正八面体 6 配位サイトを占有した Cu<sub>2</sub>O と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の層状構造となっている。 $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> とでは Cu と Ga の配位状態だけでなく配列様式も全く違っているので、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> から  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> への相変化は Cu、Ga および O 原子の再配列を必要とする reconstructive な相変化といえる。Figure 3-5 に  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> から  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> への相変化を DSC で調べた結果を示す。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> から  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> への相変化熱は  $-31.97 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。

Figure 3-1(b) に  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> を出発試料とした O<sub>2</sub> 雰囲気での TG-DTA 曲線を示す。200°C以上で大きな重量増加が始まり、350°C付近をピークとするブロードな発熱ピークが観察された。観察された重量増加は  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 中の Cu<sup>+</sup>が完全に酸化され Cu<sup>2+</sup>になった際に吸収される酸素の重量と完全に一致した。Figure 3-2(c) に TG-DTA 分析後の試料の XRD パターンを示す。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は完全に消失し、スピネル型構造の CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と CuO へと相変化していた。Figure 3-3(b) に示した大気中での高温 XRD からも  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は大気中では 300°C 程度まで安定で、300°Cより高温では CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と CuO が生成することが明らかである。

これらの結果から  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は準安定な相であるが、300°C以下では実際上安定であるため、300°C以下で動作する素子には応用が可能であると結論した。

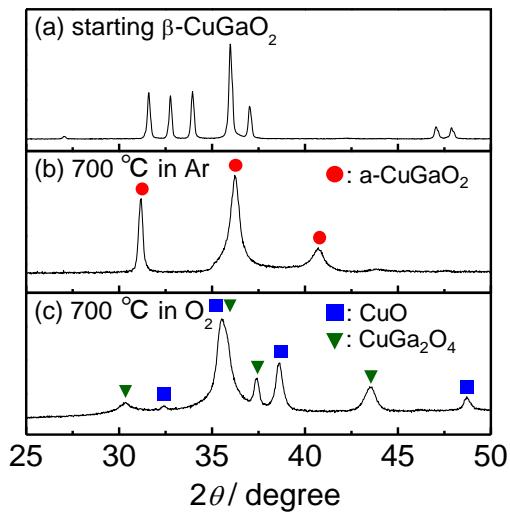


Figure 3-2. Powder X-ray diffraction profiles of the samples before TG-DTA analysis (a) and after TG-DTA up to 700 °C under (b) Ar and (c) O<sub>2</sub> atmospheres.

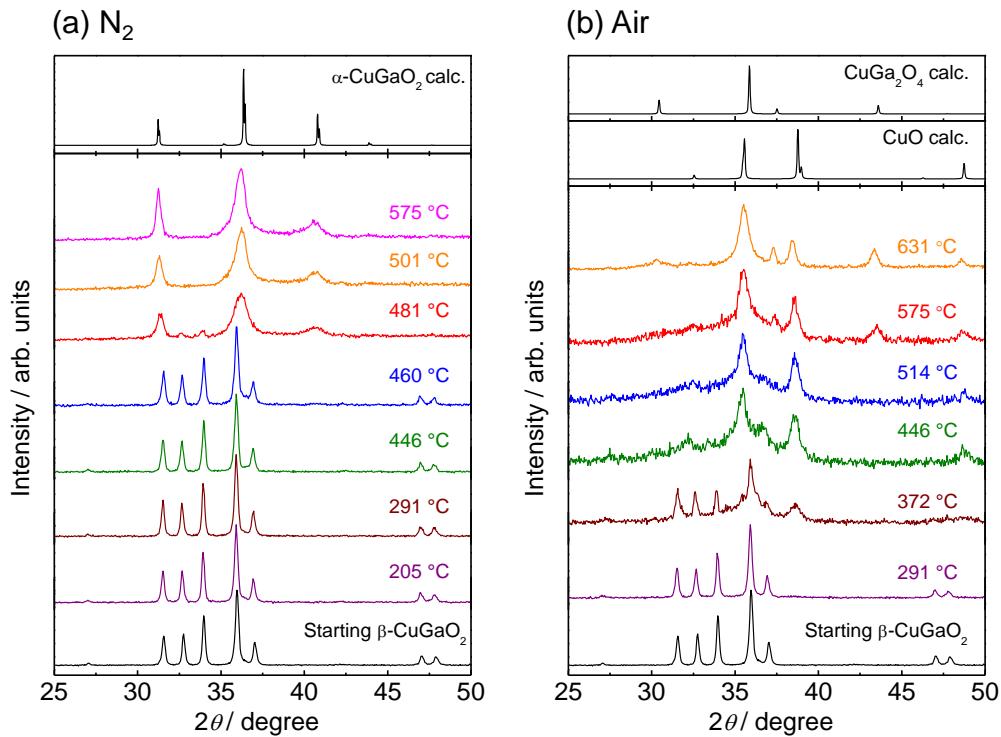


Figure 3-3. High-temperature XRD profiles of  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> under (a) N<sub>2</sub> and (b) air.

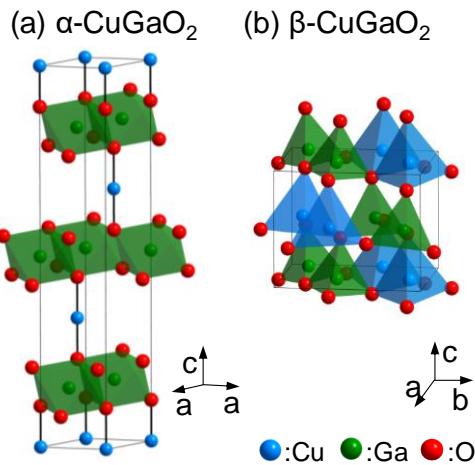


Figure 3-4. Schematic illustrations of the crystal structures of (a) delafossite-type  $\alpha\text{-CuGaO}_2$  and (b) wurtzite-type  $\beta\text{-CuGaO}_2$ .

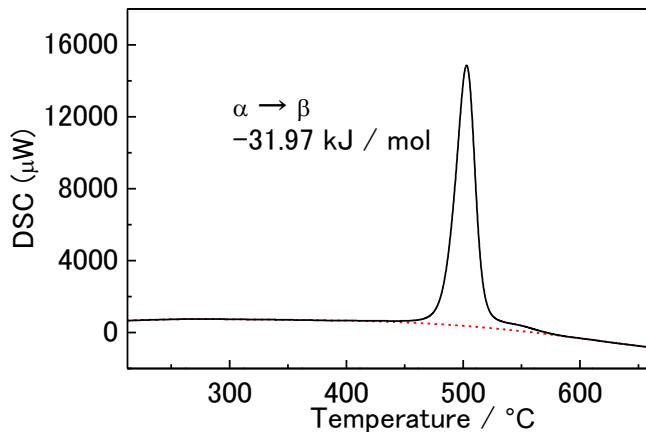


Figure 3-5. DSC curve of  $\beta\text{-CuGaO}_2$  under an Ar atmosphere. The evolution of heat is accompanied by the phase transformation from  $\beta\text{-CuGaO}_2$  to  $\alpha\text{-CuGaO}_2$ .

### 3-3-2 $\beta\text{-AgGaO}_2$ の熱安定性

Figure 3-6(a)に  $\beta\text{-AgGaO}_2$  を出発試料として Ar 霧囲気で行った TG-DTA 曲線を示す。Ar 霧囲気では (Figure 3-6(a)) 590°Cまで重量変化、発熱吸熱ピークのいずれも観測されず、590°C以上で急激な重量減少とともに 650°C付近を中心とするブロードな吸熱ピークが観察された。Figure 3-7(b)に示した 500°Cまで昇温後冷却した試料の XRD は  $\beta\text{-AgGaO}_2$  のパターンと完全に一致し、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  が 590°C以下の Ar 霧囲気下では安定であることが明らかとなつた。800°Cまで昇温後室温へと冷却した試料の XRD パターン Figure 3-7(c)から 590°C以上の重量減少と 650°C付近の吸熱ピークは、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  の金属 Ag と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  との分解に対応

することが明らかとなった。すなわち  $\beta\text{-CuGaO}_2$  の場合とは異なり、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  からデラフオサイト型構造の  $\alpha\text{-AgGaO}_2$  への相転移は生じなかった。詳細な理由は明らかではないが、 $\alpha\text{-AgGaO}_2$  への相変化には Ouyang らや Vanaja らが報告するように水の共存が必要なようである[2,7]。

Figure 3-6(b)に  $\beta\text{-AgGaO}_2$  を出発試料として  $O_2$  雰囲気で行った TG-DTA 曲線を示す。 $O_2$  雰囲気では 700°C付近から急激に重量減少が始まり、740°C付近を中心とする吸熱ピークが観察された。重量減少の開始温度と吸熱ピークの温度は Ar 雰囲気に比べ 100°C程度高温にシフトしたが、全体的には比較的類似した状況であった。 $O_2$  中では、Ar 雰囲気の場合と同様に 500°Cまで昇温した後に室温へと冷却した試料 (Figure 3-7(d)) は出発試料と同じ  $\beta\text{-AgGaO}_2$  のままであり、800°Cまで昇温後に冷却した試料 (Figure 3-7(e)) は金属 Ag と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に相変化していた。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  から金属 Ag と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  への相変化温度が、Ar 中に比べ酸素中では 100°C程度高いのは、Ar 中よりも高い酸素分圧のために  $\text{Ag}^+$  の還元が抑制されたためであろう。

これらの結果から、ウルツ鉱型構造の派生構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の  $\beta\text{-AgGaO}_2$  は酸素中でも 700°C付近までは実際上安定であり、それ以上の温度では金属 Ag と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に分解することが明らかとなった。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  を各種の素子へと展開する上で、製造時や使用時の温度の上限は十分高く、応用していくにあたって支障がないと考えて良さそうである。

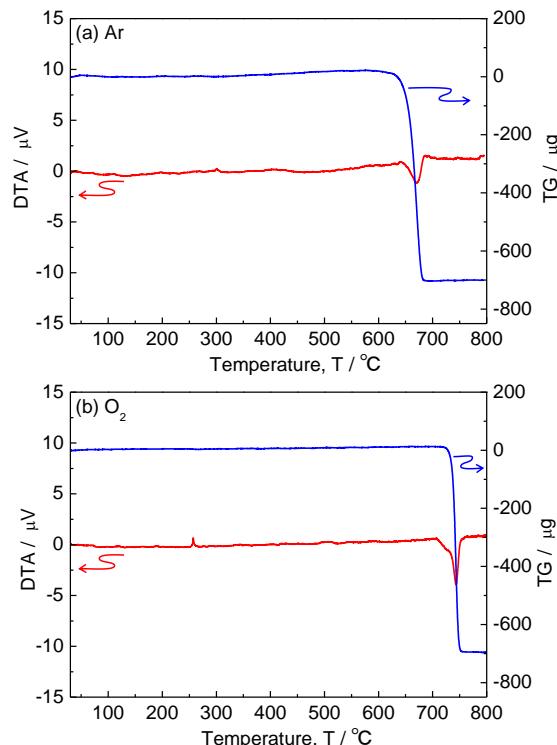


Figure 3-6. TG–DTA curves of  $\beta\text{-AgGaO}_2$  under (a) Ar and (b)  $O_2$  atmospheres. The mass of the starting  $\beta\text{-AgGaO}_2$  was 20 mg in both measurements.

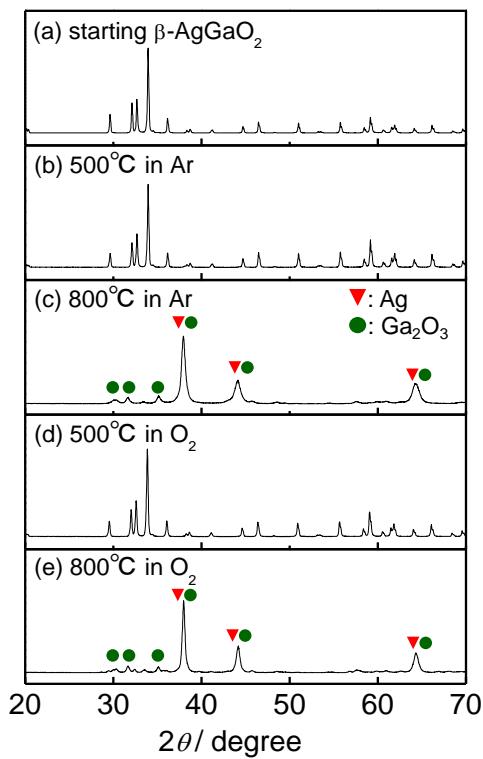


Figure 3-7. Powder X-ray diffraction profiles of the samples before and after TG–DTA analysis. (a) Initial  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>, (b) heated to 500°C in Ar, (c) heated to 800°C in Ar, (d) heated to 500°C in O<sub>2</sub>, and (e) heated to 800°C in O<sub>2</sub>.

### 3-4 結言

本研究ではウルツ鉱型の派生構造である  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>型構造を有する三元系ウルツ鉱型酸化物半導体  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の熱的安定性を DG-DTA 分析、DSC 分析、高温粉末 X 線回折によって研究した。本研究で得られた結論は以下のとおりである。

- (1) CuGaO<sub>2</sub>組成における安定相はデラフォサイト型構造の  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> であり、三元系ウルツ鉱型構造の  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は準安定相である。
- (2) O<sub>2</sub> 霧囲気中で  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は 300°C 以下において実際上安定である。O<sub>2</sub> 霧囲気の 300°C 以上では、Cu<sup>+</sup> の Cu<sup>2+</sup>への酸化が進行し、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と CuO へと分解する。
- (3) Ar 霧囲気のような酸素分圧の比較的低い霧囲気では、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は 460°C 以下において実際上安定である。それ以上の温度では安定相である  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> へと相変化する。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 相から  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> 相への相変化熱は -31.97 kJmol<sup>-1</sup> である。
- (4) AgGaO<sub>2</sub>組成における安定相はデラフォサイト型構造の  $\alpha$ -AgGaO<sub>2</sub> であり、三元系ウルツ鉱型構造の  $\alpha$ -AgGaO<sub>2</sub> は準安定相である。
- (5)  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> は高温では Ag<sup>+</sup> の還元を伴いながら金属 Ag と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> へ分解し、 $\alpha$ -AgGaO<sub>2</sub> への相変化は本研究で行ったようなドライな霧囲気では生じない。

(6)  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の還元・分解温度は雰囲気中の酸素分圧に依存し、Ar 雰囲気では約 600°C、酸素雰囲気では約 700°Cである。

以上のように  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> はいずれも準安定相でありながら、それぞれ約 300°C、約 600°Cまでは実際上安定な相である。従って、これらの酸化物半導体は室温近傍で動作する薄膜太陽電池や LED 素子の材料として使用することが可能である。今後の応用研究に期待がもたれる。

## 参考文献

- [1] P. Singh and N. M. Ravindra, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 101, 36–45 (2012)
- [2] S. Ouyang, D. Chen, D. Wang, Z. Li, J. Ye and Z. Zou, *Cryst. Growth Des.* 10, 2921–7 (2010)
- [3] J. Bernstein, *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.* 87–109 (2008)
- [4] J. Y. Tsao, S. Chowdhury, M. A. Hollis, D. Jena, N. M. Johnson, K. A. Jones, R. J. Kaplar, S. Rajan, C. G. Van de Walle, E. Bellotti, C. L. Chua, R. Collazo, M. E. Coltrin, J. A. Cooper, K. R. Evans, S. Graham, T. A. Grotjohn, E. R. Heller, M. Higashiwaki, M. S. Islam, P. W. Juodawlkis, M. A. Khan, A. D. Koehler, J. H. Leach, U. K. Mishra, R. J. Nemanich, R. C. N. Pilawa-Podgurski, J. B. Shealy, Z. Sitar, M. J. Tadjer, A. F. Witulski, M. Wraback and J. A. Simmons, *Adv. Electron. Mater.* 4, (2018)
- [5] M. Kim, J. H. Seo, U. Singisetty and Z. Ma, *J. Mater. Chem. C* 5, 8338–54 (2017)
- [6] R. Kalish, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40, 6467–78 (2007)
- [7] K. A. Vanaja, R. S. Ajimsha, A. S. Asha and M. K. Jayaraj, *Appl. Phys. Lett.* 88, 133–6 (2006)

