

Oral presentation | 21 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices" :
21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

📅 Wed. Sep 20, 2023 9:00 AM - 11:45 AM JST | Wed. Sep 20, 2023 12:00 AM - 2:45 AM UTC | 🏢 A302 (KJ Hall)

[20a-A302-1~10] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

Yasushi Hirose(Tokyo Metropolitan Univ.), Tetsuya Yamamoto(Kochi Univ. of Tech.)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[20a-A302-1] Deposition of $\text{Mg}_{0.57}\text{Zn}_{0.43}\text{O}$ thin film by reactive cosputtering using Mg and Zn targets and fabrication of piezoelectric devices

○Haruyuki Endo¹, Takayuki Nihei¹, Kazuyuki Meguro¹, Yasube Kashiwaba² (1.Iwate Ind. Res. Inst., 2.Iwate Univ.)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[20a-A302-2] Size dependence of random lasing characteristics in ZnO microparticle

○(M1)souta yoshino¹, Taisei Yamamoto^{2,3}, Toshihiro Nakamura¹ (1.Hosei Univ., 2.Osaka Univ., 3.Hakusui Tech Co. Ltd.)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[20a-A302-3] Effects of Solvents on NiO Thin Films by Electrostatic Spray Deposition

○Keito Okubo¹, Keisuke Tomono¹, Kohta Hori¹, Mutsumi Sugiyama^{1,2} (1.Tokyo Univ. Sci., 2.RIST)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[20a-A302-4] Hydrogen treatment of NiO epitaxial layers

○Takashi Yasuda¹, Mizuru Kimura¹, Shogo Satomi¹, Shinji Nakagomi¹ (1.ISU)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[20a-A302-5] Evaluation of Electrical Properties in $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ Films Grown by Mist CVD Using Various In-based Materials as Source Precursors

○Takumi Yamamoto¹, Akito Taguchi¹, Rie Yamada¹, Hiroki Nagai¹, Takeyoshi Onuma¹, Tohru Honda¹, Tomohiro Yamaguchi¹ (1.Kogakuin Univ.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[20a-A302-6] [Young Scientist Presentation Award Speech] Growth mechanisms of $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ and its coherent film

○Hitoshi Takane¹, Takayoshi Oshima², Katsuhisa Tanaka¹, Kentaro Kaneko³ (1.Kyoto Univ., 2.NIMS, 3.Ritsumeikan Univ.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[20a-A302-7] Low-temperature carrier transport properties of $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$

○(D)Hitoshi Takane¹, Itsuhiro Kakeya¹, Hirokazu Izumi², Takeru Wakamatsu¹, Yuki Isobe¹, Kentaro Kaneko³, Katsuhisa Tanaka¹ (1.Kyoto Univ., 2.Hyogo Pref. Inst. of Tech., 3.Ritsumeikan Univ.)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[20a-A302-8] Hole Trapping Centers in Group III Impurity Doped MgO Films

○(M1)Toshiki Mitomi¹, Wataru Kosaka¹, Masaki Matuda¹, Kotaro Ogawa¹, Kusaka Hiroya¹, Yuichi Ota², Kentaro Kaneko³, Tomohiro Yamaguchi¹, Toru Honda¹, Shizuo Fujita⁴, Takeyoshi Onuma¹ (1.Kogakuin Univ., 2.TIRI, 3.Ritsumeikan Univ., 4.Kyoto Univ.)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[20a-A302-9] Local Structural Analysis of Transparent Conducting Anatase TiO₂ Films

○Tomohito Sudare¹, Reiichi Ueda¹, Ryota Shimizu^{1,2}, Ryo Nakayama¹, Naoomi Yamada³, Taro Hitosugi^{1,2}
(1.Univ. Tokyo, 2.Tokyo Tech., 3.Chubu Univ.)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[20a-A302-10] Effects of Postannealing under Atmospheric Pressure on the Properties of Conductive W-Doped In₂O₃ Films with Thicknesses of Less than 10 nm Deposited on Glass Substrates

○(PC)Rajasekaran Palani¹, Yugo Okada², Makoto Maehara², Hisashi Kitami², Shintaro Kobayashi³, Katsuhiko Inaba³, Hisao Makino¹, Kimio Kinoshita², Tetsuya Yamamoto¹ (1.Kochi Univ. Tech., Res. Inst., 2.Sumitomo Heavy Industries, Ltd., 3.Rigaku Corp.)

Mg と Zn ターゲットを使用した反応性同時スパッタリングによる Mg_{0.57}Zn_{0.43}O 薄膜の成膜と圧電素子の作製

Deposition of Mg_{0.57}Zn_{0.43}O thin film by reactive cosputtering using Mg and Zn targets and fabrication of piezoelectric devices

岩手県工技センタ¹, 岩手大², [○]遠藤治之¹, 二瓶貴之¹, 目黒和幸¹, 柏葉安兵衛²

Iwate Ind. Res. Inst.¹, Iwate Univ.², [○]H. Endo¹, T. Nihei¹, K. Meguro¹, and Y. Kashiwaba²

E-mail: haru-endo@pref.iwate.jp

1. はじめに 我々は内燃機関等に使用される燃焼圧センサへの応用を目的とし、高温用 ZnO 圧力センサ開発を進めてきた¹⁾。このセンサは ZnO の圧電性を利用したもので、高感度・高速応答等の特長を持つが、250°C 以上の高温では素子インピーダンス低下の影響が顕著になり出力電圧ドリフトが発生するという問題がある。そこで Mg_xZn_{1-x}O 薄膜が高抵抗率で且つ圧電性を有することに着目し³⁾、Mg_xZn_{1-x}O/ZnO 構造圧電素子について研究を進めている⁴⁾。本発表では、Mg_xZn_{1-x}O 薄膜をスパッタ法で積層した素子の直流抵抗と共振・反共振法によるインピーダンスの温度特性について報告する。

2. 実験及び結果 実験には両面ミラー高抵抗 ZnO 基板((0001)、 $\rho=10^8 \Omega \cdot \text{cm}$; 東京電波(株))を使用し、Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の成膜には超高真空マグネトロンスパッタ装置(MPS-3000: ULVAC)を使用した。ZnO 基板の Zn 面を逆スパッタ後、ステージ温度 400°C において Mg ターゲット(4N, 直径 120 mm, RF100 W)と、Zn ターゲット(4N, 直径 102 mm, RF50 W)を用い、スパッタガス O₂-Ar (30 sccm:10 sccm, 0.65 Pa)の条件で、低温バッファ層 Mg_{0.6}Zn_{0.4}O 薄膜を膜厚 13 nm 成膜後、795°C において Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を 0.27 μm 成膜した。反射スペクトル等の測定結果から、得られた Mg_xZn_{1-x}O 薄膜はバンドギャップ 4.56 eV、Mg モル分率 0.57 と見積もられた。次に、基板両面へ Pt(80 nm)/Ti(20 nm)を 1.5×1.5 mm² サイズにパターンニング後、2.0×2.0 mm² サイズにダイシングした。素子抵抗を半導体パラメータアナライザ(4200-SCS: Keithley)、圧電特性を共振・反共振法によりインピーダンスアナライザ(4294A: Agilent)を使用して、各々大気中で室温から 400°C まで測定した。

