

Annual Research Highlights

(1) High - mobility and air - stable amorphous semiconductor composed of earth - abundant elements: amorphous zinc oxysulfide

Amorphous oxide semiconductors have been widely studied as key materials for flat panel displays and flexible electronics devices. Recently, it has been reported that an amorphous mixed-anion semiconductor consisting of only earth-abundant elements, zinc oxynitrides, showed high electron mobility as well as good performance as the channel layer of a thin-film transistor. However, amorphous zinc oxynitrides are unstable in air. In this study, it is demonstrated that another type of earth-abundant amorphous mixed-anion semiconductor, amorphous zinc oxysulfide ($a\text{-ZnO}_x\text{S}_y$) thin films, exhibits electron mobilities comparable to those of conventional amorphous oxide semiconductors, in addition to good chemical stability under ambient conditions. $a\text{-ZnO}_x\text{S}_y$ thin films with a wide compositional range are fabricated through pulsed laser deposition, by alternately depositing ZnO and ZnS. The transport properties of $a\text{-ZnO}_x\text{S}_y$ thin films can be controlled by adjusting the laser fluence and anion composition, and conductive $a\text{-ZnO}_x\text{S}_y$ thin films ($\sim 0.30 \leq y/(x+y) \leq \sim 0.35$) show high electron Hall mobilities of $10\text{--}15 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ at a carrier density of $< \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Furthermore, the Hall mobility can be maintained in air for at least 12 months. An $a\text{-ZnO}_x\text{S}_y$ thin-film transistor having bottom-gate and top contact configuration showed clear field effect transistor behavior, although the field effect mobility ($1.65 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) was smaller than the Hall mobility (Figure 1).

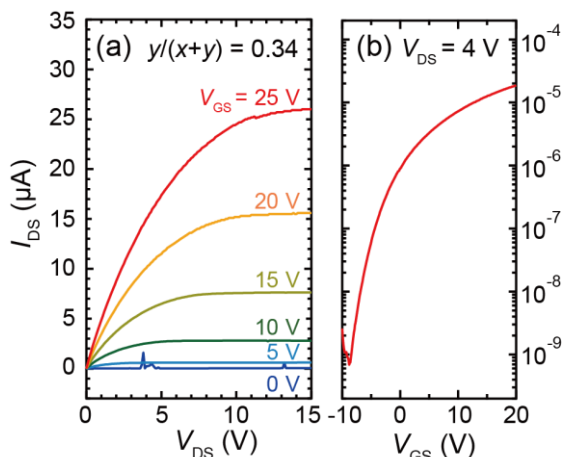


Fig. 1 Characteristics of an $a\text{-ZnO}_x\text{S}_y$ ($y/(x+y) = 0.34$) TFT having bottom-gate and top-contact configuration. (a) Output curves measured at $V_{GS} = 0$ to 25 V . (b) Transfer curve acquired at $V_{DS} = 4 \text{ V}$. An on/off ratio of $>10^4$, threshold voltage of $\sim -0.5 \text{ V}$, and a subthreshold swing S of $\sim 1.4 \text{ V dec}^{-1}$ were calculated from the curve.

1.(1)-14) *Adv. Electron. Mater.*, **6**, 1900602 (2019)

(2) Selective fluorination of perovskite iron oxide / ruthenium oxide heterostructures via a topotactic reaction

We performed selective fluorination of a $\text{SrFeO}_{2.5}$ (SFO) layer in an SFO/ SrRuO_3 (SRO) epitaxial bilayer film, which is known to exhibit excellent bipolar resistance switching properties, in order to demonstrate a new approach for selective anion doping into the top layer of an epitaxial bilayer film without changing the properties of the bottom layer. The topotactic fluorination of brownmillerite SFO thin films can yield perovskite SrFeO_2F (SFOF) thin films, which exhibit G-type antiferromagnetic insulation with a high Néel temperature of $685\text{--}710 \text{ K}$ and wider bandgap of 2.4 eV than that of SFO (1.7 eV). Fig. 2(a) schematically illustrates the fluorination process of an SFO/SRO bilayer film using polyvinylidene difluoride (PVDF). First, SFO/SRO epitaxial bilayer films as precursors were grown on an SrTiO_3 (100) substrate by a pulsed laser deposition method. The obtained precursors were further subjected to fluorination with PVDF. As a result, we succeeded in selectively fluorinating the top SFO layer in the SFO/SRO bilayer film to produce a SFOF/SRO bilayer structure. We also demonstrated that the SRO layer in the SFOF/SRO bilayer film could work as a bottom electrode, even after the fluorination reaction (Fig. 2(b,c)). The present results will promote research and development of devices based on mixed-anion oxides.