## 第4章 CuAlO<sub>2</sub>との混晶化による β-CuGaO<sub>2</sub>のバンドギャップエンジニアリング

### 4-1 緒言

SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などに代表される酸化物は、エネルギー-bandギャップが3eV以上のワイドbandギャップ半導体であるものが多く、透明電極や透明TFTなどとして既に実用化されている[1,2]。これらの用途は、酸化物半導体の可視光に対する透明性を利用したものであり、言ってみれば光に対してはpassiveな用途といえる。発光素子や光電極といった光に対してactiveな用途に用いられる半導体は、直接遷移型の半導体が圧倒的に優位であり、ダイヤモンド関連構造の酸化物半導体ではZnOがこれに該当する[3]。ZnOのエネルギー-bandギャップは3.37 eVであり近紫外光のエネルギーに対応するので、ZnOは近紫外光のLEDやレーザ材料として研究されている[4]。薄膜太陽電池に使用されるCdTeや赤色LEDに使用される(Al,Ga)Asを代替する半導体材料として、有害元素を含まず、資源豊富な元素からなる酸化物半導体に期待が寄せられ、ZnOのバンドエンジニアリングによるナローバンドギャップ化が研究されている。ZnOのナローバンドギャップ化は岩塩型CdOとの混晶化[5]やβ-AgGaO<sub>2</sub>との混晶化[6]により試みられているが、いずれの混晶も最小のエネルギー-bandギャップは2.5eV程度であり、赤色(~2.0 eV)や近赤外光のエネルギーには届いていない。一方、2014年に発見されたβ-CuGaO<sub>2</sub>はエネルギー-bandギャップが1.47 eVの直接遷移型半導体であり[7-9]、CdTeやCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>などのカルコゲナイト半導体やGaAsなどの砒化物半導体と、変換効率を競えるポテンシャルを有する太陽電池用半導体として期待され、すでに薄膜化の研究も進められている[10,11]。さらにβ-CuGaO<sub>2</sub>のバンドエンジニアリングによりワイドbandギャップ化ができれば、赤色をはじめ可視光LEDへとその応用範囲が広がり、真に安全で環境にやさしいLEDやレーザ材料を提供できる。

β-CuGaO<sub>2</sub>と同様にβ-NaFeO<sub>2</sub>型構造を有する準安定なβ-AgGaO<sub>2</sub>では、同形のβ-AgAlO<sub>2</sub>との混晶化によるバンドエンジニアリングがYeらにより報告されている[12]。β-AgGaO<sub>2</sub>とβ-AgAlO<sub>2</sub>とは全率固溶し、エネルギー-bandギャップは2.2~3.0 eVの範囲で制御できる。しかしながら、β-AgGaO<sub>2</sub>とβ-AgAlO<sub>2</sub>はいずれも間接遷移型半導体であるため、発光素子には適さない材料である。本研究では、β-AgGaO<sub>2</sub>とβ-AgAlO<sub>2</sub>の混晶化の手法に倣って[12]、β-NaFeO<sub>2</sub>型構造のβ-Na(Ga,Al)O<sub>2</sub>中のNa<sup>+</sup>イオンをCu<sup>+</sup>イオンに交換することで、β-Cu(Ga,Al)O<sub>2</sub>を合成しβ-CuGaO<sub>2</sub>のエネルギー-bandギャップを広げることを試みた。CuAlO<sub>2</sub>組成では、陽イオンを中心とした四面体が一部稜連結したγ-LiAlO<sub>2</sub>型構造のγ-CuAlO<sub>2</sub>の存在が報告されているが、β-CuGaO<sub>2</sub>と同形のβ-CuAlO<sub>2</sub>は未だ報告されていない。

以上のことから本研究では、Cu(Ga,Al)O<sub>2</sub>系におけるβ-Cu(Ga,Al)O<sub>2</sub>の生成範囲、Al量の増加に伴い生じる結晶構造の変化を詳細に検討した。生成相が直接遷移型半導体、間接遷移型半導体のいずれであるかは、応用範囲を決定する重要な性質であるので、第3章で述べた結晶構造の特徴、すなわち、理想的ウルツ鉱型構造からのずれを指標としてそれを議論

するとともに、第一原理計算により  $\beta\text{-CuAlO}_2$  および  $\gamma\text{-CuAlO}_2$  のエネルギー・バンド構造を議論した。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 実験に使用した試薬

本研究においては、以下の市販の試薬を使用した。  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.8%、和光純薬工業)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.99%、高純度化学)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99.99%、高純度化学)、 $\text{CuCl}$  (99.9%、和光純薬工業)。

### 4-2-2 $\text{Cu}(\text{Ga,Al})\text{O}_2$ の合成

#### 4-2-2-1 前駆体 $\beta\text{-Na}(\text{Cu,Al})\text{O}_2$ の準備

$\beta\text{-CuGaO}_2$  の合成方法に倣って、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  構造を有する  $\beta\text{-Na}(\text{Ga,Al})\text{O}_2$  を前駆体とし、その  $\text{Na}^+$ イオンを  $\text{Cu}^+$ イオンへとイオン交換する方法により  $\beta\text{-Cu}(\text{Ga,Al})\text{O}_2$  得た。

前駆体  $\beta\text{-Na}(\text{Ga,Al})\text{O}_2$  は以下の手順で固相反応法により準備した。高温での反応中に Na 成分は  $\text{Na}_2\text{O}$  として揮発するので、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の混合比は、わずかに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が過剰になるモル比 ( $X_{\text{Na}}:X_{\text{Ga}}:X_{\text{Al}}=1.06:1-x:x$ ) とし、合計 10 g となるよう秤量した。秤量後の原料をナイロンポットに φ5 mm のジルコニアボールを約 50 g とともに装填し、15 mL のエタノールを混合媒体とし、遊星ボールミルにて回転数 250 rpm で 1 時間湿式混合した。混合後のポットの内容物をテフロンシートを敷いたステンレスバットに移し、100 °C に熱したホットプレートで 30 分間乾燥した。混合後の粉末をハンドプレス機を使用し 100 MPa で 1 分間加圧し、φ17.2 mm のペレット状に成形した。成形後のペレットの表面を #800 のエメリー紙で研磨した。

成形体ペレットを白金箔を敷いたアルミナポートに載せ、管状炉にて 300 °Ch<sup>-1</sup> の昇温速度で 900 °C に昇温し 12 時間保持した。200 °C まで炉冷した後、シリカゲルの入ったデシケータで室温まで放冷した。煅焼後の試料を YTZ 乳鉢にて粉碎し、煅焼時と同様の方法でペレット状にし、白金箔を敷いたアルミナポートに載せ、管状炉にて 300 °Ch<sup>-1</sup> の昇温速度で 1100 °C に昇温し 12 時間保持した。本焼後、200 °C になるまで炉冷し、シリカゲルの入ったデシケータ内で室温まで放冷した。

本焼後の粉末を煅焼時と同様の方法でペレット状にし、白金箔を敷いたアルミナポートに載せ、管状炉にて 350 °C で 72 時間アニールした。アニール後、200 °C になるまで炉冷し、シリカゲルの入ったデシケータ内で室温まで放冷した。

各処理後の試料を X 線回折 (XRD) (リガク ; RINT2550HL) により同定した。測定条件

は、X線源 Cu K $\alpha$ 、加速電圧 40 kV、電流 375 mA、走査範囲：10.000 °～ 90.000 °、ステップ幅：0.020 °、計数時間：0.2 sec、発散スリット：1 °、発散縦制限スリット：10 mm、散乱スリット：1 °、受光スリット：0.30 mmとした。

#### 4-2-2-2 $\beta$ -Na(Cu,Al)O<sub>2</sub>中の Na<sup>+</sup>イオンの Cu<sup>+</sup>へのイオン交換

使用する CuCl は空気中で酸化して CuCl<sub>2</sub>となるため、窒素を充填したグローブボックス内で秤量および混合を行った。 $\beta$ -Na(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>と CuCl をモル比で 1:1 で秤量し、YTZ 乳鉢で 5 分間乾式混合した。ハンドプレス機を使用して 100 MPa で 1 分間加圧し、φ17.2 mm のペレット状に成形した。成形体ペレットの表面を#800 のエメリーペーパーで研磨した。ペレットをアルミナポートに載せ、1 Pa 程度の真空とした管状炉にて 250 °C に 1 時間で昇温、48 時間保持したのち室温まで炉冷した。イオン交換後のペレット表面を#800 のエメリーペーパーで研磨により除去し、YTZ 乳鉢で粉砕した。試料中の未反応 CuCl、副生成物の NaCl は 60 °C のアセトニトリルで 20 分間振盪機を用いて洗浄除去した。その後超純水を使用して 3 回洗浄し、室温で真空乾燥した。

乾燥後の試料を 4-2-2-1 に記載の XRD により同定し、格子定数はプログラム Cellcalc を使用して決定した。さらに誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) (島津製作所; ICPS-8100) により組成を決定した。標準溶液には硝酸銅溶液 1000 mgL<sup>-1</sup> (MERCK)、塩化ガリウム溶液 1000 mgL<sup>-1</sup> (キシダ化学)、硝酸アルミニウム溶液 1000 mgL<sup>-1</sup> (MERCK) を用い、検量線を作成した。組成分析に使用する溶液は、Cu の濃度が約 150 ppm となるように試料を量りとり、1 molL<sup>-1</sup> の硝酸を 5 mL 加えたテフロン容器内で 200 °C で 5 時間加熱溶解したのち、超純水を加えて全量を 100 mL とした。

#### 4-2-3 作製した試料のキャラクタリゼーション

##### 4-2-3-1 近赤外～紫外拡散反射スペクトル

拡散反射スペクトルの測定に U-4000 自動分光光度計 (日立) を使用した。白色標準には MgO を使用した。測定波長範囲 240～2600 nm、PbS 感度 2、サンプリング間隔 1.00 nm、検出器切替波長 850 nm、光源切替波長 340 nm とし、スキャンスピードは 240～850 nm では 300 nm/min、850～2600 nm では 750 nm/min、スリット幅は 240～850 nm では 5.00 nm、850～2600 nm では 5.00～36.00 nm の自動制御とした。

##### 4-2-3-2 XPS スペクトル

XPS スペクトル測定には PHI Quantera SXM (ULVAC-PHI) を使用した。インジウム箔上に試料粉末を分散し、エタノールの蒸発を利用して固定化した。測定は、X線源 Al K $\alpha$  (1486.6 eV)、出力 24.90 W、ビーム径 100.0  $\mu$ m の条件で行った。

#### 4-2-3-3 リートベルト法による結晶構造解析

リートベルト解析に用いた XRD の強度データは、汎用のラボ用 XRD 装置（リガク； RINT2550HL）により取得した。X 線源は Cu K $\alpha$  線、加速電圧 40 kV、電流 375 mA とし、 $2\theta$  範囲を  $15.000^\circ \sim 140.000^\circ$ 、ステップ幅  $0.020^\circ$ 、計数時間 5.0 sec/点、発散スリット  $1^\circ$ 、発散縦制限スリット 10 mm、散乱スリット  $1^\circ$ 、モノクロメータの受光スリット 0.15 mm として測定した。リートベルト解析には RIETAN-FP を使用した[13]。原子座標等の初期値は、 $x=0.2, 0.4, 0.5, 0.6$  の解析においては 2 章で決定した  $\beta\text{-CuGaO}_2$  の値を[14]、 $x=1$  の解析においては  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  のもの[15]を用いた。プロファイル関数には pseudo-Voigt 関数を使用し、バックグラウンド強度は RIETAN-FP に搭載されている標準的なバックグラウンド関数を使用して補正した。格子定数、原子座標、等方的温度因子をプロファイル関数およびバックグラウンド関数のパラメータとともに最適化した。最適化の指標には以下の信頼度因子により評価した。プロファイル R 因子；  $R_p = \sum |y_{io} - y_{ic}| / \sum y_{io}$ ； 重みつきプロファイル R 因子；  $R_{wp} = [\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i (y_{io})^2]^{1/2}$ 、ブレッジ R 因子；  $R_B = \sum |I_o(h_K) - I(h_K)| / \sum I_o(h_K)$ 、および、一致の度合いを表すパラメータ S；  $S = R_{wp}/R_e$ 。ただし、 $R_e = [(N - P) / \sum w_i (y_{io})^2]^{1/2}$ 、 $y_{io}$  と  $y_{ic}$  はそれぞれ i 番目の回折各における実測および計算回折強度、 $w_i$  は重み因子、 $I_o(h_K)$  は実測された強度データから見積もられる積分強度、 $I(h_K)$  は構造データから計算される積分強度、 $N$  は各回折各で実測された強度データ  $y_{io}$  の数、 $P$  は最適化したパラメータの数である。

#### 4-2-4 CuAlO<sub>2</sub> のバンド計算

結晶構造が異なる  $\beta\text{-CuAlO}_2$ 、 $\gamma\text{-CuAlO}_2$ 、 $\alpha\text{-CuAlO}_2$  の 3 相について第一原理計算によりバンド構造を計算した。第一原理計算の条件は  $\beta\text{-CuGaO}_2$ 、 $\alpha\text{-CuGaO}_2$  での計算[8,9]を参考に決定した。全ての計算は、計算コード CASTEP により行った[16]。汎関数には LDA + U を使用し、U は Cu 3d 軌道に導入した[17]。直線 2 配位の Cu<sup>+</sup>を含む  $\alpha\text{-CuAlO}_2$  については  $U=4$  eV、四面体 4 配位の Cu<sup>+</sup>を含む  $\beta\text{-CuAlO}_2$ 、 $\gamma\text{-CuAlO}_2$  については  $U=6$  eV とした[8,9]。擬ポテンシャルは OPIUM[18]で生成したノルム保存型擬ポテンシャルを使用した[19]。カットオフエネルギーは 880 eV とし、さらに Monkhost-Pack グリッドの大きさは、 $\beta\text{-CuAlO}_2$  は  $5 \times 4 \times 5$ 、 $\gamma\text{-CuAlO}_2$  は  $5 \times 5 \times 4$ 、 $\alpha\text{-CuAlO}_2$  は  $10 \times 10 \times 10$  とした。原子位置は  $\beta\text{-CuAlO}_2$  については  $Pna2_1$ [20]、 $\gamma\text{-CuAlO}_2$  については  $P4_12_12$ [15]、 $\alpha\text{-CuAlO}_2$  については  $R-3m$ [21]で拘束をかけて緩和した。結晶構造を緩和した際の収束条件は、Energy convergence  $5.0 \times 10^{-6}$  eV atom<sup>-1</sup>、Maximum ionic displacement  $5.0 \times 10^{-4}$  Å、Maximum force  $1.0 \times 10^{-2}$  eVÅ<sup>-1</sup>、Maximum stress  $2.0 \times 10^{-2}$  GPa とした。全ての計算において Cu 3d、4s、4p、Al 3s、3p および O 2s、2p 電子を価電子とした。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 $\beta\text{-NaFeO}_2$ 型構造の $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ 混晶の生成と結晶構造の変化

Figure 4-1 に示すように、前駆体の  $\text{Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  はすべて  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造であった。これらをイオン交換した試料の組成を Table 4-1 に示す。いずれの試料もわずかに Cu が欠損した組成であったが、前駆体混晶中の  $\text{Na}^+$  イオンはすべて  $\text{Cu}^+$  へとイオン交換され  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  が得られていた。Figure 4-2 に得られた  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  の XRD パターンを  $\beta\text{-CuGaO}_2$  および  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  型構造の  $\gamma\text{-CuAlO}_2$  のそれとともに示す。イオン交換に供した前駆体  $\text{Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  はすべてウルツ鉱型構造の派生構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型であったが、 $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  では  $x \geq 0.8$  では  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の相ではなく  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  型構造（正方晶、空間群  $P4_12_12$  (No. 92)；Figure 4-3）の相が生成した。 $x=0.7$  では、 $2\theta=33.30^\circ$  に現れる  $\beta\text{-CuGaO}_2$  相の 200 回折線の強度は  $34.38^\circ$  に現れる 002 回折線の強度より大きく、また、 $36.52^\circ$  に観察される 121 回折線の低角度側に  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の相には見られない肩が現れている。これらの観察は、 $\text{Cu}(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_2$  は  $x=0.7$  では  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の単相ではなく、わずかに  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  型構造の相が生成していることを示している。従って、 $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  系ではウルツ鉱型の派生構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の相は  $x \leq 0.7$  の範囲で生成することが明らかとなった。Figure 4-4 に  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  混晶系の格子定数の組成変化を示す。ウルツ鉱型派生構造の  $\beta$  相の領域では

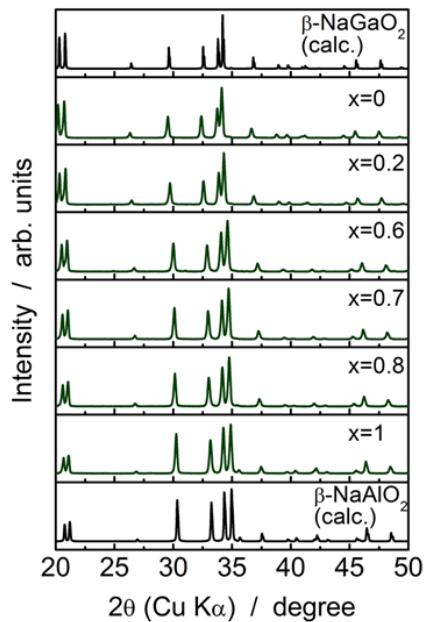


Figure 4-1. Experimentally obtained XRD profiles of precursor  $\text{Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  and calculated profiles of wurtzite  $\beta\text{-NaGaO}_2$  (top panel) and  $\beta\text{-NaAlO}_2$  (bottom panel).