図 1 に直流で測定した素子抵抗の温度依存性を示す。同一 ZnO 基板上に作製した Mg_{0.57}Zn_{0.43}O 薄膜の成膜されていない ZnO 素子では 150°C から素子抵抗が大きく低下するのに対し、Mg_{0.57}Zn_{0.43}O 薄膜を成膜した素子は 400°C であっても 10⁸ Ω を維

持していることから、Mg_{0.57}Zn_{0.43}O 薄膜の積層に高抵抗化の効果があることが分かった。図 2 に Mg_{0.57}Zn_{0.43}O 薄膜を成膜した素子の面積振動モードと考えられる 1.45 MHz 付近におけるインピーダンス|Z|の周波数特性の温度依存性を示す。室温から 200°C までは急峻な反共振ピークが観察されるが、250°C より高温ではピークが徐々に広がり反共振インピーダンスも低下していることが分かった。抵抗率の低下に加え誘電率や弾性定数等の温度依存性により、反共振インピーダンスの低下とピークの鈍化が発生したと考えられる。

3. まとめ Mg_{0.57}Zn_{0.43}O/ZnO 構造における素子抵抗と共振・反共振特性を測定し、直流的には素子抵抗の改善効果があるが、インピーダンスには効果が限定的であることが分かった。

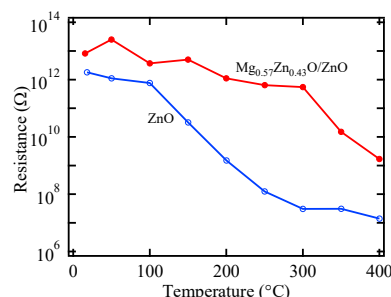


Fig. 1. Temperature dependence of resistance in the ZnO and Mg_{0.57}Zn_{0.43}O/ZnO devices.

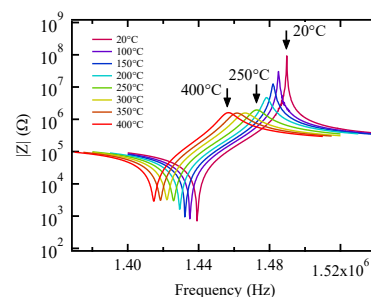


Fig. 2. Frequency dependence of impedance |Z| in the Mg_{0.57}Zn_{0.43}O/ZnO device.

参考文献

- 1) 遠藤治之ほか, 特許 5256423.
- 2) H. Endo *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 04FG08.
- 3) 遠藤治之, 特願 2020-196563.
- 4) H. Endo *et al.* ssdm2021, J-2-08, (2021).

酸化亜鉛マイクロ粒子のランダムレーザー特性のサイズ依存性評価

Size dependence of random lasing characteristics in ZnO microparticle

法政大院理工¹, 大阪大産研², ハクスイテック³, [○](M1)吉野 颯汰¹, 山本 泰生^{2,3}, 中村俊博¹

Hosei Univ.¹, Osaka Univ.², Hakusui Tech Co. Ltd.³, [○]Souta Yoshino¹, Taisei Yamamoto^{2,3}, Toshihiro

Nakamura¹

E-mail: nakamura@hosei.ac.jp

1. 背景: 光利得媒質と散乱体を兼ねた酸化亜鉛粒子によるランダムレーザーは簡易なレーザー光源への応用が期待されている¹⁾。一方、ランダム性に起因したマルチモード発振や散乱損失による高しきい値などの課題も抱えている。これらの課題に向けて欠陥を有する散乱体構造²⁾などが提案されているが、当研究グループでは、酸化亜鉛マイクロ粒子を用いた少数モード発振を示すランダムレーザーの実証を行ってきた³⁾。今回、このマイクロ粒子ランダムレーザーの特性最適化のため、レーザー発振特性のサイズ依存性について詳細に評価した。

2. 実験方法: Si 基板上に酸化亜鉛マイクロ粒子（平均粒径 13 μm 、ハクスイテック）を単分散させ試料とした。顕微分光装置によりレーザー特性評価を行った。顕微測定空間分解能は 0.8 μm^2 、励起源として波長 355 nm の 200 ps パルスレーザー（周波数 2kHz）を用いた。

3. 結果と考察: Fig. 1(a), 1(b)に粒径 12 μm 、Fig. 1(c), 1(d)に 3.4 μm の酸化亜鉛粒子のしきい値付近のレーザー発振スペクトルおよび励起強度依存性を示す。挿入図は粒子の電子顕微鏡画像である。両者ともに粒子内ランダム散乱³⁾に起因する少数モードレーザー発振が観測できる。励起強度依存性から明確なしきい値挙動が見られ、しきい値はそれぞれ 32 μW , 11 μW であった。同様の測定を多数の粒子に対して行い得た、粒子サイズに対するしきい値の散布図を Fig. 1(e)に示す。このデータから相関係数を

求めたところ 0.69 でありサイズに対してしきい値は正の相関をとる、つまり粒径増加につれ、発振しきい値が増加することが確認できた。これは、粒径が小さいほど光閉じ込め効果が顕著となり、共振器損失が減少したためと考えられる。本講演では最大モード数評価などを踏まえサイズ依存レーザー特性の詳細を報告する。

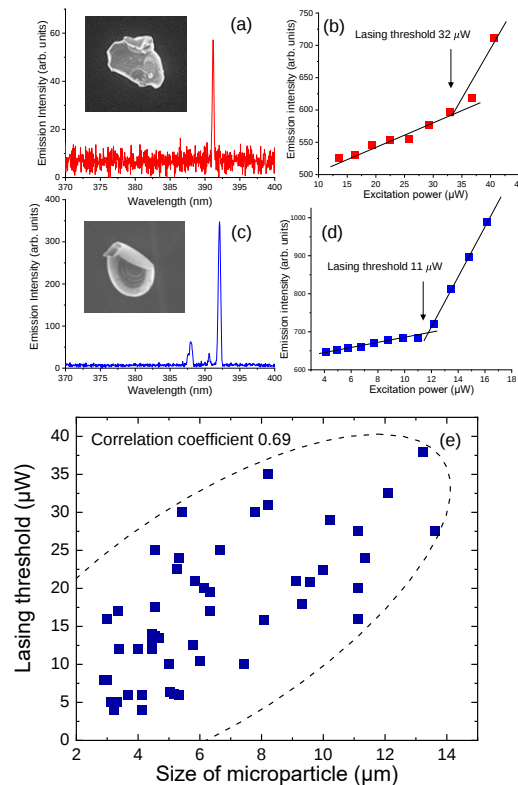


Fig. 1 (a), (c) Lasing spectra of ZnO microparticles. (b), (d) The excitation power dependence. (e) Scatter diagram of particle size vs. lasing threshold.