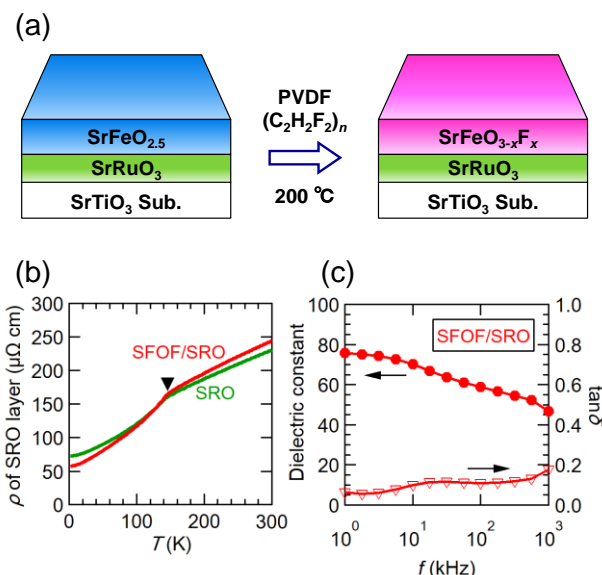


Fig. 2 (a) Schematic of the fluorination process of an SFO/SRO bilayer using PVDF. (b) Resistivity vs. temperature curves of the SRO single layer film and the SFOF/SRO bilayer film. (c) Dielectric constant and loss tangent as a function of frequency for the SFOF/SRO bilayer film measured at room temperature.

2.(1)-4) *Chem. Commun.*, **55**, 2437 (2019)

研究ハイライト

(1) 非晶質酸硫化亜鉛：ユビキタス元素からなる大気安定な高移動度非晶質半導体

高移動度の非晶質酸化物半導体はフラットパネルディスプレイやフレキシブルデバイスなどに欠かせない材料であるが、実用材料のほとんどは希少金属である In を主成分として含むため、代替材

料の開発が求められている。最近、ZnO と Zn₃N₂ の固溶体である非晶質酸化亜鉛において、極めて高い移動度と優れた薄膜トランジスタ特性が報告された。しかし、大気中で容易に酸化されてしまうという課題があった。本研究では、ZnO と ZnS の固溶体である非晶質酸硫化亜鉛 (a-ZnO_xS_y) が高移動度かつ大気中で安定な非晶質半導体材料であることを発見した。パルスレーザー堆積法により ZnO と ZnS の焼結体を交互に堆積することで、幅広い範囲のアニオン組成をもつ a-ZnO_xS_y 薄膜を合成することに成功した。作製した薄膜はレーザーフルーエンスとアニオン組成によって電気抵抗率が大きく変化し、 $\sim 0.30 \leq y/(x+y) \leq \sim 0.35$ の薄膜において高いホール移動度 ($10\text{-}15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) を示す薄膜を得ることに成功した。さらに、熱酸化 Si 基板上に a-ZnO_xS_y 薄膜を堆積し、ボトムゲート/トップコンタクト型の薄膜トランジスタを作製したところ良好な電界効果トランジスタ特性を示し (図 1)、複合アニオン化合物が新たな非晶質半導体材料として有望なことが示された。一方で、a-ZnO_xS_y 薄膜の電界効果移動度はホール移動度よりも約 1 桁小さく、成膜後アニール処理などによる欠陥準位の抑制が今後の課題としてあげられる。