Table 4-1. Compositions of  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  alloys determined by ICP-AES

Composition, $x$	Cu	Ga	Al	Phase
0	0.939	1	—	
0.1	0.966	0.905	0.095	
0.2	0.951	0.803	0.197	
0.3	0.946	0.707	0.293	$\beta\text{-NaFeO}_2$
0.4	0.918	0.605	0.395	
0.5	0.931	0.504	0.496	
0.6	0.944	0.396	0.604	
0.7	0.931	0.297	0.703	mixture of $\beta$ and $\gamma$
0.8	0.938	0.201	0.799	
0.9	0.927	0.099	0.901	$\gamma\text{-NaAlO}_2$
1	0.931	—	1	

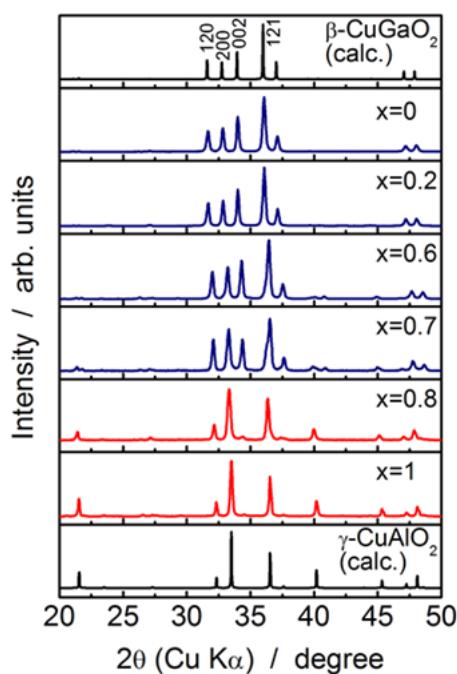


Figure 4-2. XRD profiles of the samples obtained in the present study. (a) Experimentally obtained profiles of precursor  $\text{Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  and calculated profiles of wurtzite  $\beta\text{-NaGaO}_2$  (top panel) and  $\beta\text{-NaAlO}_2$  (bottom panel) and (b) experimentally obtained profiles of ion-exchanged  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  and calculated XRD profiles of wurtzite  $\beta\text{-CuGaO}_2$  (top panel) and  $\gamma\text{-CuAlO}_2$  (bottom panel).

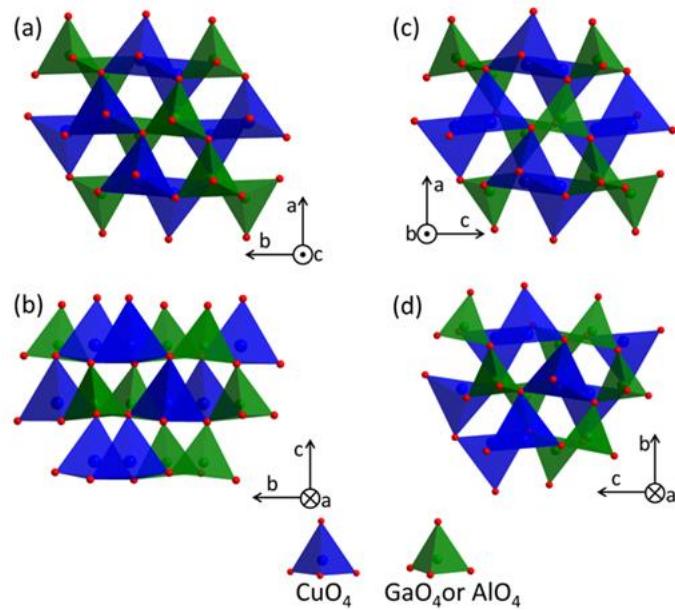


Figure 4-3. Schematic drawing of crystals structures of (a, b)  $\beta\text{-CuGaO}_2$  and (c, d)  $\gamma\text{-CuAlO}_2$ .

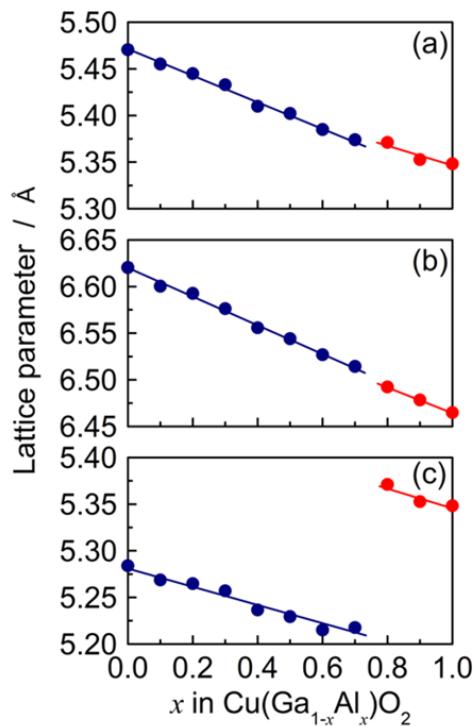


Figure 4-4. Variation of the lattice parameters (a)  $a_0$ , (b)  $b_0$ , and (c)  $c_0$  of  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  alloys. Blue and red dots indicate the  $\beta$ - and  $\gamma$ -phases, respectively.

$a_0$ 、 $b_0$  および  $c_0$  のいずれも Al 濃度の増加に伴って直線的に減少し、Al 濃度に対する格子定数の変化率は  $\beta$  相の単相範囲において一定であった。Al<sup>3+</sup>のイオン半径は 0.39 Å であり Ga<sup>3+</sup> イオンのそれ (0.47 Å[22]) より小さいので、Al 濃度が増加すると格子定数が減少するという傾向は非常に合理的で、同様な変化が  $\beta$ -Ag(Ga,Al)O<sub>2</sub> 混晶系でも報告されている[23]。 $\gamma$  相が生成する領域でも格子定数の変化は同様で、 $a_0$ 、 $b_0$  および  $c_0$  のいずれも Al 濃度の増加に伴って直線的に減少した。

Table 4-2~4-5 に Rietveld 解析で最適化された  $x=0.2, 0.4, 0.5, 0.6$  の  $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> の原子座標と等方性温度因子を示す。Figure 4-5 はこれらの原子座標の Al 濃度依存性を示す ( $x=0$  については 2 章で最適化した  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> のそれをプロットしてある[20])。なお、Ga あるいは Al は特殊等価点にあり、その z 座標は 0 に固定されているので図示していない。O(2) の x 座標だけが  $x>0.4$  の組成範囲で Al 濃度の増加とともに増加しているが、他のすべての原子の ab 面内での位置は Al 濃度によらず  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> のそれとほとんど変わっていない。一方 z 座標は、Al 濃度の増加に伴って Cu と O(2)では  $x>0.4$  で減少し O(1)では増加している。

Table 4-2. Structural parameters of  $\beta$ -Cu(Ga<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub> obtained by Rietveld analysis.

Space group		<i>Pna2</i> <sub>1</sub>				
Lattice parameters (Å)		$a_0 = 5.44010(4)$ , $b_0 = 6.58912(4)$ , $c_0 = 5.25996(3)$				
Atomic parameters	site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	SOF	<i>U</i> (Å <sup>2</sup> )
Cu	4 <i>a</i>	0.4428(1)	0.1291(3)	0.5030(3)	1	0.0231(3)
Ga	4 <i>a</i>	0.0787(1)	0.1238(3)	0	0.8	0.0073(2)
Al	4 <i>a</i>	0.0787(1)	0.1238(3)	0	0.2	0.0073(2)
O(1)	4 <i>a</i>	0.3997(4)	0.1485(8)	0.9029(4)	1	0.0087(5)
O(2)	4 <i>a</i>	0.4408(5)	0.5977(8)	0.8497(3)	1	0.0087(5)

\* $R_p = 1.10\%$ ,  $R_{wp} = 1.55\%$ ,  $R_e = 1.32\%$ ,  $S = 1.17$

Table 4-3. Structural parameters of  $\beta$ -Cu(Ga<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub>)O<sub>2</sub> obtained by Rietveld analysis.

Space group		<i>Pna2</i> <sub>1</sub>				
Lattice parameters (Å)		$a_0 = 5.41513(5)$ , $b_0 = 6.56287(5)$ , $c_0 = 5.24250(3)$				
Atomic parameters	site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	SOF	<i>U</i> (Å <sup>2</sup> )
Cu	4 <i>a</i>	0.4425(1)	0.1292(3)	0.4999(3)	1	0.0238(3)
Ga	4 <i>a</i>	0.0780(1)	0.1251(4)	0	0.6	0.0085(2)
Al	4 <i>a</i>	0.0780(1)	0.1251(4)	0	0.4	0.0085(2)
O(1)	4 <i>a</i>	0.3987(4)	0.1536(7)	0.9043(4)	1	0.0107(6)
O(2)	4 <i>a</i>	0.4434(6)	0.5958(8)	0.8463(3)	1	0.0107(6)

\* $R_p = 1.15\%$ ,  $R_{wp} = 1.66\%$ ,  $R_e = 1.29\%$ ,  $S = 1.29$

Table 4-4. Structural parameters of  $\beta$ -Cu(Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> obtained by Rietveld analysis.

Space group		<i>Pna2</i> <sub>1</sub>				
Lattice parameters (Å)		$a_0 = 5.40381(4)$ , $b_0 = 6.54956(5)$ , $c_0 = 5.23361(4)$				
Atomic parameters	site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	SOF	<i>U</i> (Å <sup>2</sup> )
Cu	4 <i>a</i>	0.4427(1)	0.1283(3)	0.4991(4)	1	0.0272(4)
Ga	4 <i>a</i>	0.0765(1)	0.1229(4)	0	0.5	0.0033(3)
Al	4 <i>a</i>	0.0765(1)	0.1229(4)	0	0.5	0.0033(3)
O(1)	4 <i>a</i>	0.3933(4)	0.1466(8)	0.9097(5)	1	0.0021(7)
O(2)	4 <i>a</i>	0.4525(6)	0.5934(7)	0.8401(4)	1	0.0021(7)

\* $R_p = 1.20\%$ ,  $R_{wp} = 1.20\%$ ,  $R_e = 1.25\%$ ,  $S = 1.56$

Table 4-5. Structural parameters of  $\beta$ -Cu(Ga<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>)O<sub>2</sub> obtained by Rietveld analysis.

Space group		<i>Pna2</i> <sub>1</sub>				
Lattice parameters (Å)		$a_0 = 5.38795(6)$ , $b_0 = 6.53276(9)$ , $c_0 = 5.22257(5)$				
Atomic parameters	site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	SOF	<i>U</i> (Å <sup>2</sup> )
Cu	4 <i>a</i>	0.4454(2)	0.1316(3)	0.4965(5)	1	0.0420(9)
Ga	4 <i>a</i>	0.0771(2)	0.1225(4)	0	0.4	0.0049(5)
Al	4 <i>a</i>	0.0771(2)	0.1225(4)	0	0.6	0.0049(5)
O(1)	4 <i>a</i>	0.4008(5)	0.1422(10)	0.9167(6)	1	0.0063
O(2)	4 <i>a</i>	0.4564(7)	0.5958(8)	0.8250(5)	1	0.0063

\* $R_p = 1.57\%$ ,  $R_{wp} = 2.32\%$ ,  $R_e = 1.27\%$ ,  $S = 1.83$

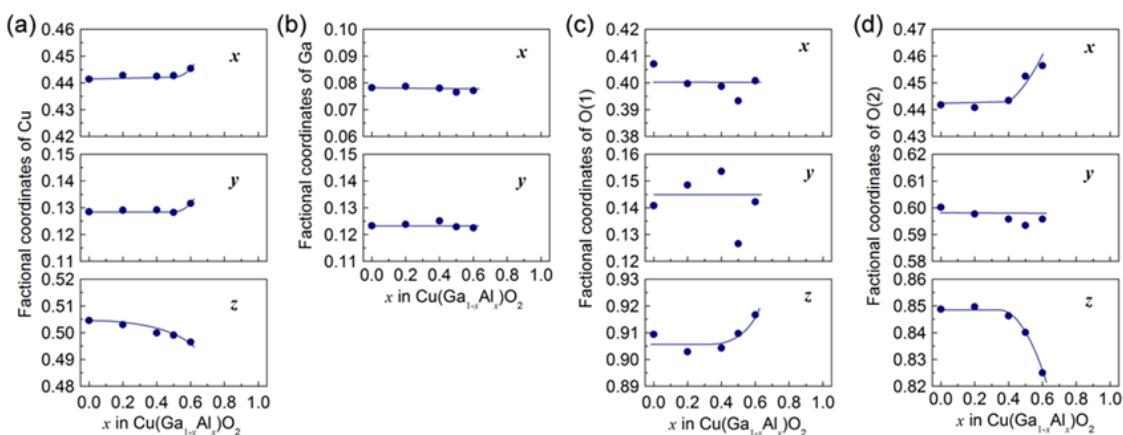


Figure 4-5. Variation of fractional coordinates of (a) Cu, (b) Ga/Al, (c) O1, and (d) O2 in the  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>-type  $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> phase ( $0 \leq x \leq 0.6$ ).

Figure 4-6 は Cu、O(1)、O(2)のこのような z 座標の変化を模式的に示したものである。ウルツ鉱型構造の派生構造である  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型の  $\beta$  相では、CuO<sub>4</sub> や(Ga,Al)O<sub>4</sub> などの陽イオンを中心とした四面体は、Figure 4-3(b)に示したように、それらの頂点を互いに共有しながら連結しており、四面体はその頂上を上向きに揃えて並んでいる。この状況は Figure 4-6(a)で表されている。 $x > 0.4$  では、図中の矢印に示したように Cu と O(2)は下方に変位し、O(1)は上方へ変位する。結果として、Cu と四面体の頂上にあたる O(1)の距離は長くなり、Cu と CuO<sub>4</sub> 四面体の底面の下に位置する O(1)' の距離は短くなる (Figure 4-6(b))。 $\beta$  相が生成する組成域では、CuO<sub>4</sub> とその下にある(Ga,Al)O<sub>4</sub> とは四面体の形が大きく歪みながらも互いに頂点を共有して連結した状態が維持されている。このような Cu、O(1)、O(2)の変位が、ある閾値を超えると CuO<sub>4</sub> 四面体の頂上の酸素は元の O(1)から O(1)' にスイッチし、CuO<sub>4</sub> 四面体の頂上は下向きに変わり、CuO<sub>4</sub> と(Ga,Al)O<sub>4</sub> 四面体とは O(2)' と O(1)' を結んだ四面体の稜を共有するようになり (Figure 4-6(c))、 $\beta$  相から  $\gamma$  相へと相変化する。従って、 $\beta$  相の生成した組成域内でも  $x > 0.4$  では、潜在的に  $\gamma$  相へと相変化する準備が進んでいる。

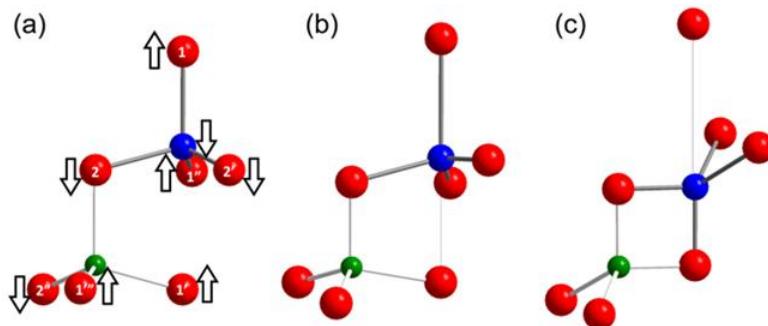


Figure 4-6. Schematic drawing of the positions of Cu, Ga/Al, and O. (a)  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>, (b)  $x > 0.4$  in  $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>, and (c)  $\gamma$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>, corresponding to  $x \geq 0.8$  in Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> alloys. Blue, green, and red circles indicate Cu, Ga/Al, and O atoms, respectively. Arrows in (a) indicate the direction of displacement for the respective atoms observed for  $x > 0.4$ .