文献: 1) T. Okamoto, Oyo buturi **43**, 211 (2014). 2) H. Fujiwara et al. Appl. Phys. Lett. 102, 061110, (2013). 3) T. Nakamura, et. al, Optics. Lett. 40, 2661, (2015).

静電スプレー法において溶媒が NiO 薄膜に与える影響

Effects of Solvents on NiO Thin Films by Electrostatic Spray Deposition

東京理科大学 創域理工¹/総研²,

°大久保 慶人¹, 友野 恵介¹, 堀 孝太¹, 杉山 睦^{1,2}

1. Faculty of Science and Technology / 2. RIST, Tokyo Univ. of Science

°K. Okubo¹, K. Tomono¹, K. Hori¹, M. Sugiyama^{1,2} E-mail: optoelec@rs.tus.ac.jp

【はじめに】 酸化ニッケル(NiO)は p 型の導電性を示し、4.0 eV の禁制帯幅を有する透明酸化物半導体である[1]。伝導帯最小値が真空準位に近いこと、結晶 Si 太陽電池[2]やバルクヘテロ接合型有機太陽電池[3]などに対する正孔輸送層としての利用が報告されている。今回、低コストかつ簡便な装置構成で実現できる堆積法として、静電スプレー法(electrostatic spray deposition : ESD)に着目した。ESD はノズル-基板間に高電圧を印加することで溶液をスプレー化して堆積、熱分解によって薄膜を形成するプロセスである。ESD において、溶媒の特性や装置条件が薄膜の表面形態に多様な変化を与えると報告されている[4]。しかし ESD における NiO 薄膜の結晶成長メカニズムは明らかになっておらず、表面粗さの抑制、結晶子サイズの増加、電気特性の制御などに関する手法は確立されていない。本研究ではスプレー状態に溶媒の物性が大きく影響することに着目し、ESD において溶媒が NiO 薄膜の諸特性に与える影響について検討した。

【実験方法】 アルカリフリーガラス基板上に RF マグネトロンスパッタ法を用いて酸化亜鉛(ZnO)を成膜し、その上に ESD を用いて NiO 薄膜を堆積した。前駆体に塩化ニッケル(NiCl₂)、溶媒に 5 種類の有機溶媒を用いて、5 mM の前駆体溶液を調製した。溶液流速を 0.5 mL/h、噴霧中の基板表面温度を 250 °C、印加電圧を 8.0 kV として 10 min の ESD 堆積を行った後、大気中 500 °C で 10 min のアニール処理を行った。レーザー顕微鏡を用いて NiO 薄膜表面の算術平均粗さ(R_a)を評価した。

【結果及び考察】 図1に、異なる有機溶媒を用いて堆積した際の、溶媒の粘度及び沸点に対する NiO 薄膜の R_a の推移を示す。溶媒の粘度に対して NiO 薄膜の表面粗さが変化することが確認された。また、溶媒の沸点が大きいほど NiO 薄膜の表面粗さが小さくなることを確認された。溶媒の粘度はスプレー形成時の液滴の大きさ、溶媒の沸点は液滴が基板に着地した際の溶液の広がりに影響すると考えられる。NiO 薄膜の表面形態について、溶媒の粘度と沸点のどちらによる影響がより大きいのかを検討する必要があると考えている。

【謝辞】 本研究は、科研費(基盤 C)21K04696、JST 共創の場形成支援プログラム(COI-NEXT)、東京理科大学総合研究院再生可能エネルギー技術研究部門、およびスペースシステム創造研究センターの支援を受けた。

【参考文献】 [1] Our group, APL¹¹⁰(2017)181102.[2] Xue, *et al.*, JAP¹²³(2018)143101. [3] Irwin, *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. ¹⁰⁵(2008)2783. [4] Chen, *et al.*, J. Mater. Chem. ⁶(1996)765.

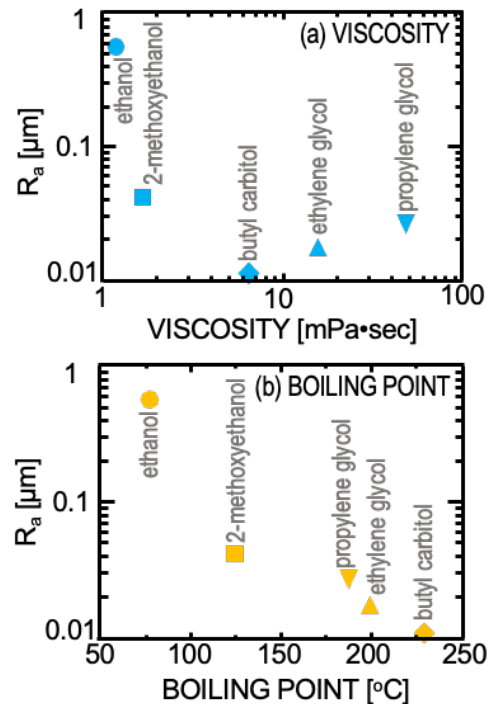


図 1. 溶媒の(a)粘度と(b)沸点が NiO 薄膜の算術平均粗さ R_a に与える影響

NiO エピタキシャル結晶の水素処理効果

Hydrogen treatment of NiO epitaxial layers

石巻専修大学 ○ 安田 隆, 木村瑞瑠, 里見翔吾, 中込真二

Ishinomaki Senshu Univ. ○Takashi Yasuda, Mizuru Kimura, Shogo Satomi, Shinji Nakagomi

E-mail: yasuda@isenshu-u.ac.jp

はじめに：NiO は、3.7 eV のバンドギャップを有する岩塩型構造の酸化物結晶であり、p 型伝導を示す数少ない材料として、紫外発光デバイスやパワーデバイスへの応用が期待されている。我々は、これまでに、ゾル・ゲルディップ法という簡便な溶液塗布技術を用いて、MgO(001) 基板上に、NiO(001) 薄膜がエピタキシャル成長することを確認している*。NiO 薄膜の電気特性を制御するためには、ワイドギャップ材料の伝導度に大きく寄与する水素の効果を、あらかじめ確認する必要がある。本研究は、水素ガス中で熱処理した NiO の結晶性および電気特性を評価して、水素が NiO 結晶へ及ぼす影響を解明することを目的とする。

