

層状 SnO へのアンモニウムインターカレートとその評価

Ammonium intercalation into layered SnO thin films and their characterization

工学院大学 工学部 電気電子工学科 高機能デバイス研究室
辛佳和

指導教員 相川慎也 研究協力者 石田哲也 小林翔
キーワード：酸化物半導体, 薄膜, 透明, インターカレーション

1. 緒言

SnO_x 系材料は両極性を示すことから、同一材料での pn 接合を用いた CMOS や透明太陽光電池などを実現できる材料として注目されている。特に、p 型伝導を示す SnO は価電子帯上端が O 2p/Sn 5s 軌道の混成で形成されるため正孔有効質量が小さく、高移動度の p 型酸化物として研究されてきた[1]。しかし、SnO はバンドギャップが約 0.7eV と小さい。また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困難である[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、層間距離が増加して、バンドギャップと電気特性が向上をすることを理論計算の結果に基づき報告した[2]。検討された 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いため、インターカレートが難しい。

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的とした。

2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ装置を用いてガラス基板上に SnO_x 膜を成膜した。スパッタ条件は RF 電力 100 W、酸素濃度 8%、成膜圧力 0.2 Pa とした。

成膜後ホットプレートを用い、大気中で 250 °C 45 分アニールを行った。さらに密閉容器内に基板及び 25%アンモニア水を 1 ml を封入し、加圧アニールを 400°C で 60 分行った。

結晶構造、結晶方位については X 線回折装置 (XRD)、局所的な分子構造、層間距離の評価については Raman 分光装置、薄膜の電気特性についてはホール測定を用いた。

3. 実験結果及び考察

Fig.1 に大気アニールおよび加圧アニールを施した SnO_x 膜の XRD パターンを示す。加圧アニールを施した膜では Sn (101) および Sn (211) のピークが見られなくなった。これは大気アニールの段階で Sn と SnO が混在している状態であったが、加圧アニールを施したことで Sn が酸化され、純粋な SnO の薄膜が形成されたと考えられる。

Fig.2 に大気アニールおよび加圧アニールを施した膜の Raman スペクトルを示す。Fig.2 より、112 cm⁻¹ および 216 cm⁻¹ で確認されたピークは SnO に起

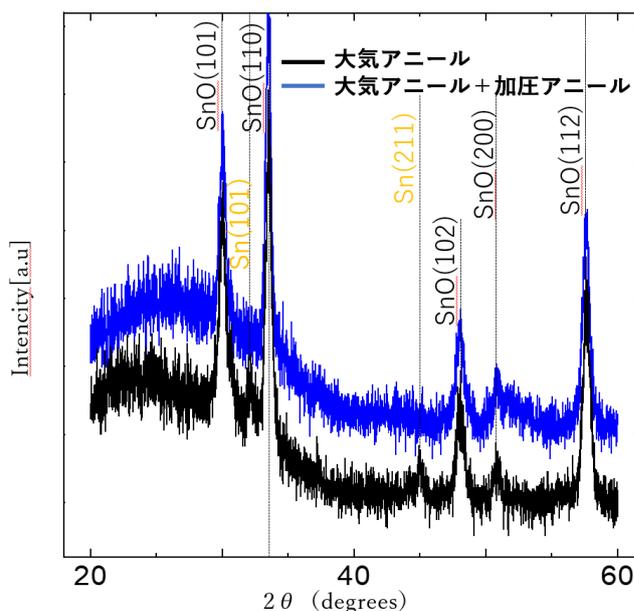


Fig. 1 大気アニールと加圧アニールを施した SnO_x 膜の XRD パターン

因するものであり、それぞれの振動モードは、 B_{1g} 及び 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。加圧アニールを施した膜の A_{1g} 、 B_{1g} ピークは、ともに高波数側にそれぞれ 2.1 cm^{-1} 、 2.8 cm^{-1} シフトした。これは Fig.3 のようにアンモニウムが層間隔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。これにより、スズと酸素で構成されている層が圧縮され、見かけ上、層間隔が拡大したと考えられる。

ールを施した膜の電気特性を示す。加圧アニールを行った膜は正孔移動度が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ことによると考えられる。

Table 1. 大気アニール、加圧アニールを施した膜の電気特性比較

処置	Hall mobility (cm^2/Vs)	Carrier density (cm^{-3})	type
大気アニール	0.584	9.86×10^{18}	p
大気アニール + 加圧アニール	0.952	2.23×10^{18}	p

4. 結論

本研究では、SnO の層間へアンモニウムのインターカレートを行い、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アンモニウムが層間にインターカレートされたことが Raman シフトより示唆された。また、ホール測定よりインターカレートに伴う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).

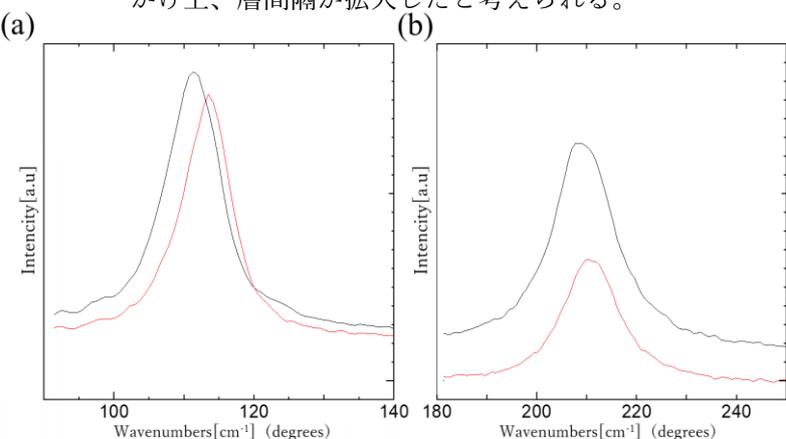


Fig. 2 大気アニールと加圧アニールを施した SnO_x 膜の Raman シフト (a) B_{1g} mode (b) A_{1g} mode

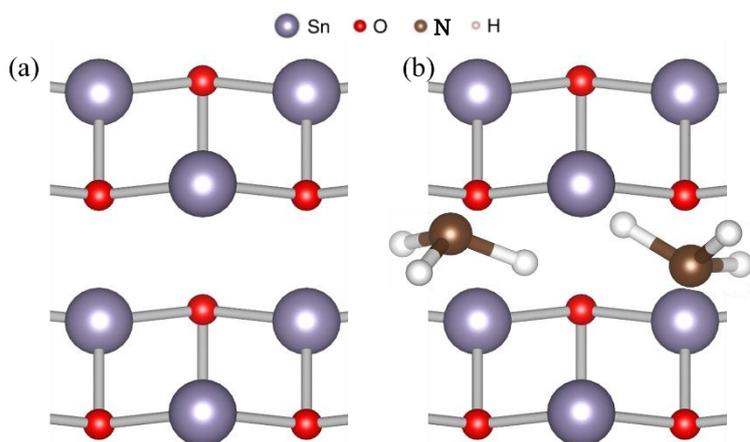


Fig. 3 インターカレート前後の SnO 層状構造の模式図 (a) インターカレート前 (b) アンモニウム分子インターカレート後

Table 1 に大気アニールを施した膜および加圧アニ