このような  $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> の構造変化は、第 2 章で述べた  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の相のウルツ鉱型構造からの歪の程度を定量的に表す四面体の傾きや正四面体からの歪の程度を表す  $\Delta z$  や ADI の変化にも明確に現れる[24]。Figure 4-7 は  $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> の  $\Delta z$  と ADI の Al 濃度依存性を示した図である。 $0 \leq x \leq 0.4$  の組成域では  $\Delta z$  と ADI は  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> のそれらと同程度であり、 $x > 0.4$  でそれらは急激に増大している。とりわけ  $\Delta z$  で表される陽イオンを中心とした四面体の傾きと O-Cu-O 結合角の四面体角からのずれは、 $x=0.6$  で  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgAlO<sub>2</sub> のそれらと同じ程度にまで大きくなっている。第 2 章で述べたように、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の酸化物半導体では陽イオンや酸素を中心とする四面体の正四面体からの歪は、それらの物性に大きく影響を与えるので、 $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> においては  $x=0.4$  を境にして大きな物性の変化が生じているに違いない。このことについては 4-3-2 節で議論する。

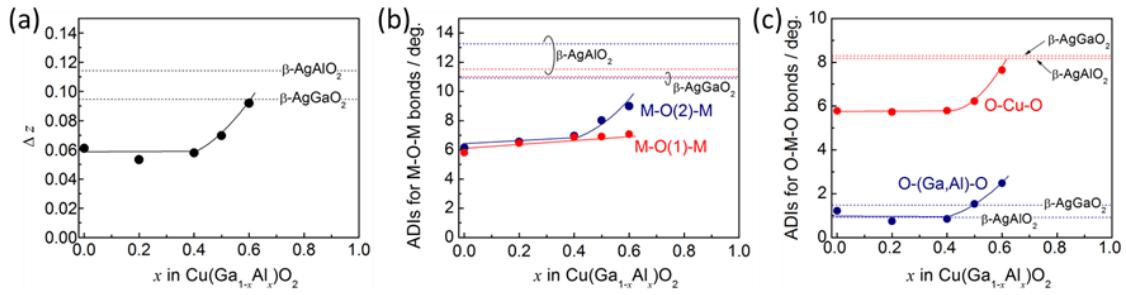


Figure 4-7. (a) Cation tetrahedra tilting indexes,  $\Delta z$ , (b) angle distortion indexes, ADIs, for M–O–M bonds, and (c) ADI for O–M–O bonds as a function of alloying level,  $x$ . The definitions of these indexes are described in the text. The dotted lines indicate the values for  $\beta\text{-AgGaO}_2$  and  $\beta\text{-AgAlO}_2$ . The solid lines are visual guides.

#### 4-3-2 $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ 混晶の光学的性質

Figure 4-8(a)に  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  混晶の粉末の写真を示す。 $x=0$  の  $\beta\text{-CuGaO}_2$  は既に報告されているようにその約 1.5 eV のバンドギャップ[7]を反映して黒色を呈している。Al 濃度が増加すると、 $\beta$  相の組成域でその色は  $x=0.6$  で茶色を  $x=0.7$  で赤色を呈するようになる。 $\beta$  相から  $\gamma$  相へと相変化した後は、 $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  混晶の色は黄色へと変わる。Figure 4-8(c)には Figure 4-8(b) に示した光吸収スペクトルから決定した光学バンドギャップを図示する。 $0 \leq x \leq 0.7$  の  $\beta$  相の範囲では、光学バンドギャップは Al 濃度の増加とともに大きくなり  $x=0.7$  では 2.09 eV に達した。このように  $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  はバンドギャップが近赤外域から可視光域をカバーする珍しい酸化物半導体であることが見出された。

半導体の混晶ではそのバンドギャップは、多くの場合加成則から下方に偏倚するバンドギャップボーリングが生じる[25,26]。しかしながら、 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  混晶系では既に報告されている  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  混晶系[23]と同様にバンドギャップボーリングは生じず、組成に対して直線的に変化した。一般的に、巨大バンドギャップボーリングは highly mismatched semiconductor alloy と呼ばれる、例えば Zn(S,Te)混晶中[27-29]の硫黄とテルルのように結合強度、原子半径、電気陰性度などの化学的・構造的な不整合性が大きな元素を混晶化した半導体で生じる。 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  では、Ga と Al の電気陰性度はそれぞれ 1.756 と 1.613 で近く[30]、4 配位のイオン半径は  $\text{Ga}^{3+}$  が 0.47 Å、 $\text{Al}^{3+}$  が 0.39 Å[22]であり、これも大きくは異なる。このような Ga と Al の類似性のため、 $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  では Zn(S,Te) とは異なりバンドギャップは組成に対して直線的に変化したものと推察される。 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  の  $0 < x < 0.7$  の範囲の直線を、 $x=1$  に外挿して得られる、仮想的な  $\beta\text{-CuAlO}_2$  のバンドギャップは 2.37 eV と見積もられた。

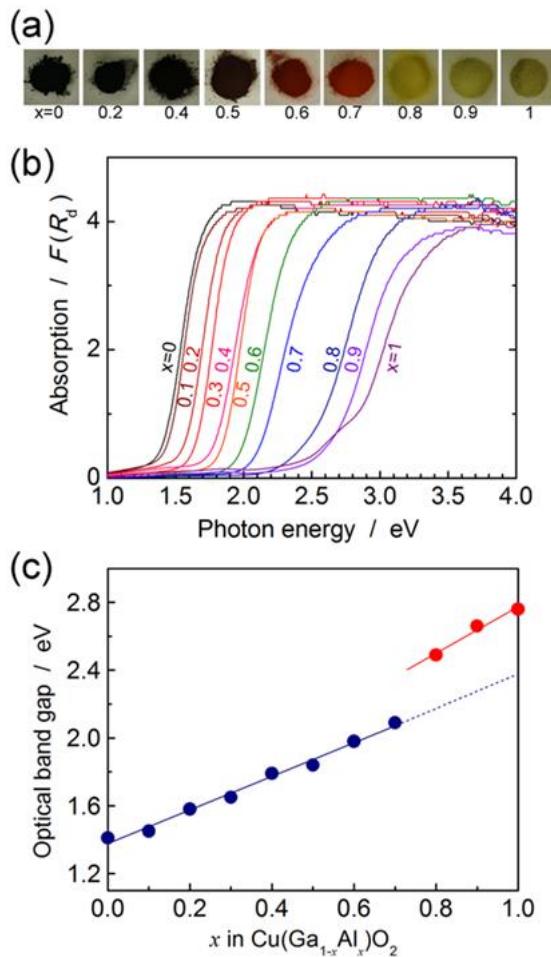


Figure 4-8. (a) Photographs, (b) optical absorption spectra, and (c) variation of the optical band gap of  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  alloy powders. The blue dots and line and red dots and line indicate the  $\beta$ - and  $\gamma$ -phases, respectively.

$\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  のバンドギャップに関する最も注目される特性は、それが  $\beta\text{-CuGaO}_2$  と同じように直接遷移型であるかどうかである。三元系ウルツ鉱型構造の  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型酸化物半導体のバンドギャップが直接遷移型か間接遷移型かは、その構造が二元系のウルツ鉱型構造からどの程度歪んでいるかを表す  $\Delta z$  と ADI の大きさと関連付けられることは既に 2 章で述べた。すなわち、 $\Delta z$  や ADI が小さく四面体の歪が小さい  $\beta\text{-LiGaO}_2$  や  $\beta\text{-CuGaO}_2$  は直接遷移型半導体となり、それらが大きい  $\beta\text{-AgGaO}_2$  や  $\beta\text{-AgAlO}_2$  は間接遷移型半導体となる。Figure 4-7 に示したように、 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{O}_2$  の四面体の歪は、間接遷移型半導体であることが既にわかっている  $\beta\text{-AgGaO}_2$  と同じくらいに大きいことを考慮すると[23,31,32]、 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6})\text{O}_2$  は間接遷移型半導体であると考えるのが妥当であろう。また次節で詳細の述べるように、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造を仮定した  $\beta\text{-CuAlO}_2$  の DFT 計算では  $\beta\text{-CuAlO}_2$  は間接遷移型半導体となることも Al 濃度の高い  $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  は直接遷移型ではなく間接遷移型半導

体となることを示唆する。すなわち、ウルツ鉱型構造の派生構造である  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の  $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> では、Al 濃度の低い  $x < 0.6$  では直接遷移型半導体であり、Al 濃度の高い  $x \geq 0.6$  では間接遷移型半導体であるとみるのが妥当であろう。通常、混晶組成の変化に伴ってバンドギャップが直接遷移型から間接遷移型へと変化する場合、In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>P 混晶の  $x \sim 0.7$  や Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 混晶の  $x \sim 0.4$  で観察されるような吸収スペクトルの形状変化やバンドギャップの組成依存性に屈曲が現れる[33,34]。しかし、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の  $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) の光吸収スペクトル (Figure 4-8(b)) やバンドギャップ (Figure 4-8(c)) では、そのような変化は現れていない。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -CuAlO<sub>2</sub> の価電子帯はいずれも非常に分散の小さい構造となっており、次節で詳細を述べる DFT 計算によると  $\beta$ -CuAlO<sub>2</sub> では直接および間接遷移ギャップの差は 0.03 eV であり（直接遷移ギャップは 1.77 eV、間接ギャップは 1.74 eV）非常に小さい。したがって、光吸収スペクトルやバンドギャップの組成依存性に明確な変化が現れなくても不思議ではない。Al 濃度が高い組成域で生じる直接遷移から間接遷移へのバンドギャップの変化を、光吸収スペクトルやバンドギャップの組成依存性で見いだすことができるのは、このような理由のためと推察する。直接遷移型の組成域でバンド端の発光が観測できれば、直接遷移型と間接遷移型を区別する有力な手法となるが、 $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> ではいずれの組成でも蛍光発光が観測できていない。これは試料の光学的な品質が高くないことによるので、より高品質な試料の作製が明確な解を得るために鍵となろう。

#### 4-3-3 CuAlO<sub>2</sub> 多形の電子構造

Table 4-6 に、Cu、Al、O の各原子を基準とし、LDA+U 法により計算したデラフォサイト型  $\alpha$ -CuAlO<sub>2</sub>、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型  $\beta$ -CuAlO<sub>2</sub> および  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 型  $\gamma$ -CuAlO<sub>2</sub> の生成エンタルピー  $\Delta H$  を示す。CuAlO<sub>2</sub> 組成で最も安定な相はデラフォサイト型構造の  $\alpha$  相であり、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の  $\beta$  相は準安定相であることを示している。これは CuGaO<sub>2</sub>、AgGaO<sub>2</sub> および AgAlO<sub>2</sub> などの I-III-O<sub>2</sub> 組成と同様である[21]。 $\beta$  相は  $\gamma$  相よりも安定で、この 2 相の生成エンタルピーの差は概ね 6 kJmol<sup>-1</sup> である。 $\beta$ -CuAlO<sub>2</sub> 相は実験的には得られておらず、 $\gamma$  相が生成しているので、この点においては DFT 計算の結果とは一致していない。NaFeO<sub>2</sub>、NaAlO<sub>2</sub> および LiAlO<sub>2</sub> では、 $\beta$  相が高温下で  $\gamma$  相へと相転移することが知られているので、 $\beta$  相は低温安定相で  $\gamma$  相は高温安定相である可能性がある[35-37]。DFT は絶対零度での計算であるため、低温では  $\gamma$  相よりも  $\beta$  相が安定なのかもしれない。

Figure 4-9(a)、(b) および(c) に DFT 計算によって得られた  $\alpha$ -CuAlO<sub>2</sub>、 $\beta$ -CuAlO<sub>2</sub> と  $\gamma$ -CuAlO<sub>2</sub> のエネルギー・バンド構造をそれぞれ示す。 $\beta$ -CuAlO<sub>2</sub> では、伝導帯の底部は  $\Gamma$  点に位置するが、価電子帯の頂上は U 点に位置している (Figure 4-9(b))。すなわち、 $\beta$ -CuAlO<sub>2</sub> 相は直接遷移型半導体ではなく、間接遷移型半導体である。同様な結果が Scanlon らの計算によっても得られている[38]。この結果は、Figure 4-7 に示した四面体の歪の大きさと直接遷移型および間接遷移型との関係から推察される  $x \geq 0.6$  の  $\beta$ -Cu(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> は間接遷移型半導体であ

るという結論と一致する。計算によって求められた U 点と  $\Gamma$  点のエネルギー差から求めた間接ギャップは 1.74 eV で、 $\Gamma$  点における直接ギャップ (1.77 eV) より 0.03 eV 小さいのみにとどまっている。このように直接ギャップと間接ギャップが非常に近くなっているのは、価電子帯の分散が非常に小さいことに由来する。このように直接ギャップと間接ギャップが近いために、 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  では  $x \geq 0.6$  で直接遷移型および間接遷移型へと変わるにもかかわらず、バンドギャップの組成依存性 (Figure 4-8(c)) において屈曲が観察されないことは既に述べたとおりである。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  系では直接遷移型から間接遷移型に変わることで、バンドギャップの組成依存性に明瞭な屈曲が観察される[34]。これは、この系では  $\Gamma$  点と X 点のエネルギー差が大きいこと (GaAs で約 0.5 eV, AlAs で約 0.8 eV[34]) に由来する。

$\beta\text{-CuAlO}_2$  の伝導帯底部付近はおもに Cu 4s 状態からなり、Al 3s 状態の寄与は小さいことを示している。 $\beta\text{-CuGaO}_2$  では伝導帯底部は Cu 4s 状態と Ga 4s 状態が良く混成していることと対照的である[8]。価電子帯は 0~2.5 eV, 3~6 eV, 6~7.5 eV の大きく 3 つの部分に分かれている。最上部とその下の中間の状態は、Cu 3d と O 2p の反結合および結合状態にそれぞれ対応する。最もエネルギーの小さいバンドは主に Al 4s と O 2p からなり、Al と O との s-p 結合状態であることを示している。これらの価電子帯は  $\beta\text{-CuGaO}_2$  のそれと類似しており[8]、 $\beta\text{-CuAlO}_2$  の価電子帯は  $\beta\text{-CuGaO}_2$  の同様に Cu 3d 状態により特徴づけられるといえる。従って、 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  の価電子帯の電子状態は、混晶の組成に依らず、ほぼ同様であると推察される。実際に  $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) の価電子帯の XPS スペクトルは、約 20 eV に位置する Ga 3d 状態の強度が Ga 量の減少に伴って小さくなることを除いて、組成が変わってもほとんど変わらない (Figure 4-10)。このように価電子帯の電子構造が組成によってほとんど変わらないために、バンドギャップは組成に対して直線的に変化する (Figure 4-8(c)) ものと考察される。

Table 4-6. Formation enthalpies,  $\Delta H$ , of  $\text{CuAlO}_2$  polymorphs obtained from LDA+U calculations.  $U = 4$  eV is appropriate for the  $\alpha$ -form, in which Cu atoms have a two-fold and linear coordination, while  $U = 6$  eV is appropriate for the  $\beta$ - and  $\gamma$ -forms, in which Cu atoms have a four-fold and tetrahedral coordination.<sup>8</sup> For the calculation of the relative  $\Delta H$ ,  $\Delta H$  for the  $\alpha$ -form using  $U = 6$  eV is employed because the  $\Delta H$  values obtained from the calculations using different  $U$  values cannot be compared.