実験：ゾル・ゲル原料（酢酸ニッケル四水和物 + 2-メトキシエタノール + アミノエタノール）を、MgO(001) 基板上に塗布・乾燥（500℃）して、600℃ 以上で焼成（大気中）することで、単結晶 NiO 薄膜が得られる。この結晶を、水素・窒素の混合雰囲気中で熱処理（350～390℃）して、その結晶性および電気特性を評価した。次いで、特性の変化した試料については、大気中および窒素ガス中で再処理（150～500℃）することにより、水素の役割を検討した。

結果：透明・高抵抗な as-grown NiO は、390℃ の水素処理で、黒色となり、n 型伝導を示す（図 1）。この試料の XRD ($2\theta - \omega$ スキャン) において、NiO の 002 回折線は完全に消失しており、試料はアモルファス化していると考えられる（図 2）。さらに、XRD の高角度側をチェックすると、Ni 金属の 111, 200, 220 反射が観測されており、水素処理により、NiO 結晶から酸素が引き抜かれ、結晶内に Ni 金属が析出しているかのように見える（図 3）。一方、水素処理した試料を再熱処理することにより、逆過程（高抵抗・透明化・単結晶化）が観測される。大気中の熱処理で、酸素が補充されて結晶が復活することは自然であるが、酸素の存在しない窒素雰囲気中でも同様な現象が観測されており、水素の役割の理解には、基板からの酸素の拡散や、水素ドナーの可能性も考慮して、検討する必要がある。



図 1: 表面写真

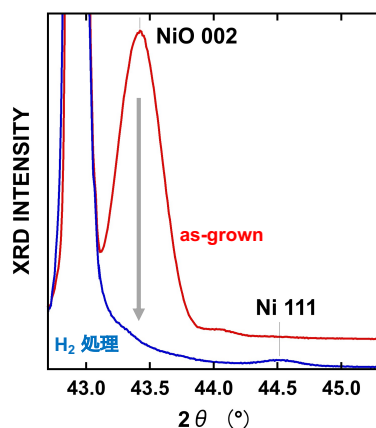


図 2: 390℃ 水素処理試料の XRD

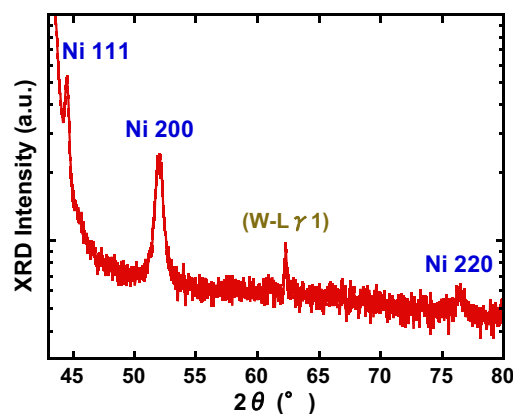


図 3: 水素処理試料の高角度側 XRD

* 2020 春応物 13a-D419-9

各種 In 系材料を出発原料に用いた Mist CVD 成長における α - In_2O_3 薄膜の電気的特性に関する評価

Evaluation of Electrical Properties in α - In_2O_3 Films Grown by Mist CVD

Using Various In-based Materials as Source Precursors

工学院大学, [○](M2)山本 拓実, 田口 義士, 山田 梨詠, 永井 裕己,

尾沼 猛儀, 本田 徹, 山口 智広

Kogakuin Univ., [○]T. Yamamoto, A. Taguchi, R. Yamada, H. Nagai,

T. Onuma, T. Honda, and T. Yamaguchi

E-mail: cm22046@ns.kogakuin.ac.jp

Mist CVD 法は、大気圧下での成長が可能であるため、簡易的な装置構成かつ低コストで成膜を行う手法である。これまでに、酸化インジウム(In_2O_3) や酸化ガリウム(Ga_2O_3)などの酸化物半導体単結晶膜が実現されている[1]。 In_2O_3 の結晶構造には、最安定相の体心立方晶ビクスバイト型(c- In_2O_3)と準安定相の菱面体晶コランダム型(α - In_2O_3)が存在する。なかでも、 α - In_2O_3 はワイドギャップ(3.7 eV)[2]を活かしたパワーデバイスへの応用が期待されている。本研究室では、In 系粉末と塩酸を用いて α - Al_2O_3 基板上に In_2O_3 直接成長に成功している[3]。現在 α - In_2O_3 成長の出発原料としては、In アセチルアセトナート: $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ($\text{In}(\text{acac})_3$)が広く用いられており、 $\text{In}(\text{acac})_3$ に含まれるアセチルアセトナート錯体が結晶成長に影響を与えることが報告されている[4]。一方で、本研究室において炭素を含まない In_2O_3 パウダーを出発原料とし、塩酸を用いることでキャリア濃度が 10^{17} cm^{-3} 台の高品質な α - In_2O_3 薄膜成長が可能であることを報告している[5,6]。しかし、成膜される In_2O_3 のキャリアの起源は十分に解明されていない。本研究では Mist CVD 法による様々な In 系材料を用いた α - In_2O_3 成長を行い、得られた試料に対し電気的特性を評価した。

Mist CVD 法を用いて(0001) α - Al_2O_3 基板上に In_2O_3 薄膜の成長を行った。原料となる In 系材料には、 $\text{In}(\text{acac})_3$ 、 In_2O_3 パウダー、塩化インジウム: InCl_3 及び金属 In を準備した。 $\text{In}(\text{acac})_3$ を濃度 36%の塩酸に 0.10 mol/L になるよう混合した。同様に、 In_2O_3 パウダー、 InCl_3 、金属 In をそれぞれ 0.05, 0.10, 0.10 mol/L になるように塩酸に混合した。このとき、塩酸濃度を 0.82 ~ 2.3 mol/L の間で変化させた。その後、超純水を加え調製し、この原料溶液 100 mL を成長に使用した。成長条件は、成長温度 550°C、キャリアガス(O_2)流量 5.0 atm·L/min., 希釈ガス(O_2)流量 0.5 atm·L/min. で 60 分間成長した。得られた薄膜に対して、X 線回折(XRD) θ -2 θ 測定による結