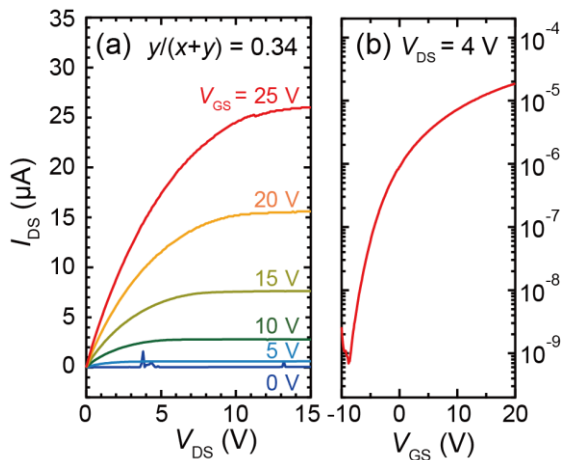


図 1 a-ZnO_xS_y 薄膜($y/(x+y) = 0.34$)をチャンネル層に用いた薄膜トランジスタの(a)出力曲線と(b)伝達曲線。on/off 比 $>10^4$ 、閾値電圧 $\sim 0.5 \text{ V}$ 、 S 値 $\sim 1.4 \text{ V dec}^{-1}$ 。

1.(1)-14) *Adv. Electron. Mater.*, **6**, 1900602 (2019)

(2) SrFeO_{2.5}/SrRuO₃ ヘテロ構造の選択的トポクティブティックフッ化反応

優れたバイポーラ抵抗スイッチング特性を示すことが知られている SrFeO_{2.5}/SrRuO₃ (SFO/SRO) エピタキシャル二層膜において、SRO 層はそのまま SFO 層部分のみを選択的にフッ化するという新しいアプローチを実証した。ブラウンミレライト構造の SFO 薄膜は、トポクティブティックフッ化反応を施すことにより、685~710 K の高いネール温度と 2.4 eV のバンドギャップを持つペロブスカイト型 G 型反強磁性絶縁体 SrFeO₂F (SFOF) 薄膜が得られる。図 2(a) は、本研究で行った SFO/SRO 二層膜のフッ化反応の模式図である。初めに SFO/SRO エピタキシャル二層膜をパルスレーザー堆積法によって SrTiO₃ (100) 基板上に成長させ、得られた前駆体をフッ素源としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いてフッ化させた。その結果、SFO/SRO 二層膜の SFO 層のみを選択的にフッ化させることに成功し、SFOF/SRO ヘテロ構造を生成することができた。さらに、SFOF/SRO 二層膜の SRO 層がフッ化反応後でも下部電極として機能することを実証した (図 2(b,c))。今回得られた結果は、複合アニオン酸化物を用いたデバイスの研究開発に有益な知見を与えるものである。

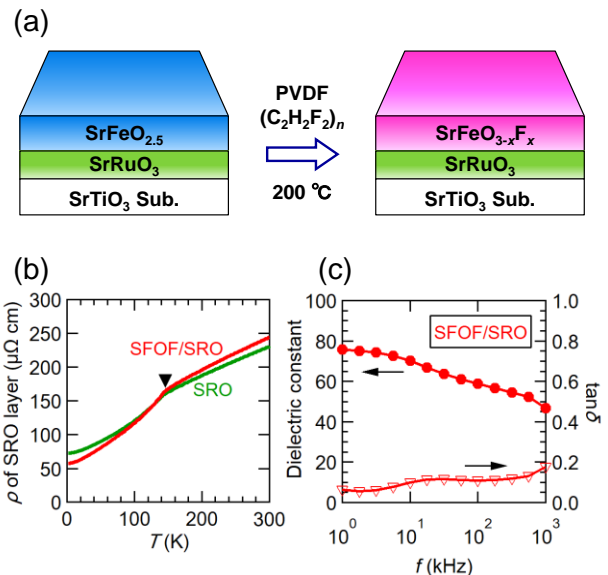


図 2 (a) PVDF を用いた SFO/SRO 二層膜のフッ化プロセスの模式図。(b) SRO 単層膜と SFO/SRO 二層膜の抵抗率-温度曲線。(c) 室温で測定した SFO/SRO 二層膜の誘電率と損失正接の周波数依存性。

