

京都大学教育研究振興財団助成事業
成果報告書

2023年8月1日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会長 藤 洋 作 様

所属部局・研究科 工学研究科・材料化学専攻

職名・学年 博士後期課程・2回

氏 名 高根 倫史

助成の種類	令和5年度・在外研究助成			
研究課題名	Ge含有量の高いルチル型 $Ge_xSn_{1-x}O_2$ における電気伝導機構			
受入機関	パリ=サクレ大学, UVSQ			
渡航期間	2023年7月9日 ~ 2023年7月24日			
成果の概要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有()			
会計報告	交付を受けた助成金額	255,000 円		
	使用した助成金額	255,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額 (円)	
		宿泊費・滞在費	255,000	
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) まずはじめに、多大なる援助を賜りました貴財団に厚く御礼申し上げます。昨今の欧米における物価上昇に円安も加わり、金銭的に非常に厳しい状況ですので、本助成がなければ今回のフランスでの共同研究は実現しませんでした。			

成果の概要 / 高根倫史

(1) 研究背景

省エネルギー社会の実現が求められる昨今、より高効率なパワーエレクトロニクスデバイスが求められる。その中で、次世代パワーエレクトロニクスデバイス材料として注目を集めるのが、大きなバンドギャップを有するワイドバンドギャップ(WBG)および超ワイドバンドギャップ(UWBG)半導体である。その理由として、WBG 半導体および UWBG 半導体が極めて大きな絶縁破壊電界を有し、これらを用いることで理論的に高耐圧と低損失を両立するデバイス作製が可能であると考えられることが挙げられる。その WBG 半導体、UWBG 半導体の 1 つとして最近注目されているのが、ルチル型 SnO_2 ($r\text{-SnO}_2$)、 $r\text{-GeO}_2$ およびそれら混晶(固溶体)である $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ である。 $r\text{-SnO}_2$ は良好な n 型伝導性を示すことが知られた WBG 半導体である。また、 $r\text{-GeO}_2$ は 4.7 eV ものバンドギャップを有しながら、pn 両型ドーピングが可能であると理論予測されている。それらの混晶である $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ については、4.0 eV 以上のバンドギャップを有し、良好な電気伝導性が最近実験的に報告されている。

(2) 研究目的

本研究では、この中で $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ の電気伝導機構を明らかにすることを目的として、パリ=サクレ大学 UVQC を訪問し、Dumont 教授、Chikoidze 研究員、Chi 博士課程学生とともに実験、議論を行った。 $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ は、Sn 含有量の高い領域では上記のように良好な n 型伝導性を示す。一方で、Ge 含有量の高い領域では、 $r\text{-GeO}_2$ と同様に pn 両型ドーピングの可能性が理論計算により示唆されているものの、良好な電気特性は得られていない。さらに、上記の Sn 含有量の高い領域における n 型伝導機構や、Ge 含有量の高い領域における電気特性に関する知見は、現状得られていない。そこで今回、従来の装置では測定が困難な高抵抗な試料や低移動度の試料を測定することが可能であるオリジナルの高インピーダンス測定装置を用いて $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 試料について比抵抗、Hall 効果の温度依存性を測定し、 $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ の電気特性を考察した。

(3) 研究成果

今回行った測定結果より、 $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ における Ge:Sn 含有比の変化に対する電気特性の変化が明らかになり、そこから電気伝導機構が示唆された。

Sn 含有量の減少、Ge 含有量の増加により、アンドープ状態で室温におけるキャリア密度が増加し、移動度が減少することが分かった。比抵抗値の温度依存性を測定すると、Ge 含有量の増加により、半導体的な電気伝導(温度減少による比抵抗値の増加)から金属的な電気伝導(温度減少による比抵抗値の減少)へ変化することが分かった。この結果から、Ge 含有量の増加によって、意図せずに混入するドナーの密度が増加し、それによってドナー準位がバンド的な構造になっていく、すなわち Mott 金属・絶縁体遷移のような現象が生じていると考えている。

さらに、全て $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 試料について、温度依存 Hall 効果測定を行った。これにより求めたキャリア密度および移動度の温度依存性から、低温(およそ 200K 以下)および高温(およそ 400K 以上)において移動度が急激に減少すること、低温付近でキャリア密度が見かけの上で上昇することが明らかになった。この結果は、低温付近でホッピング伝導(不純物バンド伝導)の寄与が大きくなること、高温付近で光学フォノンに加えて、いわゆる「Alloy disorder」に起因する合金散乱の寄与が大きくなることを示唆するものである。

一方で、より高温な温度領域(>500K)において、電極として用いる Ti と $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜の界面において深刻なダメージが生じることが明らかになった。このような現象は酸化ガリ

ウムなどの他の酸化物半導体においもみられる現象であり、同様なメカニズムにより生じた可能性がある。

(4) 今後の展望

本研究の成果をもとに、今後は以下のような展望を考えている。またその後さらに研究を行い、電気特性をはじめとした $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ の基礎物性を解明することが期待される。

これまで研究から $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 試料を酸素アニールすることによって、キャリア密度が減少することが明らかになっている。(このとき構造特性に大きな変化は見られない。)したがって、理論計算による先行研究と併せ、現在以下のような可能性を考えている。

- ① 水素および水素と欠陥の複合体が電気伝導におけるキャリア源になること。(※ $r\text{-Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 試料作製に用いるミス CVD 法では、水素が薄膜内に高密度に混入することが知られている。また、ZnO など他の酸化物半導体において、意図せずに混入した水素がキャリア源になることが示唆されている。)
- ② Ge 含有量の増加にともなう結晶性の低下、「Alloy disorder」の増加により、水素と欠陥の複合体の増加が増加し、キャリア密度が増加すること。

今後は、これらを同定するために、SIMS などさらなる詳細な分析が必要であると考えている。その際、その他の欠陥や不純物がキャリア源になっている可能性も考慮し、丁寧な分析が不可欠である。