晶構造評価、室温でのホール効果測定による電気的特性評価を行った。

Fig. 1 に成長した In_2O_3 薄膜のホール移動度とキャリア濃度の関係を示す。すべての出発原料で、塩酸濃度増加により α - In_2O_3 単相膜が得られることが分かった。このとき、 In_2O_3 パウダー、 InCl_3 粉末、金属 In を用いた溶液において、塩酸濃度の増加に伴い電気的特性の向上が見られた。一方で、 $\text{In}(\text{acac})_3$ を出発原料とした成長では、塩酸濃度増加による電気的特性の向上は見られなかった。この結果から、Mist CVD 成長による α - In_2O_3 薄膜において、原料溶液由来の不純物が電気的特性に影響を与えることが示唆された。

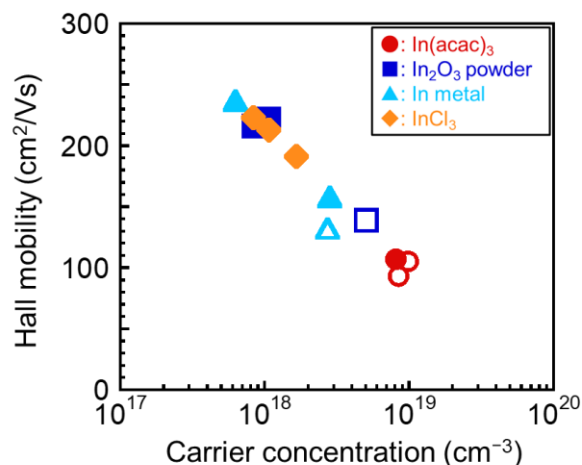


Fig.1 Relationship between hall mobility and carrier concentration in grown In_2O_3 thin films using various In-based materials.
(Close symbol: single phase film, Open symbol: c-phase included film.)

- [1] K. Kaneko *et al.*, Appl. Phys. Express **8**, 095503(2015).
- [2] N. Suzuki *et al.*, J. Cryst. Growth **401**, 670 (2014).
- [3] T. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Express **13**, 075504 (2020).
- [4] K. Uno *et al.*, Appl. Phys. Lett. **177**, 052106 (2020).
- [5] A. Taguchi *et al.*, Phys. Status Solidi B **259**, 2100414 (2021).
- [6] A. Taguchi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62** SF1023 (2023).

r-Ge_xSn_{1-x}O₂ の成長機構とコヒーレント薄膜の作製

Growth mechanisms of r-Ge_xSn_{1-x}O₂ and its coherent film

1. 京大, 2. 物材機構, 3. 立命館大, °高根倫史¹, 大島孝仁², 田中勝久¹, 金子健太郎³

1. Kyoto Univ., 2. NIMS, 3. Ritsumeikan Univ.,

°Hitoshi Takane¹, Takayoshi Oshima², Katsuhisa Tanaka¹, Kentaro Kaneko³

E-mail: takane.hitoshi.33v@st.kyoto-u.co.jp

次世代パワーエレクトロニクスならびに深紫外光デバイス用の材料の候補として, ルチル型 (r-) 酸化物ワイドバンドギャップ半導体の研究が盛んである. 4.7 eV のバンドギャップを持つ r-GeO₂ は, p,n 両型のキャリアタイプ制御が可能であると理論予測されていることから大きな注目を集めている. また, r-SnO₂ は 3.6 eV のバンドギャップをもち, かつ, 優れた n 型伝導性を示すことから既に透明導電膜やセンサとして応用されている. 我々はこれまで, r-GeO₂ について, r-TiO₂ 基板上でのエピタキシャル成長[1], r-SnO₂ との全組成範囲における混晶化(r-Ge_xSn_{1-x}O₂)に成功した[2]. 今回は, これまで明らかにした r-SnO₂ の成長機構と転位の挙動[3]に加え, r-GeO₂ との混晶化が成長機構に及ぼす影響について報告する.

まず r-SnO₂ は表面エネルギー密度を反映した成長形を有しながら成長し, さらに薄膜・基板界面で生じた転位が, 鏡像力効果によりファセット面に対して垂直に伸びることが分かった. さらに, r-SnO₂ は, r-TiO₂ との格子不整合のために Volmer-Weber 様式で説明される成長過程を辿る (Fig. 1 (a)). 一方, r-SnO₂ と r-GeO₂ の混晶 (r-Ge_xSn_{1-x}O₂) を合成し, Ge 組成を増加させると, 基板と薄膜の格子不整合が低減され, 中間組成の r-Ge_{0.5}Sn_{0.5}O₂ では, 成長様式が Volmer-Weber 様式から Frank-van-der-Merwe 様式へと変化することが明らかになった (Fig. 1 (b)). 加えて, XRD 逆格子マッピング測定から, この中間組成における r-Ge_{0.5}Sn_{0.5}O₂ 薄膜が r-TiO₂ 基板に対してコヒーレントに成長していることが明らかとなった (Fig. 2). また, 得られた薄膜は n 型電気伝導性を示した. この結果は, r-TiO₂ 基板と格子整合する r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜を用いることにより転位密度が低く電気伝導特性に優れたデバイスの作製が可能であることを示唆する.

本研究は, 日本板硝子材料工学助成会, JSPS 科研費 21H01811 の支援を受け, 一部の実験は物材研の共用設備 (22NM5110) を利用して実施された.

[1] H. Takane et al., *Appl. Phys. Lett.* **119**, 062104 (2021).

[2] H. Takane et al., *Phys. Rev. Mater.* **6**, 084604 (2022).

[3] H. Takane et al., *Appl. Phys. Express* **16**, 045503 (2023).

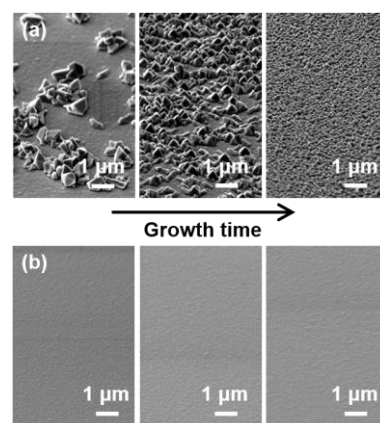


Fig. 1. Surface SEM images for growth process (from left to right) of r-SnO₂ (a) and r-Ge_{0.5}Sn_{0.5}O₂ (b) on r-TiO₂ (001) substrates.