2.(1)-4) *Chem. Commun.*, **55**, 2437 (2019)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Katayama, Y. Kurauchi, S. Mo, K. Gu, A. Chikamatsu, L. Galiullina, and T. Hasegawa, “P-type Conductivity and Room-Temperature Ferrimagnetism in Spinel MoFe_2O_4 Epitaxial Thin Film”, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 902-906 (2019).
- 2) M. Zhang, S. Yasui, T. Katayama, B. N. Rao, H. Wen, X. Pan, M. Tang, F. Ai, and M. Itoh, “Epitaxial Growth of Orthorhombic GaFeO_3 Thin Films on $\text{SrTiO}_3(111)$ Substrates by Simple Sol-gel Method”, *Materials.*, **12**, 254/1-254/9 (2019).
- 3) K. Tachiyama, S. Yasui, B. N. A. Rao, T. Dazai, T. Usami, T. Taniyama, T. Katayama, Y. Hamasaki, J. Yu, H. He, H. Wang, and M. Itoh, “Magnetic Properties of Single Crystal GaFeO_3 ”, *MRS Adv.* **4**, 61-66 (2019).
- 4) A. Chikamatsu, Y. Suzuki, T. Maruyama, T. Onozuka, T. Katayama, D. Ogawa, and T. Hasegawa, “ Selective fluorination of perovskite iron oxide/ruthenium oxide heterostructures via a topotactic reaction”, *Chem. Commun.*, **55**, 2437-2440 (2019).
- 5) B. N. A. Rao, T. Katayama, and M. Itoh, “ Fabrication and Characterization of Multiferroic $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_3$ Epitaxial Thin Films ”, *MRS Adv.*, **4**, 539-544 (2019).
- 6) T. Katayama, S. Mo, T. Maruyama, A. Chikamatsu, and T. Hasegawa, “Reactive solid phase epitaxy of layered aurivillius-type oxyfluorides $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ using polyvinylidene fluoride”, *Dalton Trans.*, **48**, 5425-5428 (2019).
- 7) S. Fujiwara, Y. Kurauchi, Y. Hirose, I. Harayama, D. Sekiba, and T. Hasegawa, “Modification of Electrical and Magnetic Properties of Fe_3O_4 Epitaxial Thin Films by Nitrogen Substitution for Oxygen”, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 595-599 (2019).
- 8) D. Kutsuzawa, Y. Hirose, Y. Sugisawa, J. Kikuda, D. Sekiba, and T. Hasegawa, “Enhanced ferromagnetic transition temperature in NdO_xD_y epitaxial thin films”, *Phys. Rev. Materials.*, **3**, 044408/1-044408/6 (2019).
- 9) Y. Hirose, M. Tsuchii, K. Shigematsu, Y. Kakefuda, T. Mori, and T. Hasegawa, “Thermoelectric Properties of Amorphous ZnO_xN_y Thin Films at Room Temperature ”, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 193903/1-193903/5 (2019).
- 10) T. Katayama, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, and T. Hasegawa, “Improved crystalline quality and electric conductivity in infinite-layer SrFeO_2 films through Sm substitution ”, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 232906/1-232906/4 (2019).
- 11) S. Yasui, T. Katayama, T. Osakabe, Y. Hamasaki, T. Taniyama, and M. Itoh, “Ferroelectric and Ferrimagnetic properties of $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ thin films ”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 474-477 (2019).
- 12) M. Oka, H. Kamisaka, T. Fukumura, and T. Hasegawa, “Interstitial diffusion of fluoride ions in LaOF by DFT-based first-principles calculations”, *Comp. Mater. Sci.*, **167**, 92-99 (2019).
- 13) S. Mo, Y. Kurauchi, T. Katayama, Y. Hirose, and T. Hasegawa, “Theoretical Investigation of the Role of the Nitride Ion in the Magnetism of Oxynitride MnTaO_2N ”, *J. Phys. Chem. C.*, **123**, 25379-25384 (2019).
- 14) Y. Zhu, T. Yamazaki, Z. Chen, Y. Hirose, S. Nakao, I. Harayama, D. Sekiba, and T. Hasegawa, “High-Mobility and Air-Stable Amorphous Semiconductor Composed of Earth –Abundant Elements: Amorphous Zinc Oxysulfide”, *Adv. Electron. Mater.*, **6**, 1900602/1-1900602/6 (2019).
- 15) Y. Kurauchi, T. Katayama, A. Chikamatsu, and T. Hasegawa, “Two-dimensional fluorine distribution in a heavily distorted perovskite nickel oxyfluoride revealed by first-principles calculation”, *J. Phys. Chem. C.*, **123**, 31190-31195 (2019).

(2) その他

なし

2. 総説・解説

なし

3. 著書

なし

4. その他

なし

見出し 11pt Bold
本文 10pt
行間 15pt 間隔 (適宜変更していただいて構いません)
余白 上下:25-30mm 左右:20-25mm