

透明で高い導電性を示すアモルファス酸化物の特異的輸送特性の 解明

Elucidation of Characteristic Electronic Transport Properties in Transparent Conductive Amorphous Oxides

細野 秀雄

東京工業大学応用セラミックス研究所

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology

We explored the origin of unique electronic transport properties in transparent semiconductors based on heavy metal oxides such as CdO, a novel class of amorphous semiconductor, by examining electronic structure and analyzing free carrier absorption. It was revealed that the mean free path of carrier was fairly larger than the inter-atomic distance, which is totally different from that in existing amorphous semiconductors. The magnitude of overlap between the 5s orbitals of the neighboring Cd²⁺ ions, which primarily contribute to the conduction band minimum, is large and insensitive to the structural randomness. We concluded this is the primary origin of large mobility in these amorphous semiconductors.

1. 研究目的

窓ガラスやコップに代表される酸化物のアモルファスは光学的に透明であるが電気的には絶縁体である。これは“暗黙の常識”であろう。アモルファス金属はもちろん良導体だが可視光を透過しない。アモルファス半導体は a-Si:H のような IV 族系とカルコゲナイド系に大別されるが、いずれも透明性と高い導電性の両方を満足しない。筆者らの研究グループは 1995 年から独自に設定した作業仮説に基づき透明導電性酸化物結晶とアモルファス物質の探索をおこなっている。これまで結晶としては N 型の MgIn₂O₄, ZnGa₂O₄, AgSbO₃, CdSb₂O₆ など[1]を、そして 1997 年には、初めて透明 P 型導電性酸化物結晶として CuAlO₂ を見出した[2]。また、結晶質だけでなく AgSbO₃, Cd₂GeO₄, CdPbO₃ などの化学組成を有するアモルファス酸化物も結晶質の TCO と同様に透明性と伝導性を有することを見出した[3]。これらの物質群は既存のアモルファス半導体にはみられないユニークな電子の輸送特性を示すことが明らかになった。すなわち、(1) 既存のアモルファス半導体で共通にみられたホール係数の“PN 異

常”を示さず、(2) 室温での電子移動度は約 10cm²/V/cm² であり既存のアモルファス半導体のそれよりも数桁も高く、多結晶 TCO 中の値にちかい。

酸化物のアモルファス半導体は V₂O₅ をベースとした系が 1950 年代から知られているが、伝導度が低く（最大で 10⁻⁴Scm⁻¹@300K）かつ可視域の透明性もない。よって、アモルファス TCO は新しい範疇のアモルファス半導体として科学的見地から興味深いだけでなく、結晶質の TCO と異なり室温でプラスチック上にも成膜できるので、最近急速に立ち上がりつつある有機 EL にも応用が期待できる。本研究ではこのような背景から透明導電性アモルファス酸化物のユニークな電子輸送特性の起源を、その電子構造から実験的に明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

2.1. 試料

対象とした試料は 2 CdO·1GeO₂ 組成のアモルファス TCO で、高周波スパッタリング法でシリカガラス基板上に堆積することで作成した薄膜

(厚み; 500nm) である。アモルファスであることは薄膜 X 線回折と断面 TEM 観察下での制限視野電子回折でハローのみが生じることで確認した。この試料は透明で光学的バンドギャップは 3.2eV と見積もられた as-deposited 試料では絶縁体であるが、H⁺のイオン注入により透明性を失うことなく、導電率を~200Scm⁻¹にまで増大させることができた。紫外光電子分光など測定に導電性が必要な場合はこの方法で縮退状態になった試料を用いた。

2.2. アプローチ

輸送特性を明らかにするために、以下の 2 つのアプローチをとった。一つは伝導キャリア電子による光吸収帯の解析とホール測定の結果を組み合わせることで、伝導電子の散乱時間、平均自由工程、有効質量などの重要な輸送パラメータを算出し、結晶の TCO 中のそれと比較することである。この方法は本試料が既存のアモルファス半導体とは異なり、ホール効果に PN 異常が現れないことを利用したアプローチである。

二つ目のアプローチは、バンド構造を実測しその解析によって、電子状態から輸送特性の特徴を明らかにしようというものである。すなわち、紫外正・逆光電子分光 (装置は研究室自作) で価電子帯と伝導帯の状態密度を実測し、これを適当なクラスターモデルで再現し、伝導帯の底の電子状態からアモルファス TCO の電子輸送特性を明らかにしようとするストーリーである。モデルクラスターの構造は実測した試料の X 線動径分布関数に分子動力学計算と逆モンテカルロ法でフィットするような計算で決定した。そして、SCF-X_α法によりモデルクラスターについて分子軌道計算をおこない、エネルギー準位を求めた。

3. 研究成果

3.1. 電子輸送パラメータの評価

自由キャリアの吸収とそれから求まる光学的伝導度を実測データにフィットさせることで、キャリアの散乱時間 τ を評価した。その結果、アモ

ルファス物質であるにもかかわらず、実測データはドルーデ理論で単一の τ できれいにフィットした。

表 1 アモルファス酸化物半導体の輸送特性.