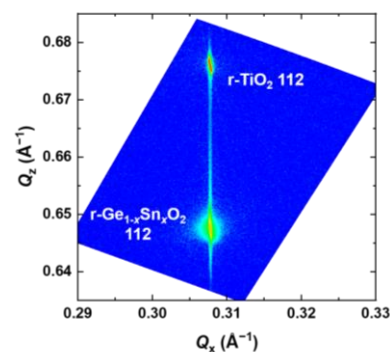


Fig. 2. XRD reciprocal space map in the vicinity of 112 diffraction spots of the coherent r-Ge_{0.5}Sn_{0.5}O₂ film on r-TiO₂ (001) substrate.

r-Ge_xSn_{1-x}O₂ における低温キャリア輸送特性 Low-temperature carrier transport properties of r-Ge_xSn_{1-x}O₂

1. 京大院工, 2. 兵庫県立工業技術センター, 3. 立命館大総研

[○]高根倫史¹, 掛谷一弘¹, 泉宏和², 若松岳¹, 磯部優貴¹, 金子健太郎³, 田中勝久¹

1. Kyoto Univ., 2. Hyogo Pref. Inst of Tech, 3. Ritsumeikan Univ.

[○]H. Takane¹, I. Kakeya¹, H. Izumi², T. Wakamatsu¹, Y. Isobe¹, K. Kaneko³, K. Tanaka¹

E-mail: takane.hitoshi.33v@st.kyoto-u.co.jp

r-GeO₂ や r-SnO₂ をはじめとするルチル型ワイドバンドギャップ酸化物半導体は, 新たなパワーエレクトロニクス材料や深紫外光デバイス用材料として注目されている[1,2]. カチオン組成の変化に応じて, バンドギャップや構造特性の変調が可能であることから, 最近ではそれらの混晶半導体である r-Ge_xSn_{1-x}O₂ の研究も盛んである[2-4]. r-Ge_xSn_{1-x}O₂ は, Sn 含有量の多い組成範囲で良好な n 型伝導性を示すことから[2,3]デバイス応用に向けて好ましい材料と考えられる一方で, r-Ge_xSn_{1-x}O₂ の電気伝導のメカニズムは未知な点が多い. そこで今回, 低温における r-Ge_xSn_{1-x}O₂ のキャリア輸送特性について調査したので報告する.

本研究では, r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜 ($x=0.28, 0.41$) を用いた. まず, 比抵抗の温度依存性から, $T \leq 15$ K で Efros-Shklovskii variable-range hopping (ES VRH) が支配的となることが示唆された. 同じ温度領域で磁気抵抗測定を行ったところ, 正・負両方の磁気抵抗を示し (Fig. 1), フリースピンを考慮した理論式 [5] によるフィッティングから, 各磁気抵抗がそれぞれスピン整列, 量子干渉に起因すること, また, 多数の散乱中心が関与する ES VRH が支配的であることが明らかになり, 比抵抗測定と矛盾しない結果となった. 一方で, $T \geq 30$ K では, 温度上昇に従い量子干渉に起因する負の磁気抵抗が減少し, さらに $T \geq 150$ K では, Lorentz 力に起因する正の磁気抵抗が発現した (Fig. 2). これは温度上昇にともなう Mott VRH への移行とバンド伝導による寄与の増加, さらに完全なバンド伝導への移行を示唆するものである.

本研究の一部は, JSPS 科研費 21H01811 および 20H02606 の助成を受けて実施された.

- [1] S. Chae et al., *Appl. Phys. Lett.* **118**, 260501 (2021).
- [2] H. Takane et al., *Phys. Rev. Mater.* **6**, 084604 (2022).
- [3] Y. Nagashima et al., *Chem. Mater.* **34**, 10842 (2022).
- [4] F. Liu et al., *Commun. Mater.* **3**, 69 (2022).
- [5] A. Shumilin et al., *Phys. Rev. B* **85**, 115203 (2012).

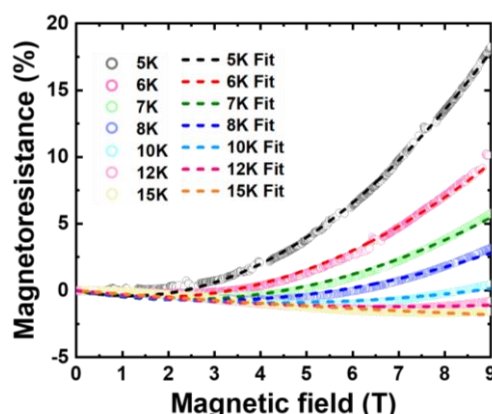


Fig. 1. Transverse magnetoresistance obtained experimentally for r-Ge_{0.41}Sn_{0.59}O₂ at $T = 5$ – 15 K (blank circle) and fitting curve (dashed line) based on the theoretical model [5].

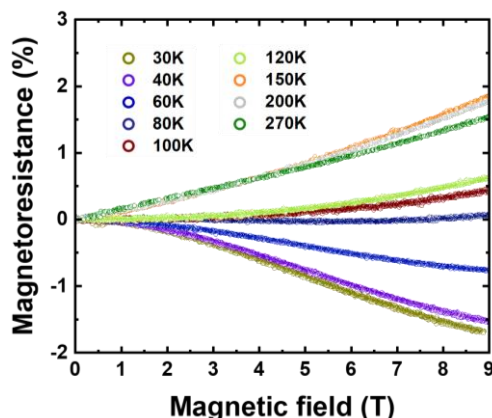


Fig. 2. Transverse magnetoresistance of r-Ge_{0.41}Sn_{0.59}O₂ at $T = 30$ – 270 K.

III 族不純物ドーピング MgO 薄膜の正孔捕獲中心

Hole Trapping Centers in Group III Impurity Doped MgO Films

工学院大¹, 都産技研², 立命館大³, 京都大⁴, [○]三富 俊希¹, 高坂 亘¹, 松田 真樹¹, 小川 広太郎¹, 日下 皓也¹, 太田 優一², 金子 健太郎³, 山口 智広¹, 本田 徹¹, 藤田 静雄⁴, 尾沼 猛儀¹
Kogakuin Univ.¹, TIRI², Ritsumeikan Univ.³, Kyoto Univ.⁴, [○]T. Mitomi¹, W. Kosaka¹, M. Matsuda¹, K. Ogawa¹, H. Kusaka¹, Y. Ota², K. Kaneko³, T. Yamaguchi¹, T. Honda¹, S. Fujita⁴ and T. Onuma¹

E-mail: cm23066@ns.kogakuin.ac.jp

[はじめに]

岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛(RS-Mg_xZn_{1-x}O)は、2.45-7.7 eV の間でバンドギャップが可変であり、VUV 域の半導体発光材料として期待される[1-4]。これまでに真空紫外線 LED の実現に向けて Al、Ga、In をドーピングした RS-Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を製作し、電気的特性の評価[5]と光学的特性の評価[6]からドナー不純物としての振る舞いについて議論してきた。本講演では、RS-Mg_xZn_{1-x}O の終端材料である MgO に Al、Ga、In をドーピングした試料の光学的特性の評価を行い、正孔捕獲中心の振る舞いについて検討した結果を報告する。

[実験]