Polymorphs	$U / \text{eV}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	Relative $\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
$\alpha$ -form	4	-202416.6494	-----
	6	-202404.3746	0
$\beta$ -form	6	-202379.7291	24.6455
$\gamma$ -form	6	-202373.3483	31.0263

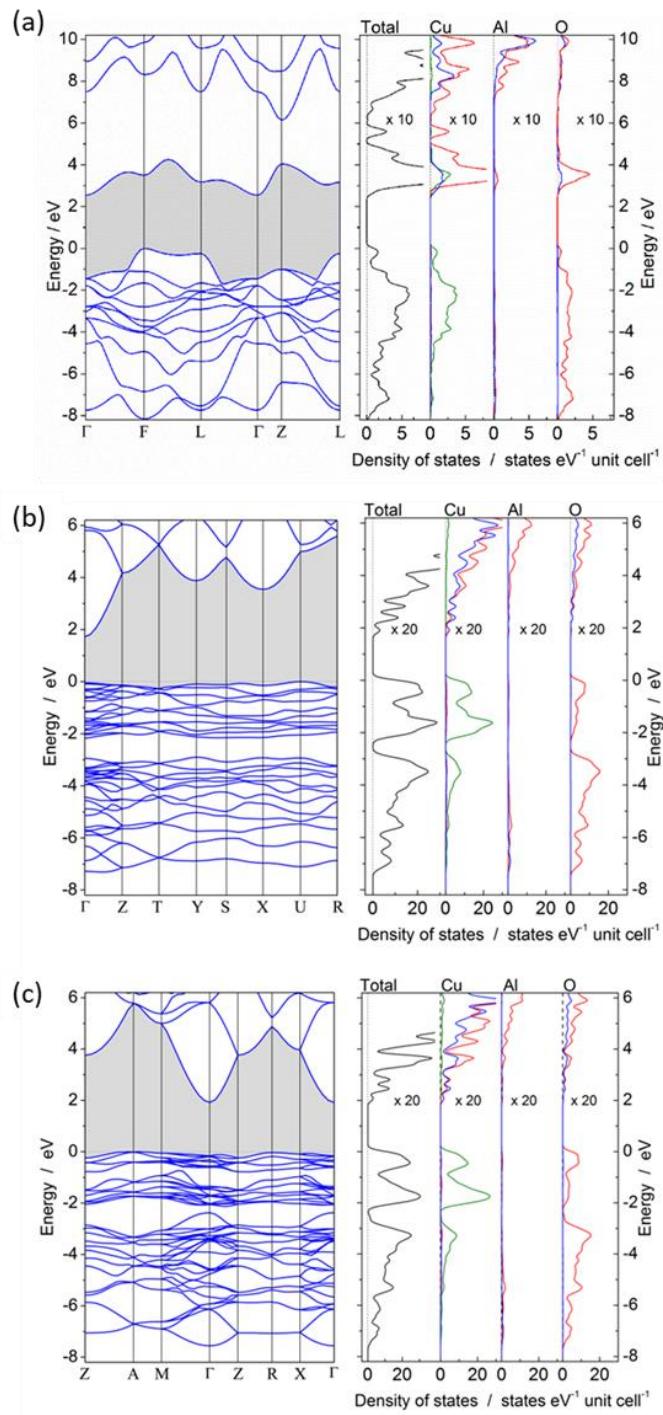


Figure 4-9. Electronic band structure of various  $\text{CuAlO}_2$  phases calculated using the LDA+ $U$  functional. The band structure along the symmetry line and (right) corresponding total and partial density of states (left). Blue, red, and green lines in the partial density of states indicate the s, p, and d states, respectively. (a)  $\alpha$ -phase ( $U = 6$  eV), (b)  $\beta$ -phase ( $U = 6$  eV) and (c)  $\gamma$ -phase ( $U = 6$  eV).

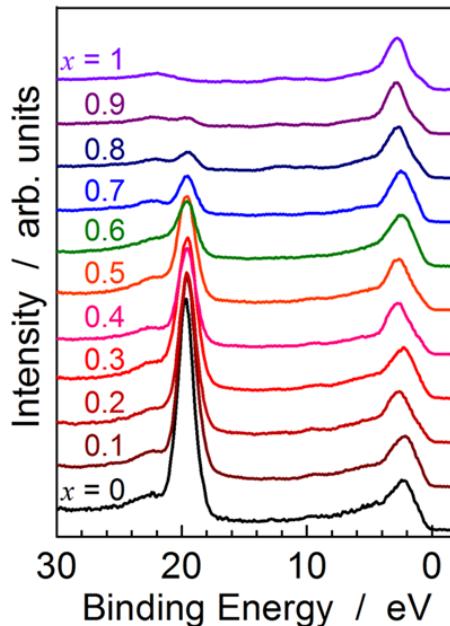


Figure 4-10. Valence band XPS spectra of  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  alloys.

$\gamma\text{-CuAlO}_2$  では伝導帯の底部は  $\Gamma$  点にあるが、価電子帯の頂上は A 点と M 点の間にあり、それが間接遷移半導体であることを示している (Figure 4-8(c))。伝導帯の分散は非常に小さいため、 $\gamma\text{-CuAlO}_2$  の計算により求めた間接ギャップと直接ギャップはそれぞれ 1.92 および 2.11 eV であり、それらのエネルギー差は小さい。これらの値は  $\beta\text{-CuAlO}_2$  のバンドギャップより大きく、Figure 4-8(c)に示した  $\gamma\text{-CuAlO}_2$  のバンドギャップ (2.76 eV) が  $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) のバンドギャップから外挿した  $\beta\text{-CuAlO}_2$  (2.37 eV) より大きいという実験事実とよく一致している。 $\gamma\text{-CuAlO}_2$  の価電子帯と伝導帯の特徴は  $\beta\text{-CuAlO}_2$  のそれとほぼ同じであり、いずれの相も  $\text{CuO}_4$  および  $\text{AlO}_4$  四面体からなるという結晶構造の特徴を反映している。本研究では電気伝導性については調べていないが、 $\beta$ -および  $\gamma\text{-CuAlO}_2$  の価電子帯がいずれも  $\text{Cu}^{3d}$  状態から構成されることから、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  や  $\alpha\text{-CuAlO}_2$  など他の  $\text{Cu}^+$  イオンを含む物質と同様に [7,39]、p 型伝導性を発現するものと期待される。さらに、 $\text{Cu}^{3d}$  状態から構成される価電子帯の状態密度が大きいことから、 $\beta$ -および  $\gamma\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  はバント端近傍で強い光吸収を呈することも期待できる。このような特徴から、 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_2$  や  $\gamma\text{-Cu}(\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8})\text{O}_2$  は赤色や黄色の顔料 (Figure 4-8(a)) にそれぞれ適した材料であるといえ、有害なカドミウムを含む  $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$  系顔料の代替材料となるかもしれない。

#### 4-4 結言

本研究ではウルツ鉱型の派生構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造を有する三元系ウルツ鉱型酸化物半導体  $\beta\text{-CuGaO}_2$  の Ga の一部を Al に置換した  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  混晶を作製し、ウルツ鉱型の派生構造である  $\beta\text{-Cu(Ga,Al)O}_2$  の生成範囲、Al 量の増加に伴い生じる結晶構造の変化を詳細に検討した。 $\beta\text{-Cu(Ga,Al)O}_2$  の構造の理想的ウルツ鉱型構造からのずれを指標として、生成した  $\beta\text{-Cu(Ga,Al)O}_2$  相のバンドギャップが直接遷移型か間接遷移型かを議論するとともに、 $\beta\text{-CuAlO}_2$  および  $\gamma\text{-CuAlO}_2$  のエネルギー-band 構造を第一原理計算により求めて議論した。

本研究で得られた結論は以下のとおりである。

- (1)  $0 \leq x \leq 0.7$  の  $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  では  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の  $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  相が生成し、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  の Ga の一部を Al で置換することで、エネルギー-band ギャップを  $1.47\text{ eV}$  ( $x=0$ ) から  $2.09\text{ eV}$  ( $x=0.7$ ) まで広げることに成功した。
- (2) 結晶構造解析から、 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  相は  $x < 0.6$  の組成域では陽イオンを中心とする四面体の正四面体からの歪および、その配列における理想的ウルツ鉱型構造からの歪は  $\beta\text{-CuGaO}_2$  のそれと同程度に十分に小さく、二元系のウルツ鉱型化合物半導体でみられる直接遷移型のエネルギー-band ギャップを有することが示唆された。すなわち、 $1.5 \leq E_g \leq 1.9\text{ eV}$  の直接遷移型エネルギー-band 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。
- (3) 第一原理計算の結果、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造を有する仮想的な  $\beta\text{-CuAlO}_2$  は間接遷移型バンドギャップとなることが示され、結晶構造の特徴から  $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  相は  $x \geq 0.6$  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。
- (4)  $x > 0.7$  の組成域では  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  型構造の  $\gamma\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  が生成し、Al 含量の増加とともにそのエネルギー-band ギャップは  $2.45\text{ eV}$  ( $x=0.8$ ) から  $2.76\text{ eV}$  ( $x=1$ ) まで大きくなつた。
- (5) 第一原理計算から  $\gamma\text{-CuAlO}_2$  は間接遷移型半導体であることを明らかにした。さらに、 $x > 0.7$  の  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  型構造の  $\gamma\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  混晶も間接遷移型半導体であることが示唆された。

以上のように、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  の Ga の一部を Al に置換することで、直接遷移型の酸化物半導体がカバーするエネルギー域を近赤外域から赤色の領域まで広げることに成功した。現状の赤色 LED が有害な砒素を含む GaAs をベースとした半導体から作られていることを鑑みると、酸化物半導体を使った赤色 LED の可能性が拓けたことになり、今後の応用研究の展開に期待が持たれる。

#### 参考文献

- [1] C. G. Granqvist, *Appl. Phys. A Solids Surfaces* 57, 19 (1993)

- [2] S. C. Dixon, D. O. Scanlon, C. J. Carmalt and I. P. Parkin, *J. Mater. Chem. C* 4, 6946 (2016)
- [3] Ed., P. H. Holloway, G. E. McGuire, *Handbook of Compound Semiconductors, Growth, Processing, Characterization and Devices*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1995
- [4] Ü Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S-J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005)
- [5] S. Anandan, N. Ohashi and M. Miyauchi, *Appl. Catal. B* 100, 502 (2010)
- [6] I. Suzuki, H. Nagatani, A. Arima, M. Kita and T. Omata, *Appl. Phys. Lett.* 103, 222107 (2013)
- [7] T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi and N. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 3378 (2014)
- [8] I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, *J. Appl. Phys.* 119, 095701 (2016)
- [9] I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, *Inorg. Chem.* 55, 7610 (2016)
- [10] I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita and T. Omata, *Appl. Phys. Exp.* 10, 095501 (2017)
- [11] I. Suzuki, M. Tanemura and T. Omata, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 125, 872-875 (2017)
- [12] S. Ouyang and J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7757 (2011)
- [13] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* 130, 15 (2007)
- [14] H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata, S. Miyoshi, S. Yamaguchi and T. Omata, *Inorg. Chem.* 54, 1698 (2015)
- [15] M. Marezio, *Acta Cryst.* 19, 396 (1965)
- [16] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992)
- [17] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991)
- [18] Opium-pseudopotential Generation Project, see <http://opium.sourceforge.net/>.
- [19] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 41, 1227 (1990)
- [20] H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata, S. Miyoshi, S. Yamaguchi and T. Omata, *Inorg. Chem.* 54, 1698 (2015)
- [21] B. U. Köhler, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 543, 73 (1986)
- [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32, 751 (1976)
- [23] S. Ouyang, J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7757 (2011)
- [24] J. Li, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 177, 889 (2004)
- [25] M. Cardona, *Phys. Rev.* 129, 69 (1963)
- [26] J. A. Van Vechten, T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* 1, 3351 (1970)
- [27] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, I. Miotkowski, A. K. Ramdas, C-H. Su, I. K. Sou, R. C. C. Perera, J. D. Denlinger, *Phys. Rev. B* 67, 035207 (2003)

- [28] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager III, E. E. Haller, I. Miotkowski, A. K. Ramdas, C.-H. Su, *Phys. Rev. B* 68, 033206 (2003)
- [29] Z. Y. Xu, X. D. Yang, Z. Sun, B. Q. Sun, Y. Ji, G. H. Li, I. K. Sou, W. K. Ge, *J. Lumi.* 122–123, 402 (2007)
- [30] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 9003 (1989).
- [31] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang, W. Feng, *Comp. Mater. Sci.* 92, 92 (2014)
- [32] S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z. Zou, J. Ye, *J. Phys. Chem. C* 113, 1560 (2009)
- [33] R. J. Nelson, N. Holonyak Jr., *Solid State Comm.* 20, 549 (1976)
- [34] H. Temkin, V. G. Keramidas, *J. Appl. Phys.* 51, 3269 (1980)
- [35] J. Thery, A-M. Lejus, D. Briançon, R. Collongues, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 973(1961)
- [36] G. Saeki, A. Watanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 101, 593 (1993)
- [37] I. E. Grey, R. J. Hill, A. W. Hewat, *Z. Krist.* 193, 51 (1990)
- [38] D. O. Scanlon, A. Walsh, *Acta Cryst. B* 71, 702 (2015)
- [39] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* 389, 939 (1997).

