

# p 形 NiO 薄膜における電気的特性と光学的特性の関係

## Relation between Electrical and Optical Properties of p-type NiO Films

工学院大<sup>1</sup>, 情通機構<sup>2</sup>, タムラ製作所<sup>3</sup>, <sup>○</sup>小野瑞生<sup>1</sup>, 尾沼猛儀<sup>1,2</sup>, 後藤良介<sup>1</sup>, 佐々木公平<sup>3,2</sup>,  
永井裕己<sup>1</sup>, 山口智広<sup>1</sup>, 東脇正高<sup>2</sup>, 倉又朗人<sup>3</sup>, 山腰茂伸<sup>3</sup>, 佐藤光史<sup>1</sup>, 本田徹<sup>1</sup>

Kogakuin Univ.<sup>1</sup>, NICT<sup>2</sup>, Tamura Corp.<sup>3</sup>, <sup>○</sup>M. Ono<sup>1</sup>, T. Onuma<sup>1,2</sup>, R. Goto<sup>1</sup>, K. Sasaki<sup>3,2</sup>, H. Nagai<sup>1</sup>,  
T. Yamaguchi<sup>1</sup>, M. Higashiwaki<sup>2</sup>, A. Kuramata<sup>3</sup>, S. Yamakoshi<sup>3</sup>, M. Sato<sup>1</sup>, and T. Honda<sup>1</sup>

E-mail: c513022@ns.kogakuin.ac.jp

### 1. はじめに

酸化物半導体は一般に大きなバンドギャップを持ち透明な導電膜やデバイスへの応用が期待されている[1]。NiO は p 形伝導を示すため、pn 接合を可能にする材料として注目されている。しかしそのバンド構造の詳細は明らかになっておらず、電気的特性と光学的特性の関係は完全に理解されていない。

本研究では、光学測定から吸収係数を求め、XPS により価電子帯の電子構造を調べた。また、XRD 測定から結晶性を評価した。さらに第一原理計算を行い、実験値と比較することで NiO の電気的特性と光学的特性の関係を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験方法

測定した試料は、RF スパッタ法により 100、200、300°C で(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に成膜した厚さ 92~101 nm の薄膜[2]と、分子プレカーサー法(MPM) [3]により石英ガラス基板上に 600°C で成膜した厚さ約 100 nm の薄膜である。透過・反射率測定では、白色光源として Xe ランプを用いた。XPS 測定では Mg:K<sub>α</sub> を X 線源として使い、結合エネルギーは C 1s 軌道により補正した。第一原理計算では、密度汎関数法バンド計算ソフト WIEN2k で GGA+U(PBE96)を用いて計算した。k 点は xyz 方向それぞれに対して 8×8×8 とし、U パラメータは 5.6 eV とした。

### 3. 実験結果と考察

XRD 測定の結果から、基板温度の上昇に伴い結晶性が向上していることが分かった。RF スパッタ法の薄膜の抵抗率は 100、200、300°C でそれぞれ 8.2、10、135 mΩ cm、MPM の薄膜は高抵抗であり、基板温度が低いほど導電性が高いことが分かった。Fig. 1 に透過・反射率から計算した吸収係数を示す。RF スパッタ法の薄膜はいずれも黒く着色し不透明であった。

一方、MPM の薄膜は透明で、紫外線域で吸収係数が増加した。図には計算結果も示されている。Fig. 2 (a)にフェルミレベル (E<sub>F</sub>) 近傍の XPS スペクトルをまとめる。Fig. 2 (b)には計算より求めた状態密度(DOS)分布を示す。

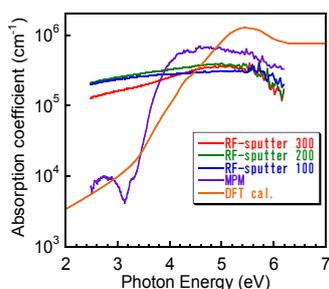


Fig. 1. Comparison between absorption coefficients obtained from experiments and DFT calculation.

Fig. 2(a)からいずれの膜も E<sub>F</sub> は価電子帯頂上 (VBM) に近接していることが分かる。また Fig. 2(a) と 2(b)の比較から VBM で Ni 3d 軌道と O 2p 軌道が混成していることが分かる。VBM 付近から 3d 軌道で構成される伝導帯への遷移は、電荷移動 (CT)型の遷移で表わされる[4]。NiO では、主に 3.7 eV 以上で現れることから、バンドギャップは約 3.7 eV と考えられている[1]。MPM の薄膜がこれとよく一致している。RF スパッタ法の薄膜は可視光域全体にわたって吸収係数が理論値よりも高かった。導電性の高い NiO 薄膜での黒い着色には、アクセプタ型の欠陥である Ni 空孔(V<sub>Ni</sub>)が関連していると考えられている[5]。V<sub>Ni</sub>が VBM から電子を捕獲し自由ホールを発生させるが、電子の捕獲先は Ni 3d 軌道と考えられている。このとき Ni<sup>2+</sup>→Ni<sup>3+</sup>となるが、O 2p 軌道から Ni<sup>3+</sup>軌道への CT 遷移が可視光域に現れることが知られている[6]。これは O<sub>h</sub> 対称場の中心イオンが Ni<sup>3+</sup>になったことで O<sup>2-</sup>から電子を引き付ける力が強くなり、電荷移動に必要なエネルギーが減少したためであると考えられる。

### 4. まとめ

p 形 NiO は V<sub>Ni</sub>アクセプタ濃度が高いと導電性が向上するが、同時に、Ni<sup>3+</sup>が関与する CT 遷移によって可視光域での吸収が大きくなり黒く着色することが分かった。

### 参考文献

- [1] H. Hosono, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 09001 (2013).
- [2] K. Sasaki *et al.*, 2016 年秋季応用物理学会 (15a-A22-10).
- [3] H. Nagai and M. Sato, in *Heat Treatment—Conventional and Novel Applications, Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films*, ed. Dr. F. Czerwinski (InTech, Rijeka, 2012).
- [4] V. I. Sokolov *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 115128 (2012).
- [5] M. Warasawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 021102 (2013).
- [6] H. H. Tappin, Phys. Rev. B **1**, 126 (1970).

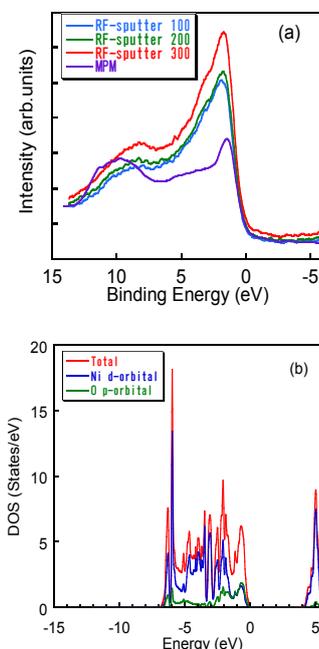


Fig. 2. (a) XPS spectra. (b) DOS distributions obtained from DFT calculation.