ミスト CVD 法により MgO(100)基板上に Al、Ga または In ドーピング MgO 薄膜を成長させた。成長温度は 700°C とし、成長時間は Al ドーピング試料では 1h、Ga、In ドーピング試料では 2h とした。前駆体溶液の Al ドーピング量を 1.0 mol%、Ga、In ドーピング量を 0.9 mol%とした。膜厚は 450-850 nm であった。VUV 域のカソードルミネセンス(CL)測定では、光路を窒素で置換した VUV 分光システムを用いた[3]。また、比較として MgO ホモエピタキシャル薄膜の CL 測定を行った。

[結果と考察]

図 1 に 6 K の CL スペクトルの比較を示す。MgO ホモエピタキシャル薄膜では、7.63 eV にバンド端付近の発光を観測した他、6.2 eV にマグネシウム空孔(V_{Mg})が関与する発光帯[6,7]と、5.3 eV 付近に V_{Mg} に Al が複合した正孔捕獲中心である V_{Al} センター(O⁻-V_{Mg}-O²⁻-Al³⁺)が関与する発光帯[8]が観測された。基板には 60 ppm 程度の Al が含まれることから、基板からの Al の熱拡散が示唆される。Ga や In をドーピングするとバンド端発光の強度が著しく低下したが、Al ドーピング試料では殆ど低下しなかった。また、Al ドーピング試料では 5.3 eV 付近の V_{Al} センターの発光強度が増加した。Ga ドーピング試料では 6.2 eV 付近の発光帯が支配的に現れ、4.5-5.0 eV 付近に新たな発光帯を観測した。In ドーピング試料では 6.2 eV 付近の発光帯が僅かに現れ、4.2-4.5 eV 付近に新たな発光帯を観測した。以上の結果から、新たに観測された発光帯は V_{Ga} センター、V_{In} センターであることが示唆され、これらの結果は III 族不純物が V_{Mg} と複合した正孔捕獲中心を形成することを示唆している。

[謝辞]

本研究の一部は科研費(20H00246、22K04952) 及び工学院大学総合研究所プロジェクト研究の援助を受けた。

[参考文献]

- [1] K. Ishii *et al.*, Appl. Phys. Express **12**, 052011 (2019).
- [2] T. Onuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 061903 (2018).
- [3] T. Onuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **119**, 132105 (2021).
- [4] A. Segura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 278 (2003).
- [5] 松田他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-E102-8. (2023).
- [6] 高坂他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-P06-13. (2022).
- [7] R. T. Williams *et al.*, Phys. Rev. B **20**, 1687 (1979).
- [8] W. P. Unruh *et al.*, Phys. Rev. Lett **30**, 446 (1973).

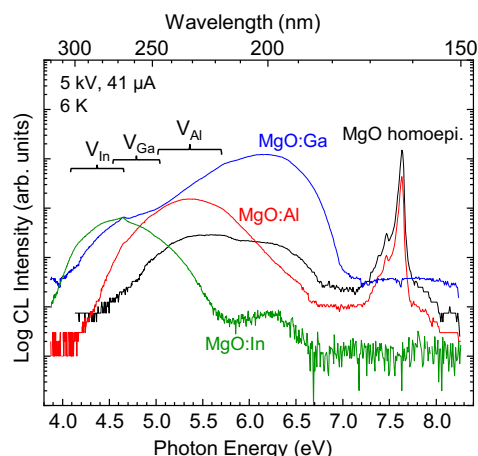


Fig. 1. CL spectra of MgO homoepitaxial film and III impurity doped MgO films at 6 K.

アナターゼ型 TiO_2 透明導電膜の局所構造解析

Local Structural Analysis of Transparent Conducting Anatase TiO_2 Films

○篠 智仁¹, 上田礼一¹, 清水 亮太^{1,2}, 中山 亮¹, 山田 直臣³, 一杉 太郎^{1,2}

Univ. Tokyo¹, Tokyo Tech.², Chubu Univ.³

○Tomohito Sudare¹, Reiichi Ueda¹, Ryota Shimizu^{1,2}, Ryo Nakayama¹,

Naoomi Yamada³, Taro Hitosugi^{1,2}

E-mail: sudare@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【緒言】 Nb ドープしたアナターゼ型の TiO_2 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$: TNO) 薄膜は優良な透明導電体である。その抵抗率 ρ は $2.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (300 K)、内部透過率は可視光領域において 97%以上であり^[1]、Sn ドープ In_2O_3 に匹敵する。TNO の導電性の発現機構は、Ti サイトへの Nb の同型置換によるキャリアドーピングである。興味深いことに、TNO は成膜中だけでなく、ポストデポジションアニールの環境を還元雰囲気にする事で初めてキャリアが放出される^[2]。反対に、この伝導性 TNO 薄膜を酸化雰囲気中でアニール処理すると、キャリアが消失し、高抵抗化する^[3]。以上より、TNO では、薄膜中の過剰な酸素が重要な役割を果たしている可能性があるが、このような酸素の存在を実験的に確かめた例はない。そこで本研究では、酸化雰囲気中でアニール処理の前後での TNO の局所構造の変化を実験的に観測し、キャリア放出機構を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】 導電性の TNO エピタキシャル薄膜の成膜には、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ 焼結体を用い、基板には LaAlO_3 (LAO) (100)単結晶基板を使用した。成膜条件は、成膜温度 400°C、 $\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2)$ 流量比は 0.3%、全圧は 1.0 Pa、成膜時間は 50 min とすることで、膜厚が約 100 nm の TNO 薄膜を得た。高抵抗化した TNO 薄膜は、成膜後の試料を大気中 400°C で 30 min アニール処理することで得た。両試料について、結晶構造を X 線回折 (XRD)、化学状態および局所構造を X 線吸収微細構造 (XAFS) により評価した。

【結果と考察】 (001)配向したアナターゼ型 TNO エピタキシャル薄膜が LAO 基板上に成膜できたことを XRD により確認した。この試料は電気伝導性をもつが、大気中でアニール処理することで絶縁化した (挿入写真、Fig.1)。同時に、薄膜の色は青色から無色へと変化した。次に、Nb K 端広域 X 線吸収微細構造を取得し、フーリエ変換することで Nb 原子の周囲の動径分布関数を得た (Fig.1)。その結果、アニール処理後の TNO についてのみ、異なる Nb-O 結合長をもつ複数の酸素原子の存在が確認できた。発表当日は、Ti や O 原子周囲の局所構造解析の結果を含めてキャリア放出機構について総合的に議論する。

参考文献 : [1] Y. Furubayashi et al., *Appl. Phys. Lett.* 88, 226103

(2006) [2] H. Kamisaka et al., *J. Chem. Phys.* 131, 034702 (2009) [3] H. Nogawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 041102 (2010)

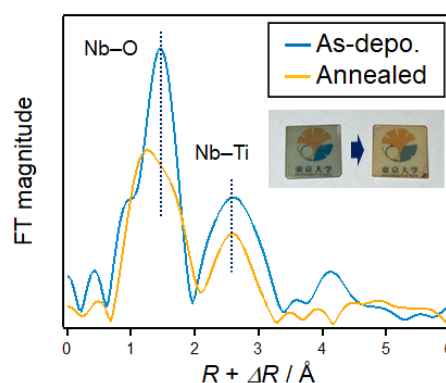


Fig.1 Fourier-transformed (FT) magnitudes of k^3 -weighted Nb K -edge extended X-ray absorption fine structure signals for the (blue) as-deposited and (yellow) after annealed Nb-doped TiO_2 thin films.