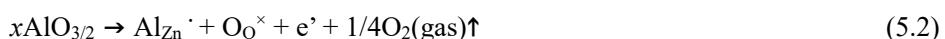


## 第 5 章 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 構造を有する準安定 I-III-O<sub>2</sub> 半導体の不純物ドープによる伝導性制御

### 5-1 緒言

前章までに  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は薄膜太陽電池の光吸収層材料に、また  $\beta$ -Cu(Ga,Al)O<sub>2</sub> は赤色 LED 材料として有望であることを述べてきた。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> はドーピングしていない状態で p 型伝導を呈することから[1]、n 型伝導性の ZnO との p-n ヘテロ接合を利用した太陽電池への応用が期待される。また、第一原理計算によれば電子の有効質量  $m_e/m_0$  は 0.1~0.2 であり[2]、多くの n 型伝導性酸化物と同程度であるとともに、Robartson らにより報告されているバンドアラインメント[3]を参考にすると、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> は p 型だけでなく n 型伝導体としてのポテンシャルを有していることから、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> の p-n ホモ接合太陽電池も視野に入ってくる。第 4 章で述べたように  $\beta$ -Cu(Ga,Al)O<sub>2</sub> のエネルギー-band 構造は  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> の特徴を引き継いでいることから、 $\beta$ -Cu(Ga,Al)O<sub>2</sub> もまた p-n ホモ接合が期待できる。しかしながら、不純物ドーピングしていない  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> の電気伝導度は室温で  $1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  であり、p 型伝導性を呈するといつても伝導度は著しく小さいので[1]、そのままでは太陽電池や LED 素子に適用することはできない。現在報告のない n 型伝導性はもちろんのこと、p 型伝導体としても広い範囲での伝導性の制御技術を確立しなければ、各種素子への実用化への道は開けない。

通常、半導体の伝導性制御は不純物ドーピングにより行われる。例えば IV 半導体の Si では、Si より価電子の一つ多いリン (P) など V 族元素を不純物としてドーピングすることで n 伝導性を、Si より価電子の一つ少ないホウ素 (B) など III 族元素をドーピングすることで p 型伝導性を発現し、不純物の濃度によりキャリア密度を制御することで伝導度を制御する。酸化物半導体でもこの方法が通常採用され、III 族元素のインジウムの酸化物 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) では、IV 族元素の錫 (Sn) の酸化物 (SnO<sub>2</sub>) をドーピングすることで n 型伝導性を制御し、II 族元素の酸化物 ZnO では III 族元素のガリウムもしくはアルミニウムの酸化物 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> もしくは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) をドーピングすることで n 型伝導性を制御している[4,5]。酸化物の場合これらの不純物ドーピングは、数百°C以上の高温における固相反応で不純物元素を固溶することで行われる。例えば、ZnO では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をドーピングすることによる以下の反応により Zn サイトに Al が固溶しキャリア電子を生成する。



一方、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> などの  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造を有するナローバンドギャップ酸化物でも同様に、III 族元素である Ga のサイトに Si、Ge、Ti などの IV 族元素を固溶して n 型伝導性制御を、また、Be、Mg、Zn などの II 族元素を固溶して p 型伝導性制御を、あるいは、Cu や Ag のサイトに II 族の Be、Mg、Zn を固溶して n 型伝導性制御をしたいところで

はあるが、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> が準安定相で、 $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> のイオン交換によってのみ生成する相であるとともに、第 3 章で述べたように数百°C以上では分解してしまう相であるため、高温での固相反応で(5.1)、(5.2)で表されるような不純物ドーピングをすることができない。従って、Ga サイトに不純物ドーピングした  $\beta$ -Cu(Ga,M)O<sub>2</sub> や  $\beta$ -Ag(Ga,M)O<sub>2</sub> を得るためには、Ga サイトに不純物ドーピングした  $\beta$ -Na(Ga,M)O<sub>2</sub> をあらかじめ用意し、そのイオン交換により  $\beta$ -Cu(Ga,M)O<sub>2</sub> や  $\beta$ -Ag(Ga,M)O<sub>2</sub> を作製する以外に方法はない。本研究では、Ga サイトに Ti を固溶した  $\beta$ -Na(Ga,Ti)O<sub>2</sub> 前駆体のイオン交換により、n 型ドーピングした  $\beta$ -Ag(Ga,Ti)O<sub>2</sub> を作製し、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> などのイオン交換により作製される準安定な酸化物半導体における伝導性の制御技術を研究した。

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 実験に使用した試薬

本研究においては、以下の市販の試薬を使用した。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.8%、和光純薬工業)、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%、高純度化学)、TiO<sub>2</sub> (99.99%、レアメタリック)、AgNO<sub>3</sub> (99.9%、和光純薬工業)、KNO<sub>3</sub> (99.9%、和光純薬工業)。

### 5-2-2 $\beta$ -Ag(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> の合成

#### 5-2-2-1 前駆体 $\beta$ -Na(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> の準備

前駆体  $\beta$ -Na(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> は以下の手順で固相反応法により準備した。高温での反応中に Na 成分は Na<sub>2</sub>O として揮発するので、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> および Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を、わずかに Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が過剰になるモル比 ( $X_{\text{Na}}:X_{\text{Ga}}:X_{\text{Ti}}=1.06:1-x:x$ ) で計 10 g となるよう秤量した。秤量した粉末を直径 5 mm の安定化ジルコニア製ボールとともに 80 cm<sup>3</sup> のナイロン製ポッドに装填し、15mL のエタノールを混合媒体として、回転数 250 rpm で 1 時間遊星ボールミルを用いて混合した。混合後のスラリーを、テフロン製シートを敷いた金属製バットに排出し、150 °C のホットプレート上で乾燥した。得られた粉末を内径 17.2 mm のダイスに充填し、圧力 100 MPa で 1 分間一軸プレス成形した。成形体の側面に付着したダイスからの汚れをエメリー紙 (#1000) で取り除いたのち、白金箔を敷いたアルミナ製ボートに載せ、電気炉にて 900 °C で 20 時間保持し、大気中で焼成した。TiO<sub>2</sub> を含まない純粋な  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> では、この焼成後の時点では  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の単相が得られるが、Ti ドーピングした組成では、煅焼後の時点では KAlO<sub>2</sub> 型構造の  $\gamma$  相となっている。従って、Ti ドーピングした試料は、焼成後再び粉碎、成形し、1200 °C で 20 時間アニールすることで  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> 型構造の単相とした。これらの前駆体は吸湿性が著しいので、焼成後もしくはアニール後は 200 °C まで電気炉中で冷却し

た後、直ちに真空デシケータに移し真空中で冷却し、イオン交換に供した。

### 5-2-2-2 $\beta\text{-Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ のイオン交換

$\text{Na}^+$  イオンから  $\text{Ag}^+$  イオンへの交換は以下の手順で行った。 $\text{AgNO}_3$  と  $\text{KNO}_3$  をモル比で 1.2:1 となるよう秤量し、乳鉢を使用して粉碎混合した。この混合粉末をすでに準備した  $\beta\text{-Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  前駆体とモル比で  $\beta\text{-Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2:\text{AgNO}_3:\text{KNO}_3 = 1:1.2:1$  となるようガラス製のバイアルに装填し、振とう混合器を使用して混合した。混合後の粉末をアルミナ製るつぼ（ニッカト一製、SSA-SB2型）に移し、小型の電気炉を使用して 200 °C で 12 時間保持してイオン交換後、室温まで炉冷した。イオン交換後の混合粉末中の残留  $\text{AgNO}_3$  と  $\text{KNO}_3$ 、および副生成物の  $\text{NaNO}_3$  を超純水で 3 回洗浄して除去した後、再度エタノールで洗浄してから、真空デシケータに移して室温、真空中で乾燥した。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  は水中で放置すると安定相のデラフォサイト型  $\alpha\text{-AgGaO}_2$  に相転移することが知られており、 $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  についても同様な現象が予測されるので、洗浄操作は 15 分以内で完了した。

### 5-2-2-3 $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ 成形体の作製

$\beta\text{-NeFeO}_2$  型構造の  $\beta\text{-AgGaO}_2$  は 600 °C 以上で金属 Ag と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に分解する。このため電気伝導度の測定に供する成形体を高温での焼結では作製できないので、低温で焼結体を作製できるスパークプラズマ焼結 (SPS) 法により成形体を作製した。しかし、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  は 40 MPa の圧力の印加により安定相であるデラフォサイト型  $\alpha\text{-AgGaO}_2$  に相変化するので、圧力はそれほど大きくできない。 $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  粉末をグラファイト製のダイスに装填し、10 MPa の一軸加压しながら 550 °C で 15 分間 SPS 処理を行った。

## 5-2-3 作製した試料のキャラクタリゼーション

### 5-2-3-1 相の同定と組成の決定

作製した各前駆体およびイオン交換後の試料を X 線回折 (XRD) (リガク; RINT2550HL) により生成相を同定した。測定条件は、X 線源  $\text{Cu K}\alpha$ 、加速電圧 40 kV、電流 375 mA、走査範囲：10.000 °～ 90.000 °、ステップ幅：0.020 °、計数時間：0.2 sec、発散スリット：1 °、発散縦制限スリット：10 mm、散乱スリット：1 °、受光スリット：0.30 mm とした。格子定数はプログラム Cellcalc を使用し決定した。さらに誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) (Parkin-Elmer; Optima3300XL) により各試料の化学組成を決定した。

### 5-2-3-2 電気伝導度

SPS 法により作製した  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  の成形体を、エメリー紙を用いて一辺 5~10mm の正方形で厚さ約 0.5mm の板状に加工した。これを電気伝導度測定用の試料とし、van der Pauw

法により室温から 100K の温度範囲で直流電気伝導度を測定した。

### 5-2-3-3 近赤外～紫外拡散反射スペクトル

拡散反射スペクトルの測定には U-4000 自動分光光度計（日立）を使用した。白色標準には MgO を使用した。測定波長範囲 240~2600 nm、PbS 感度 2、サンプリング間隔 1.00 nm、検出器切替波長 850 nm、光源切替波長 340 nm とし、スキャンスピードは 240~850 nm では 300 nm/min、850~2600 nm では 750 nm/min、スリット幅は 240~850 nm では 5.00 nm、850~2600 nm では 5.00~36.00 nm の自動制御とした。

## 5-3 結果と考察

### 5-3-1 $\beta\text{-Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ 前駆体とイオン交換後の生成相

作製した  $\text{Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  の XRD パターンと  $\beta\text{-NaFeO}_2$ [6] と  $\gamma\text{-NaGaO}_2$ [7] の結晶構造からシミュレーションした XRD パターンを Figure 5-1 に示す。 $x < 0.05$  の  $\text{Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  の回折線は、すべてウルツ鉱型構造の派生構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  構造の相のそれと一致しているので、この組成範囲では  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の単相が得られた。 $x = 0.07$  では、図中に\*で示した  $\gamma\text{-NaGaO}_2$  相の回折線と  $20 < 20^\circ$  に不明相の回折線が、弱いながらもはっきりと現れた。これらの結果は、 $0 \leq x \leq 0.05$  では  $\beta\text{-NaGaO}_2$  の Ga 位置を Ti で置換した  $\beta\text{-Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  が得られる事を示している。そこで、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の単相が得られた  $x = 0, 0.01, 0.03$  および 0.05 の  $\beta\text{-Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  を  $\text{Ag}^+$  イオンへのイオン交換に供した。

Table 5-1 にイオン交換後試料の組成を示す。Ga および Ti の合計量に対して Ag は僅かに不足した組成となっていたが、Ti 濃度は前駆体の調合組成と概ね一致しており、イオン交換の前後で Ti 濃度に変化は生じていない。Figure 5-2 にイオン交換後の  $\text{Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  の XRD パターンを  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の計算パターンとともに示す。すべての回折線はウルツ鉱型の派生構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の  $\beta\text{-AgGaO}_2$  相のそれと一致し、不純物に対応するそのほかの回折線は見られなかった。従って、 $\beta\text{-Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  のイオン交換により、Ti ドープした  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の作製に成功した。

Figure 5-3 は、 $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  の格子定数 ( $a, b, c$ )、単位格子体積 ( $V_{\text{cell}}$ ) の組成依存性を示す。格子定数  $a$  と  $b$  は Ti 濃度の増加に伴い増加し、 $c$  は Ti 濃度の増加とともに減少した。4 配位の  $\text{Ga}^{3+}$  と  $\text{Ti}^{4+}$  イオンのイオン半径は、それぞれ 0.47 および 0.42 Å であるので[8]、Ga サイトの Ti による置換が進むと  $V_{\text{cell}}$  は減少するものと期待される。例えば、 $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  では、4 配位  $\text{Al}^{3+}$  イオンのイオン半径が 0.39 Å であり  $\text{Ga}^{3+}$  イオンのそれより小さいため、Ga サイトの Al による置換が進むと  $V_{\text{cell}}$  は減少すると報告されている[9]。しかしながら、Figure 5-3 に示されるように、 $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  においては Ti 濃度の増加に伴い僅かではあるものの  $V_{\text{cell}}$  は増加した ( $x=0.05$  の  $V_{\text{cell}}$  は  $x=0$  のそれに比べ 0.12% 大きい)。

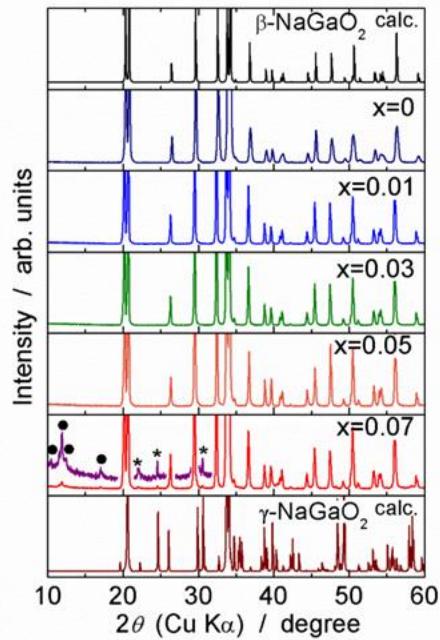


Figure 5-1. XRD profiles of the  $\text{Na}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  precursor and the calculated profiles of  $\beta\text{-NaGaO}_2$  (top panel) and  $\gamma\text{-NaGaO}_2$  (bottom panel). The purple lines for  $x=0.07$  show the 7-fold-enlarged profile. Asterisks and black dots in the profile indicate the diffraction peaks arising from  $\gamma\text{-NaGaO}_2$  and an unknown phase, respectively.

Table 5-1. Compositions of the wurtzite  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  samples, determined by ICP-AES.

$x$	Ag	Ga	Ti
0	0.898	1	—
0.01	0.938	0.990	0.010
0.03	1.003	0.966	0.034
0.05	0.987	0.945	0.055

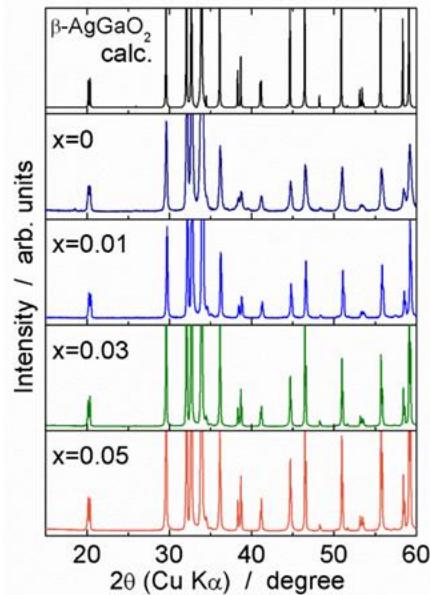


Figure 5-2. XRD profiles of the samples after ion-exchange,  $\text{Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ , and the calculated profile of  $\beta\text{-AgGaO}_2$  (top panel). All these diffraction peaks match wurtzite  $\beta\text{-NaFeO}_2$ .

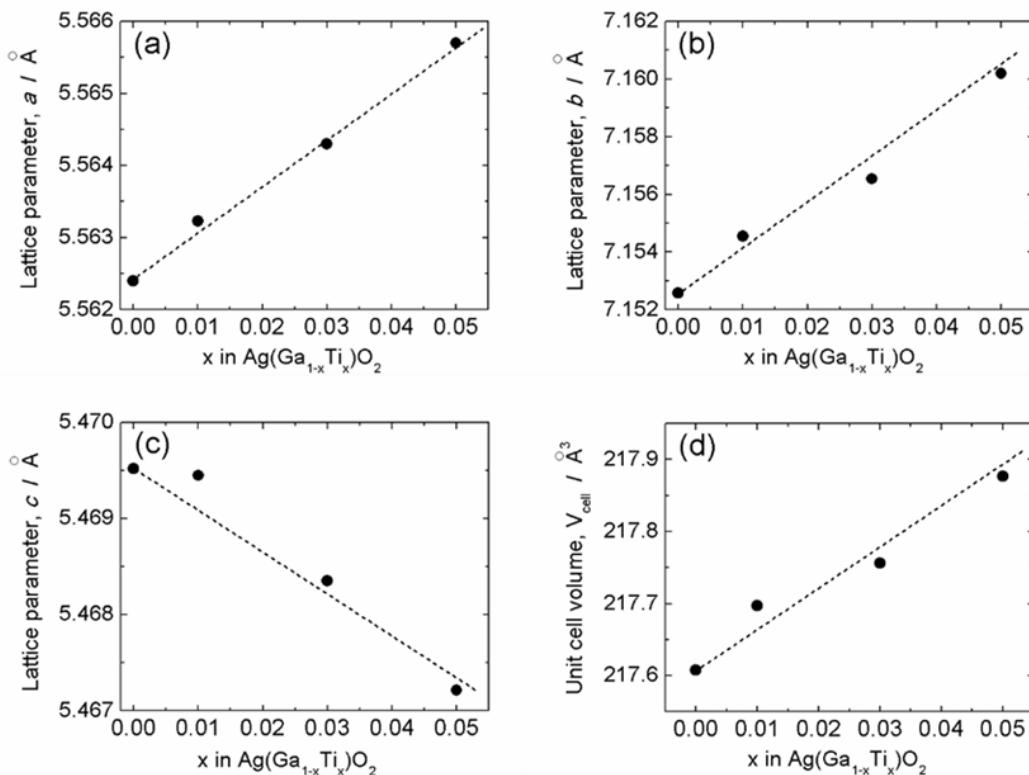


Figure 5-3. Orthorhombic lattice parameters (a)  $a$ , (b)  $b$ , (c)  $c$ , and the (d) unit cell volume,  $V_{\text{cell}}$ , for various samples of wurtzite  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ .

