

層状 SnO へのアンモニアインターカレートとその評価

Ammonia intercalation into layered SnO thin films and their characterization

辛 佳和 (電気電子工学科)

Yoshikazu Shin

高機能デバイス研究室 指導教員 相川 慎也 准教授

1. 緒言

SnO_x系材料は両極性を示すことから、Snの酸化状態を制御することで同一材料でのpn接合を用いたCMOSや透明太陽光電池を実現できる材料として注目されている。p型伝導を示すSnOの価電子帯端(VBM)はSn 5s軌道で構成され、バンド分散が大きく、有効質量が軽い。そのため、高い正孔移動度を持つp型酸化物が期待できる[1]。しかし、SnOはバンドギャップが約0.7 eVと小さく、薄膜の透明性と移動度がトレードオフの関係にあるため、透明デバイスとしての応用が現状難しい[2]。

この問題に対し、Huらは、層状構造を有するSnOの層間にCH₄、NH₃、CH₃OHをインターカレートすることで、層間距離が増加し、バンドギャップと電気特性が向上する理論計算を報告している[2]。これらの3種類の分子において、CH₄は標準状態で気体であるため扱いが困難であり、CH₃OHは分子量が他の二つと比較して大きいので、インターカレートが難しいと考えられる。

そこで本研究では、CH₃OHより分子量が小さく、扱いが比較的容易なNH₃を用いて、SnOの層間へのインターカレートを実験的に行い、層間隔の拡大に伴うバンドギャップの拡張と電気特性の向上を目指した。

2. 実験方法

SnOをスパッタリングにて成膜後、ホットプレートを用い、大気中250℃、45分アニールを行った。さらに、密閉容器内にSnO薄膜および25%アンモニア水を1mlを封入し、加圧アニールを400℃、60分行った。

結晶構造と結晶方位はX線回折装置(XRD)を用いて評価した。また、局所的な分子構造と層間距離はRaman分光装置を用い、薄膜の電気特性はホール測定より評価を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1に大気アニールのみ、および大気アニール後に加圧アニールを施したSnO_x膜のXRDパターンを示す。2つの試料においてSnとSnOの結晶構造が存在していることがわかる。また、アンモニア水での加圧アニール処理前後においてスペクトルのピーク数および位置が変化していないことから、SnとSnOの結晶が加圧アニールによってダメージを受けていないと言える。

Fig. 2にそれぞれのSnO_x膜のRamanスペクトルを示す。112 cm⁻¹(a)、および216 cm⁻¹(b)で確認されたピークはSnOに起因するものであり、それぞれの振動モードはB_{1g}およびA_{1g} modeである。このことから、2つの薄膜ともSnOの存在が確認された。加圧アニール後のA_{1g}、B_{1g}ピークは、ともに高波数側にシフトした。これはアンモニア分子が層間にインターカレートされたことにより層間隔が拡大し、Sn-Snのローンペアに作用するクーロン斥力が弱まることで、酸素原子間の距離が縮まったためだと考えられる。つまり、SnとOで構成される層が押しつぶされた結果、層間隔が拡大したと考えられる。

Table 1にそれぞれのSnO_x膜のHall測定の結果を示す。加圧アニールを行った膜は正孔移動度が約6倍増加していることが確認された。これは、加圧アニール処理により面内のO 2p/Sn 5sにおける軌道重なり強度が高まったことでバンド幅が大きくなり、正孔の有効質量が減少したためだと考えられる。

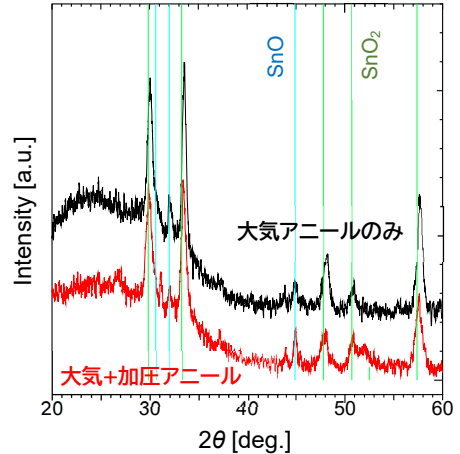


Fig. 1 大気アニールと加圧アニールを施したSnO_x膜のXRDパターン

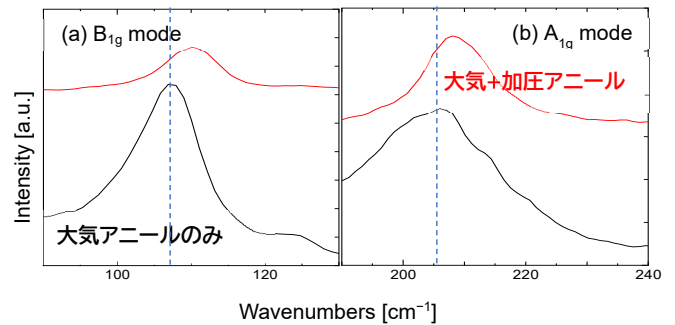


Fig. 2 大気アニールのみ、および大気+加圧アニールを施したSnO_x膜のRamanシフト:(a) B_{1g} mode (b) A_{1g} mode.

Table 1 大気アニールのみ、および大気+加圧アニールを施したSnO_x膜の電気特性

アニール	Hall mobility (cm ² /Vs)	Carrier density (cm ⁻³)	Conduction type
大気	0.17	9.9 × 10 ¹⁸	p
大気+加熱	1.1	2.7 × 10 ¹⁸	p

4. 結論

本研究では、SnO層間へのアンモニアインターカレートにより、バンドギャップの拡張と電気特性の向上を目指した。アンモニア水を封入した加圧アニール処理を施すことで、SnOの層間にアンモニア分子が層間にインターカレートされたことがRaman分光の結果より示唆された。また、Hall測定よりインターカレートに基づく電気特性の向上が確認された。

5. 参考文献

- [1] R. Barros, et al., Nanomaterials 9, 320 (2019).
- [2] Y. Hu et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 14, 25671-25677 (2022).