膜厚 10 nm 以下でのガラス基板上 W 添加 In_2O_3 導電性薄膜特性への大気圧熱アニール効果

Effects of Postannealing under Atmospheric Pressure on the Properties of Conductive W-Doped In_2O_3 Films with Thicknesses of Less than 10 nm Deposited on Glass Substrates

高知工科大総研¹, 住友重機械(株)², (株)リガク³ °Palani Rajasekaran¹, 岡田悠悟², 前原誠², 北見尚久^{1,2}, 小林信太郎³, 稲葉克彦³, 牧野久雄¹, 木下公男², 山本哲也¹

Kochi Univ. Tech., Res. Inst.¹, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.², Rigaku Corp.³, °Palani Rajasekaran¹, Yugo Okada², Makoto Maehara², Hisashi Kitami^{1,2}, Shintaro Kobayashi³, Katsuhiko Inaba³, Hisao Makino¹, Kimio Kinoshita², Tetsuya Yamamoto¹

E-mail: palani.rajasekaran@kochi-tech.ac.jp

緒言:これまでガラス基板上(基板無加熱条件成膜)非晶質状態及び熱アニール後の多結晶状態酸化インジウム(In_2O_3)系薄膜導電特性について、導電性支配因子を明白にすべく報告してきた¹。本発表は極薄膜(膜厚: 3~7 nm) W 添加 In_2O_3 (IWO) 導電性薄膜に焦点をあて大気圧条件下での熱アニール効果を議論する。IWO 薄膜表面 ((111) 配向での電子受容性(陰イオン種優先吸着) In 面と仮定) 上吸着酸素種は温度に依存し下記異なる化学形態と考えている(現段階で定量的実証はない)。323-348 K: $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{物理吸着})$, 323-473 K: $\text{O}_2(\text{物理吸着}) \rightleftharpoons \text{O}_2^-(\text{化学吸着})$, 373-573 K: $\text{O}_2^-(\text{化学吸着}) \rightleftharpoons \text{O}^-(\text{化学吸着})$ 。目的は導電性制御の観点から該アニールプロセスの課題を明白にすることにある。

実験及び解析法:反応性プラズマ蒸着法(住友重機械工業(株)製 RPD)を用い、無アルカリガラス基板(Corning EAGLE XG)上に基板無加熱条件下にて IWO (WO_3 : 1 wt. (=0.6 at.%) %) 薄膜を様々な膜厚($t=3\sim 50$ nm)において成膜した。上記酸素種の薄膜特性への影響を議論すべく、成膜後大気圧条件下、200 °C 及び 250 °C で 30 分間熱処理を行った。電気特性は室温下で van der Pauw 法による Hall 効果測定(Nanometrics 社製 HL5500PC)により評価し、構造特性は X 線回折(XRD)測定((株)リガク社製 SmartLab)を用い、配向特性を Out-of-Plane, Grazing Incidence (GI) 及び In-Plane XRD 法により解析した。電子ガスモデルに基づく解析により $t=7$ nm 以下の薄膜における遮蔽特性を議論した。

結果と考察: As-deposited IWO 薄膜($t \leq 7$ nm)は構造解析により全て非晶質状態、電気特性は導電性(例:電気抵抗率 $\rho=8.61 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, キャリア密度 $n_e=1.66 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, ホール移動度 $\mu_{\text{H}}=43.8 \text{cm}^2/(\text{Vs})$ at $t=7$ nm)が観察された。全サンプルでの理論解析から、実効 Bohr 半径は平均の電子間距離よりも十分大きく、この遮蔽長の特性から格子秩序度に関係なく電子ガスモデルが成立する導電性薄膜であることが判った。熱アニールは全サンプルの n_e を減少させると共に $t=7$ nm IWO 薄膜のみ多結晶化させた(図 1)。 n_e の減少はドナー性酸素空孔($\text{V}_{\text{O}}^+ + 1$ 価)の密度減少(2つの機構: (I) $\text{V}_{\text{O}}^+ + \text{O}(\text{膜中残留拡散}) + e^- \rightleftharpoons \text{O}_{\text{O}}$, (II) $\text{O}(\text{表面からの侵入拡散}) + e^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{安定サイト})$)に因ると考えている。

200 °C アニール薄膜では上記 2 つの機構、一方、250 °C アニール薄膜では $\text{O}^-(\text{化学吸着})$ のエネルギー安定性から (II) の寄与はより減少すると考えている。実際、該寄与がより小さいと考えられる $t=7$ nm では、200 °C 及び 250 °C アニール IWO 薄膜での n_e は各々、 $n_e=5.94 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $n_e=8.08 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。高温条件下のアニール該薄膜では V_{O}^+ との関連が議論される 400 反射ピークの面積強度は減少し、ホール効果測定で観察された μ_{H} ($=60.5 \text{cm}^2/(\text{Vs})$) 増大の支配因子の 1 つと考えている。

本熱アニールプロセスは導電性向上には解決すべき課題が明白である。該 2 つの機構とは対極的な酸素制御操作をもたらす熱アニールプロセスの開発とその根拠付けの解明が必須である。

参考文献:

1. パラニ ラジャセカラン他: 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会 15a-E102-6.

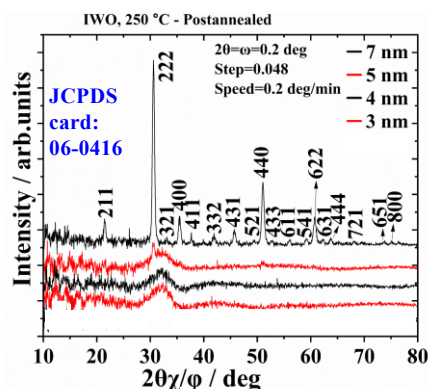


図 1. $t=3, 4, 5, 7$ nm IWO 薄膜の in-plane XRD プロファイル。