もちろん3つの価電子を有するGaを4つの価電子を有するTiで置換しているので、状況はいずれも3つの価電子を有するGaとAlの置換の場合ほどは単純でない。AlをドープしたZnOの場合(4配位Al<sup>3+</sup>のイオン半径は4配位Zn<sup>2+</sup>のそれ(0.60Å)より小さい)では、価電子数がAlの方が一つ多いにもかかわらず、イオン半径の違いからの期待通りAl濃度の増大とともにV<sub>cell</sub>は減少する[10]。しかしながら、 $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ では、V<sub>cell</sub>は単純には変化していないので、Tiドープに伴って例えば格子間酸素やGa空孔など、複数種類の欠陥が生じている可能性がある。

### 5-3-2 $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ の電気伝導度と光吸収スペクトル

Figure 5-4に $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ 成形体の電気伝導度のアレニウスプロットを示す。積極的にドーピングしていない $\beta\text{-AgGaO}_2$ の伝導度は熱活性化型で、室温での $4\times 10^{-5}\text{ Scm}^{-1}$ から温度の低下に伴い急激に低下し、220Kでは $2\times 10^{-6}\text{ Scm}^{-1}$ となった。さらに温度が下がると伝導度は緩やかに減少し、110Kでは約 $1\times 10^{-7}\text{ Scm}^{-1}$ となった。Table 5-2に伝導の活性化エネルギーE<sub>a</sub>を示す。このような電気伝導度の温度依存性から、積極的にドーピングしていない $\beta\text{-AgGaO}_2$ にはE<sub>a</sub>=0.048 eVとなる浅いドナー準位と、E<sub>a</sub>=0.208 eVとなる深いドナー準位の2種類のドナー準位が存在するものと推察される。本研究ではそれぞれのドナー準位がどのような欠陥に由来するかを同定するには至っていないが、100~220Kでは浅いドナー準位からキャリア電子は供給され、220K付近で浅いドナー準位の電子が出払い、それ以上の高温では深いドナー準位から伝導電子が供給されているに違いない。

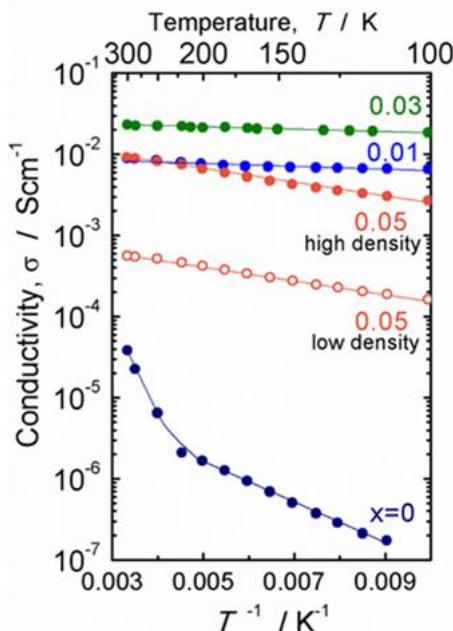


Figure 5-4. Arrhenius plot of the electrical conductivity of the  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  compacts. For  $x=0.05$ , the figure shows the electrical conductivity for compacts with low and high density. The density of the compacts relative to the theoretical density are summarized in Table 5-3.

Table 5-2. Activation energy,  $E_a$ , of the electrical conductivity of the  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  compacts.

$x$	$E_a$ (eV)
0	0.208 ( $T \geq 250$ K)
	0.048 ( $T \leq 200$ K)
0.01	0.004
0.03	0.003
0.05	0.016

Table 5-3. Relative densities of the  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  compacts used in measurements of electrical conductivity.

$x$	Relative density (%)
0	46
0.01	53
0.03	51
0.05	47
	58

Ti をドープした  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の室温での電気伝導度は、積極的にドーピングしていない  $\beta\text{-AgGaO}_2$  のそれよりも 1 から 3 枠程度大きかった。このことは、Ti ドープによって  $\beta\text{-AgGaO}_2$  中に伝導電子が注入できていることを示している。また、Ti をドープすると  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の活性化エネルギーが減少することから、Ti ドープによってフェルミ準位は伝導帯のごく近傍にまで達しているものと推察される。室温での電気伝導度は  $\sigma_{(x=0.05)} < \sigma_{(x=0.01)} < \sigma_{(x=0.03)}$  の順となっており、これは Ti 濃度の順とは異なる。Table 5-3 に伝導度を測定した成形体の相対密度を示す。 $x=0.05$  における電気伝導度は、相対密度が 47% の試料より相対密度が 58% の試料の方が 1 枠以上大きい。すなわち、電気伝導度は相対密度に大きく依存するため、今回のような密度が非常に小さい成形体を用いて測定された電気伝導度は、Ti をドープした  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の真の値ではなく、Table 5-3 に示した各成形体の相対密度に対応する見かけ上の電気伝導度であると理解すべきである。従って、伝導度の大小だけから Ti ドープの効果を議論することはできない。

Figure 5-5(a)に  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  粉末の拡散反射スペクトルを示す。積極的にドーピングし

ていない  $\beta\text{-AgGaO}_2$  ( $x=0$ ) では  $\lambda < 600 \text{ nm}$  の範囲の基礎吸収のみが観察され、 $\lambda > 600 \text{ nm}$  の波長域では試料は概ね透明であった。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  のバンドギャップが波長に換算すると 560–620 nm に相当する 2.0–2.2 eV であることを考慮すると、この観察結果は非常に理にかなっている。一方、Ti をドープした  $\beta\text{-AgGaO}_2$  では  $\lambda < 600 \text{ nm}$  の基礎吸収に加えて、 $\lambda > 650 \text{ nm}$  の近赤外域に幅の広い吸収帯が観察された。このような近赤外域での幅の広い吸収帯は、Al ドープした ZnO[11,12]、Sn ドープした  $\text{In}_2\text{O}_3$ [13]、F ドープした  $\text{SnO}_2$ [14]など、キャリア電子を注入した酸化物半導体で通常観察され、それは伝導電子のプラズマ振動に帰属される。Ti をドープした  $\beta\text{-AgGaO}_2$  は積極的にドーピングしていない  $\beta\text{-AgGaO}_2$  よりも 1 から 3 衡高い電気伝導度があるので、伝導電子による吸収が現れるのは合理的である。キャリア密度が増加するとバンド間遷移による基礎吸収には Burstein-Moss シフトと呼ばれる短波長側（高エネルギー側）へのシフトが生じる[15]。Figure 5-5(b)では  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  粉末の基礎吸収は 2.21–2.27 eV に観察され、Ti 濃度に対応した系統的なシフトは見られない。これは拡散反射スペクトルによるバンドギャップ測定精度の限界を超えていたためであろう。

Figure 5-5(c)は伝導電子の吸収が始まる波長域の拡大図である。図中に三角形で示した伝導電子の吸収が始まる波長は、 $x=0.01$  で 708 nm、 $x=0.03$  で 650 nm、 $x=0.05$  で 642 nm であり、Ti 濃度の増加とともに短波長側（高エネルギー側）へと系統的にシフトしている。プラ

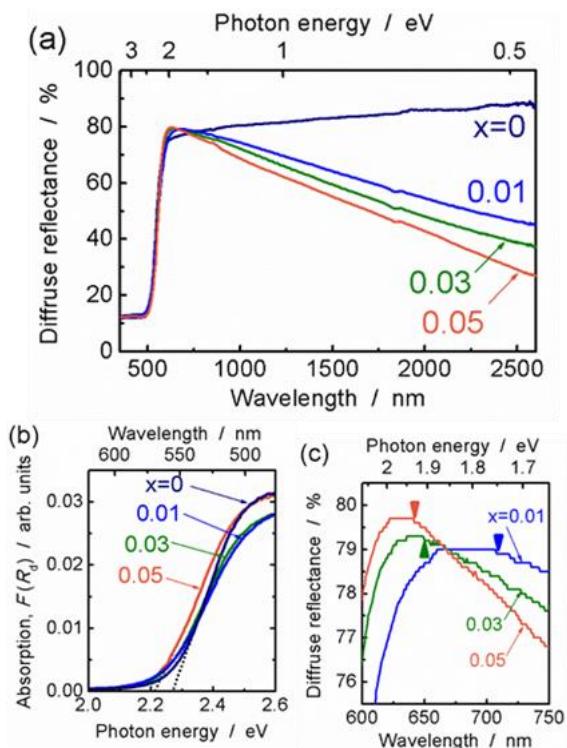


Figure 5-5. Optical absorption spectra of  $\beta\text{-Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$  (a) at wavelengths of 400–2600 nm, (b) near the fundamental absorption edge, and (c) near the onset of free-carrier absorption.

ズマ振動の周波数  $\omega_P$  は、キャリア密度、電子の電荷、電子の有効質量および真空の誘電率をそれぞれ  $n$ 、 $e$ 、 $m^*$  および  $\epsilon_0$  とすると、次の式で表される。

$$\omega_P = \left( \frac{ne^2}{m^* \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (5-3)$$

$\beta\text{-Ag}(Ga_{1-x}Ti_x)O_2$  の  $m^*$  および  $\epsilon_0$  は  $0 \leq x \leq 0.05$  の範囲で Ti 濃度には依らないとすると、 $\omega_P$  はキャリア密度の  $1/2$  乗に比例する。すなわち、伝導電子の吸収が始まるエネルギー  $\omega_P$  は、キャリア密度が増大すると大きくなる。このような変化は Figure 5-5(c) で観察される変化と定性的に一致している。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  の  $\Gamma$  点における電子の有効質量  $m^*/m_0$  ( $m_0$  は静止電子の質量) は、0.14–0.33 であることが第一原理計算から求められている[16]。この値は一般的な n 型酸化物半導体の値と同程度である (ZnO では  $m^*/m_0=0.28\text{--}0.32$ [17,18]、SnO<sub>2</sub> では  $m^*/m_0=0.29$  [19]、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では  $m^*/m_0=0.2\text{--}0.3$ [20,21]などの値が報告されている)。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  と ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの酸化物半導体との  $\epsilon_0$  の違いはそれほど大きくなく、電子の有効質量が同じくらいであることから、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの酸化物半導体の伝導電子の吸収が始まるエネルギーとキャリア密度の関係から[22–25]、 $\beta\text{-Ag}(Ga_{1-x}Ti_x)O_2$  のおよそのキャリア密度は  $10^{18}\text{--}10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であると推定される。

### 5-3-3 $\beta\text{-AgGaO}_2$ 中でのキャリア電子の生成機構

本研究での最も大きな関心は、Ga サイトに Ti を固溶した前駆体  $\beta\text{-Na}(Ga,Ti)O_2$  のイオン交換により、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  にキャリア電子を注入できるか否かにあった。Figure 5-4 の電気伝導度のアレニウスプロットで示された通り  $\beta\text{-Na}(Ga_{1-x}Ti_x)O_2$  のイオン交換により作製した  $\beta\text{-Ag}(Ga_{1-x}Ti_x)O_2$  にはキャリア電子が注入されていた。したがって、前駆体への不純物ドープは、前駆体からのイオン交換によってのみ作製可能な  $\beta\text{-AgGaO}_2$  や  $\beta\text{-CuGaO}_2$  などの準安定多元系ウルツ鉱型酸化物半導体への有効なキャリア注入法であることが示された。

前駆体  $\beta\text{-Na}(Ga_{1-x}Ti_x)O_2$  の電気伝導度は吸湿性が高いために測定していないが、 $\beta\text{-NaGaO}_2$  のバンドギャップが 5 eV 以上と大きいこと、 $\beta\text{-Na}(Ga_{1-x}Ti_x)O_2$  には伝導電子の吸収による着色などが見られないことから、これら前駆体は絶縁体であると推察される。これは、 $\beta\text{-NaGaO}_2$  中の Ga サイトの Ti のドナー準位 (Kröger-Vink の記号では  $Ti'_{Ga}$  で表される) が、伝導帯の下端から深い位置にあるためイオン化しないことによる (Figure 5-6)。イオン交換によって、バンドギャップは  $\beta\text{-NaGaO}_2$  の 5 eV 以上から、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  の約 2.2 eV へと小さくなる。バンドギャップの減少は、主に Na 3s から構成される  $\beta\text{-NaGaO}_2$  の伝導帯から Ag 5s から構成される  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の伝導帯へと変わる際に伝導帯が大きく下がること、および主に O 2p から構成される  $\beta\text{-NaGaO}_2$  の価電子帯から Ag 4d から構成される  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の価電子帯へと変わる際に価電子帯が上がることによる。この伝導帯の降下は、 $Ti'_{Ga}$  のエネルギーを伝導帯の下端に近づけ、熱エネルギーによるイオン化が十分に可能となる (Figure 5-6)。その結果イオン化した  $Ti'_{Ga}$  からキャリア電子が注入され、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  の伝導度が増大したに違いない

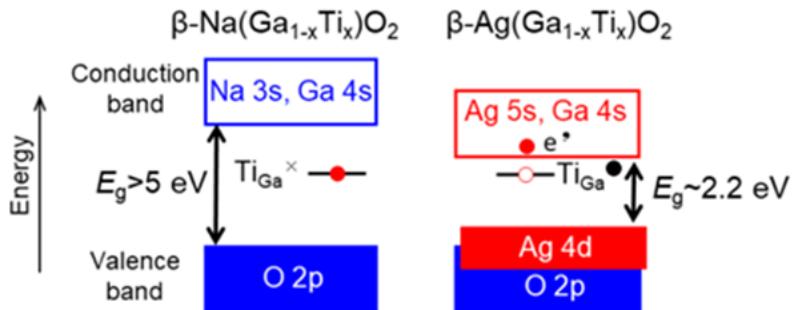


Figure 5-6. Schematic of the electronic structures of Ti-doped  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> and  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>.

い。

不純物である Ti の密度は格子体積を基にすると  $x=0.01$  では  $7.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $x=0.03$  では  $2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、 $x=0.05$  では  $3.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  と計算される。本研究では、成形体の相対密度が小さかったため Hall 測定によるキャリア密度決定ができなかったので、キャリア生成効率の詳細な値は不明であるが、伝導電子の吸収から見積もられたキャリア電子密度は  $10^{18}\text{--}10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であるから、不純物 Ti のキャリア生成効率は高くても数%程度に留まっていることになる。Ti ドーピングにより  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> 中に持ち込まれた電子の大部分はキャリアとなっていないことから、本研究で作製した  $\beta$ -Ag(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> では、生成した電子は Ga 空孔や Ag 空孔などの欠陥により補償されているものと推察される。

#### 5-4 結言

本研究では Ti ドープした  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> 前駆体中の Na<sup>+</sup>イオンを Ag<sup>+</sup>イオンへとイオン交換する方法で Ti ドープした  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> を作製し、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>へのキャリア注入が可能であるかを検討するとともに、不純物ドープした前駆体のイオン交換により、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> などのイオン交換によってのみ作製可能な準安定多元系ウルツ鉱型酸化物半導体にキャリアを注入する技術を開発することを目的とした。その結果、得られた  $\beta$ -Ag(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> の電気伝導度は  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> より 1~3 衍大きくなり、 $10^{18}\text{--}10^{19} \text{ cm}^{-3}$  のキャリア電子が注入されると推察される。これにより、不純物ドープした前駆体のイオン交換により作製される多元系ウルツ鉱型酸化物半導体にキャリアを注入できることが示され、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> などの伝導性制御の道を拓くことに成功した。本研究では  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> の伝導性制御については着手していないが、Ti ドープした  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> と同様な原理でそれは可能であると推察される。このキャリア注入技術を用いて、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> をベースとした材料の素子化の研究が進展するものと期待される。

## 参考文献

- [1] T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi and N. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 3378–81 (2014)
- [2] I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi and T. Omata, *J. Appl. Phys.* 119 095701 (2016)
- [3] J. Robertson and S. J. Clark, *Phys. Rev. B* 83, 075205 (2011)
- [4] C. G. Granqvist, *Appl. Phys. A Solids Surfaces* 57, 19 (1993)
- [5] S. C. Dixon, D. O. Scanlon, C. J. Carmalt and I. P. Parkin, *J. Mater. Chem. C* 4, 6946 (2016).
- [6] H. P. Müller and R. Hoppe, *Zeitschrift Für Anorg. Allg. Chemie* 611, 73 (1992)
- [7] M. E. Villafuerte-Castrejón, L. Bucio, A. Sánchez-Arjona, J. Duque and R. Pomés, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 58, i69 (2002)
- [8] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751 (1976)
- [9] S Ouyang, and J. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7757 (2011)
- [10] D. Nie, T. Xue, Y. Zhang and X. Li, *Sci. China Ser. B Chem.* 51, 823 (2008)
- [11] H. Serier, M. Gaudon and M. Ménétrier, *Solid State Sci.* 11, 1192 (2009)
- [12] C. Liu, Z. Xu, Y. Zhang, J. Fu, S. Zang and Y. Zuo, *Mater. Lett.* 139, 279 (2015)
- [13] N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, A. Rougier, J. B. Leriche and C. Guery, *J. Mater. Chem.* 10, 2315 (2000)
- [14] B-H. Liao, C-C. Kuo, P-J. Chen and C-C. Lee, *Appl. Opt.* 50, C106 (2011)
- [15] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He and B. H. Zhao, *J. Appl. Phys.* 101, 083705 (2007)
- [16] I. Suzuki, Ph. D. thesis, Osaka University (2016), Retrieved from <http://dx.doi.org/10.18910/55938>
- [17] K. Hümmer, *Phys. Status Solidi* 56, 249 (1973)
- [18] Y. Wang, J. Zhu and W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 104, 1 (2014)
- [19] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.* 123, 299C (1976)
- [20] M. Feneberg, J. Nixdorf, C. Lidig, R. Goldhahn, Z. Galazka, O. Bierwagen and J. S. Speck, *Phys. Rev. B* 94, 239905 (2016)
- [21] H. Kostlin, R. Jost and W. Lems, 87, 87 (1975)
- [22] K. Utsumi and I. Iigusa, *TOSHO Reseach Technol. Rev.* 47, 11 (2003)
- [23] T. Omata, N. Ueda, N. Hikuma, K. Ueda, H. Mizoguchi, T. Hashimoto and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 62, 499 (1992)
- [24] A. Segura, J. A. Sans, D. Errandonea, D. Martinez-García and V. Fages, *Appl. Phys. Lett.* 88, 011910 (2006)
- [25] M. V. Castro and C. J. Tavares, *Thin Solid Films* 586, 13 (2015)

## 第6章 総括

本研究では、ウルツ鉱型構造の超構造である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  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  $\beta\text{-CuGaO}_2$ 、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  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。本章では、これまでの研究で得られた成果や知見を述べ、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造を有する準安定なナローギャップ酸化物半導体を素子へと応用する上で今後開発すべき技術について議論し、本論文を総括する。

第2章では、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  と  $\beta\text{-AgGaO}_2$  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。 $\beta\text{-AgGaO}_2$  では  $\text{Ag}^+$  イオンと  $\text{Ga}^{3+}$  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、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  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  $\beta\text{-AgAlO}_2$  や  $\beta\text{-LiGaO}_2$  との比較から、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  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-band の決定機構を提案した。

第3章では、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  と  $\beta\text{-AgGaO}_2$  の熱安定性を熱分析と高温 X 線回折から研究した。 $\beta\text{-CuGaO}_2$  は大気中では 300°C 以上で  $\text{Cu}^+$  イオンが酸化し  $\text{CuO}$  と  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  を生成するのに対し不活性雰囲気では 460 °C 以上でこの組成の安定相であるデラフォサイト型  $\alpha\text{-CuGaO}_2$  に相変態することを見出した。一方、 $\beta\text{-AgGaO}_2$  は酸素雰囲気では 700 °C 以上で、不活性雰囲気では 600 °C 以上でいずれも金属 Ag と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  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あれば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。

第4章では、Ga サイトへの Al の固溶による、 $\beta\text{-CuGaO}_2$  のバンドギャップエンジニアリングを研究した。 $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  表記で  $0 \leq x \leq 0.7$  では  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造の  $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  相が生成し、エネルギー-band ギャップを 1.47 eV から 2.09 eV まで広げることに成功した。 $\beta\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  相の結晶構造解析から  $x < 0.6$  の組成域では  $\text{CuO}_4$  と  $(\text{Ga}, \text{Al})\text{O}_4$  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  $\beta\text{-CuGaO}_2$  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-band ギャップを有することが示唆された。すなわち、 $1.5 \leq E_g \leq 1.9$  eV の直接遷移型エネルギー-band 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、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造を有する仮想的な  $\beta\text{-CuAlO}_2$  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  $x \geq 0.6$  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。 $x > 0.7$  の組成域では  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  型構造の  $\gamma\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  が生成し、そのエネルギー-band 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つた。第一原理計算から  $\gamma\text{-CuAlO}_2$  は間接遷移型半導体であることを明らかにし、 $x > 0.7$  の  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  型構造の  $\gamma\text{-Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$  混晶も間接遷移型半導体であることが示唆された。

第5章では、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> や  $\beta$ -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。 $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> の Ga サイトに Ti をドーピングした  $\beta$ -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 をドープした  $\beta$ -Ag(Ga<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> を作製した。 $x=0$  の  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> は室温で電気伝導度が  $4 \times 10^{-5}$  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  $\beta$ -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  $1 \times 10^{-2}$  Scm<sup>-1</sup> であり、Ti ドーピングした  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> 前駆体のイオン交換により  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> にキャリア電子を注入できることを明らかとした。

本研究で  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> は室温付近で動作する素子として使用するのに十分な安定性を有し、かつ、バンドギャップエンジニアリングや伝導性制御も可能であることが明らかとされ、太陽電池や LED へと応用可能な材料であることが示された。また、ごく最近、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> の Cu サイトを Li で置換することで可視光全域にわたるバンドギャップエンジニアリングも可能であることも報告されており、LED 材料としての期待は膨らんでいる。 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> については既に薄膜化の研究も開始されているが、スパッタリング法や電子ビーム蒸着法で作製した  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> 前駆体薄膜では Na が欠損した組成となることから良質な  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 薄膜を得るには至っていない。太陽電池素子や LED 素子のように多層構造を必要とする素子では、薄膜化技術の確立は必須であり、今後必ずや解決しなければならない技術課題のひとつである。また、本研究では  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> の焼結体において伝導性制御を達成しているが、 $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 焼結体では p 型、n 型のいずれでも不純物ドーピングによる伝導性制御が達成されていない。これは  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 焼結体中ではキャリアをトラップする複合点欠陥などが形成されているためと推察しており、良質な薄膜堆積技術さえ確立すれば伝導性の制御も十分可能であると期待される。

本研究で得られた  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> と  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> を半導体材料として応用するのに必要な基礎的知見および技術を足掛かりに、これらのナローギャップ酸化物半導体の素子化が実現すると、資源の制約を受けず、かつ、真に安全で環境にやさしい半導体素子となる。今後の実際的な研究の進展を期待し、本論文を閉じる。

## 謝辞

本論文は、筆者が大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻マテリアル科学コース博士課程に在籍中の成果をまとめたものとなります。この論文執筆にあたり、数えきれないほどの人にご支援いただいたこと、心より深謝いたします。

本論文の主査として、ご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院 工学研究科 藤本慎司教授に厚く御礼申し上げます。私が大阪大学を離れ、東北大学へ移る際も快く籍を置かせてくださいました。東北大学に移ってからも気にかけてくださり、先生の心配りなくしては博士論文の遂行もなかったかと思います。心から、感謝いたします。

本論文の執筆にあたり、副査としてだけでなく、日ごろから多大なるご指導、ご鞭撻賜りました東北大学 多元物質科学研究所 小俣孝久教授に厚く御礼申し上げます。公私ともに立ち止まりそうになった私を見放さず、前に進めるよう導いてくださったおかげで、現在の私があると思います。心より、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 山下弘巳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 関野徹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 土谷博昭准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。

本研究におけるSPring-8での放射光X線測定に関してご協力と助言を賜りました、物質・材料研究機構 技術開発共用部門 高輝度放射光ステーション 坂田修身ステーション長、田中雅彦氏、勝矢良雄氏に厚く御礼申し上げます。

本研究における高温X線測定に関してご協力と助言を賜りました、物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 三好正悟氏に厚く御礼申し上げます。

本研究における構造未知新物質のリートベルト解析で多大なる助言を賜りました、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御礼申し上げます。

本研究全体を通し試料の提供や実験に関する助言を惜しむことなくしてくださった、パナソニック株式会社 坂井全弘氏、浅野洋氏に厚く御礼申し上げます。

本研究全体を通し数多くの助言を賜り、最後まで不出来な後輩である私の面倒を見てくださった敬愛すべき先輩である鈴木一誓氏に心より厚く御礼申し上げます。

本研究における3章、4章の実験を手助けしてくれた水野裕貴氏、竹村沙友理氏に厚く御礼申し上げます。2人の協力なくしてこの論文の遂行は成しえなかつたと思います。

また、ともに研究室での日々を歩んでくださった大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 材料精製工学領域研究室ならびに東北大学 多元物質科学研究所 小俣研究室の皆様には公私ともに大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。本来であればお世話になった人全員の名前を挙げるべきところではありますが、挙げだすときりがないためひとまとめとすることお許しください。

最後に、私のことをいつも滋賀県から案じ、支え、応援しながら、やりたいことをやりたいようにやらせてくれた両親に心から感謝し、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-VI<sub>2</sub> 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 15J00261)  
“ウルツ鉱型構造を有するナローギャップ酸化物半導体の伝導性制御と太陽電池への応用”

## 研究業績リスト

### (本研究に関する投稿論文) すべて査読あり

1. "Controlling the electrical conductivity of ternary wurtzite-type and metastable  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> by impurity doping", H. Nagatani, I. Suzuki, S. Takemura, S. Fujimoto, T. Omata, *AIP Advances* 8, 085203 (2018). doi: 10.1063/1.5046361
2. "Variation of crystal structure and optical properties of wurtzite-type oxide semiconductor alloys of  $\beta$ -Cu(Ga,Al)O<sub>2</sub>", H. Nagatani, Y. Mizuno, I. Suzuki, M. Kita, N. Ohashi, T. Omata, *J. Appl. Phys.* 121, 235103 (2017). doi: 10.1063/1.4985700
3. "Structural and thermal properties of a ternary narrow gap oxide semiconductor; wurtzite-derived  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>", H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, T. Omata, *Inorg. Chem.* 54, 1698–1704 (2015). doi: 10.1021/ic502659e
4. "Structure of  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>; ternary I-III-VI<sub>2</sub> oxide semiconductor with a wurtzite-derived structure", H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, M. Tanaka, Y. Katsuya, O. Sakata and T. Omata, *J. Solid State Chem.* 222, 66–70(2015). doi: 10.1016/j.jssc.2014.11.012

### (その他の投稿論文) すべて査読あり

1. "Fabrication of  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> thin-films by ion-exchange of  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> thin-films", I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, T. Omata, *Appl. Phys. Express* 10, 095501(2017). doi: 10.7567/APEX.10.095501
2. "First-principles study of CuGaO<sub>2</sub> polymorphs: Delafossite  $\alpha$ -CuGaO<sub>2</sub> and wurtzite  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>", I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi, T. Omata, *Inorg. Chem.* 55, 7610–7616(2016). doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01012
3. "First principles calculations of ternary wurtzite  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>", I. Suzuki, H. Nagatani, M. Kita, Y. Iguchi, C. Sato, H. Yanagi, N. Ohashi, T. Omata, *J. Appl. Phys.* 119, 095701 (2016). doi: 10.1063/1.4942619
4. "Wurtzite CuGaO<sub>2</sub>: A New Direct and Narrow Band Gap Oxide Semiconductor Applicable as a Solar Cell Absorber", T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi and N. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 3378 (2014).

### (総説)

1. "Wurtzite-derived ternary I-III-O<sub>2</sub> semiconductors", T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16, 024902 (2015). doi:10.1088/1468-6996/16/2/024902

### (本研究に関する出願特許)

1. 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. Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, and Takahisa Omata, “Control of Electrical Conductivity of Ternary Wurtzite  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>”, *9<sup>th</sup> International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials*, Taipei, Taiwan, October 31 2016 (POSTER).
2. Yuki Mizuno, Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita and Takahisa Omata, “Band Gap Engineering of Wurtzite-type Narrow Band Gap Semiconductor  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>”, *The 9<sup>th</sup> International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9)* Tsukuba, Japan, October 20 2015 (POSTER).
3. Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “A New Ternary Oxide Semiconductor; Wurtzite CuGaO<sub>2</sub>”, *8<sup>th</sup> International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials*, Niagara Falls, Canada, September 8 2014 (POSTER).
4. Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “A New Direct and Narrow Band Gap Oxide Semiconductor; Wurtzite CuGaO<sub>2</sub>”, *The 3rd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion*, Yamanashi, Japan, August 25 2014 (POSTER).
5. Yuki Mizuno, Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita and Takahisa Omata, “Band Gap Engineering of Wurtzite-Derived CuGaO<sub>2</sub> with CuAlO<sub>2</sub>”, *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 CuGaO<sub>2</sub>”, *The 8<sup>th</sup> International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8)*, Yokohama, Japan, June 26 2014 (POSTER).
7. Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “A New Ternary Oxide Semiconductor; Wurtzite CuGaO<sub>2</sub>”, *8<sup>th</sup> International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials*, Niagara Falls, Canada, September 8 2014 (POSTER).

#### (本研究に関する国内学会での発表)

1. 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>,  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> 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）

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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>,  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> 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プ半導体  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 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. 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>』  
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）
5. 水野裕貴、長谷拓、鈴木一誓、喜多正雄、小俣孝久、『CuAlO<sub>2</sub>との混晶化によるウルツ鉱型 CuGaO<sub>2</sub> のバンドギャップエンジニアリング』、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. 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>,  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> 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）
7. 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>』、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-O<sub>2</sub> 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. 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;  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>』、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6日（口頭）
10. 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>』、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）

#### （他の国際会議での発表）

1. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Masao Kita and Takahisa Omata, “Fabrication of  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> Thin Films; An Oxide Thin-Film Solar Cell Absorber”, The 9<sup>th</sup> 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>”, *17<sup>th</sup> 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> Thin Films”, *17<sup>th</sup> 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>”, *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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> and  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>”, *2014 MRS Fall Meeting & Exhibit*, Boston, USA, December 1 2014 (POSTER).
7. 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> and  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>”, *8<sup>th</sup> International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials*, Niagara Falls, Canada, September 8 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 Structures of Wurtzite  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> and  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>”, *The 3rd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion*, Yamanashi, Japan, August 25 2014 (POSTER).
9. 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> and  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>”, *The 8<sup>th</sup> International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8)*, Yokohama, Japan, June 26 2014 (POSTER).
10. Issei Suzuki, Hiraku Nagatani, Yuta Arima, Masao Kita and Takahisa Omata  
“Band Gap Engineering of ZnO by Alloying with  $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub>”, *The 2nd International Seminar: International Workshop on Green Energy Conversion*, Nagano, Japan, September 2 2013 (POSTER).

#### (その他の国内学会での発表)

1. 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>』、日本セラミックス協会 2015 年・年会、岡山、2015 年 3 月 20 日（口頭）

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、『ウルツ鉱型  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub> 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）
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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> 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）
4. 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 Cu<sub>2</sub>ZnGeO<sub>4</sub> 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）
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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> 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、『AgGaO<sub>2</sub> 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. 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>、 $\beta$ -AgGaO<sub>2</sub> 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）

#### （受賞）

1. 優秀発表賞 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;  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>』、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 6 日
2. 学生講演賞 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  $\beta$ -CuGaO<sub>2</sub>』、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
3. First Prize Poster Award Hiraku Nagatani, Issei Suzuki, Masao Kita, Hiroshi Yanagi, Naoki Ohashi and Takahisa Omata, “A New Direct and Narrow Band Gap Oxide Semiconductor; Wurtzite CuGaO<sub>2</sub>”, The 8<sup>th</sup> International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8), Yokohama, Japan, June 26 2014.