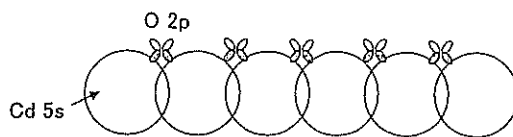
	a-2CdO·1PbO ₂	a-2CdO·1GeO ₂
Tauc ギャップ (eV)	1.8	3.4
$\sigma(0)$ at 300 K (S·cm ⁻¹)	380	210
ホール移動度 μ_H (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	10	12
伝導電子数 n_f (cm ⁻³)	2×10^{20}	1×10^{20}
フェルミ エネルギー (eV)	0.41	0.23
緩和時間 τ (s)	2.0×10^{-15}	2.7×10^{-15}
有効質量 m^*	0.30 m_0	0.33 m_0
平均自由行程 (nm)	1.4	1.4

次に、求められた τ の値を使って重要な輸送パラメータを計算した。その結果を表 1 に示す。平均自由工程は 1.4nm と求まり、これは最近接の原子間距離よりもかなり大きい。これは既存のアモルファス半導体では原子間隔と同程度であるということと大いに異なり、結晶の TCO にややちかい値である。異常ホール効果は乱れの大きな系でのキャリアの多重散乱が原因であるといわれており、我々の見出したアモルファス TCO では異常ホール効果が観測されないという特徴と合致する。

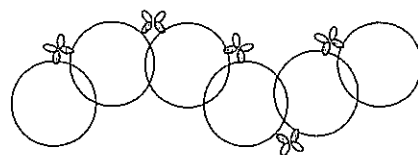
3.2. バンド構造

図 1 には光電子分光で実測の状態密度と X 線構造解析から求めた構造から計算した状態密度を示す。実測をみると、フェルミ準位は伝導帯のすそに位置しており、この物質が N 型伝導性を示すことを、電子状態から直接的に裏づけている。また、バンドギャップも光吸収測定から求めた値と一致している。計算された状態密度をみると、問題の伝導帯の底部には Cd の 5s 軌道成分が支配的に寄与していることがわかる。さらに、マリケンの重なり密度解析をおこなうとアモルファスで

も結晶と同様に Cd5s 軌道同士がかなりよく重なっていることが明らかになった。X線動径分布関数の解析により、アモルファス中での Cd²⁺の周りの酸素配位数は~5.5、Ge⁴⁺のそれは~4であり、結晶相(オリビン構造)のそれと類似であった。



(a) crystalline



(b) amorphous

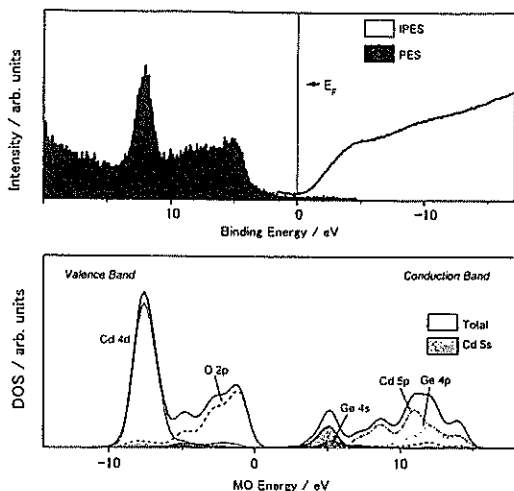


図 1 . 正逆光電子分光で測定した状態密度と計算結果

この物質の伝導帯底部を形成する Cd²⁺の空の 5s 軌道は空間的に大きな広がりをもつので、Cd5s - Cd5s 軌道の重なり積分の大きさは大きい。かつ s 軌道なので球対象なので、アモルファスの特徴づける O-Cd²⁺-O の角度の揺らぎに対しても、その値は急激に減少しないと考えられる。これがアモルファス 2 CdO·1GeO₂ が結晶のそれにちかい大きな移動度をもつ主因であると結論された。このことを図 2 に模式的に示す。

図 2 . 伝導帯底部の軌道構成 (模式図)

イオン性の強い重金属 (HM) の酸化物では、伝導帯の底部は主に HM イオンの空の s 軌道で構成される。この s 軌道同士の重なり大きさがアモルファスのような構造的に乱れた状態でも結晶のように整列した状態でも顕著な差が見られないという筆者らのこれまでの実験結果を支持する結果となった。

4. 今後の課題と発展

N 型の透明アモルファス酸化物半導体の輸送特性を本研究によってほぼ明らかにすることができた。この後には大きな課題として透明アモルファス P 型伝導性酸化物の実現が控えている。半導体の多様な機能の多くは P-N 接合に起因する。結晶の TCO では P 型が実現[1]して以来、透明半導体としての展開が急激に注目されるようになった。昨年にはついに TCO のヘテロエピ成長により紫外発光ダイオードが実現[5]した。アモルファス TCO では残念ながら未だ P 型は報告されていない。アモルファス TCO の魅力は低温で成膜ができることである[6]。携帯端末やウェアラブルディスプレイなど軽量なプラスチック基板への TCO の成膜は最近大きな関心を呼んである。アモルファスで結晶並みの性能が得られれば実用に

も途が開けるものと期待される。

参考文献

- [1] (総説) H.Kawazoe, H.Yanagi, K.Ueda, and H.Hosono, MRS Bull. 25(8)28(2000).
- [2] H.Kawazoe, M.Yasukawa, H.Hyoudo, M.Kurita, H.Yanagi and H.Hosono, Nature, 389, 938(1997).
- [3] (総説) 細野秀雄、川副博司、嶋川晃一、応用物理、67, 560 (1998) .
- [4] H.Hosono, N.Kikuchi, N.Ueda, and H.Kawazoe, Appl.Phys.Lett. 67, 2663(1995).
- [5] H.Hosono, M.Kurita, H.Kawazoe, JJAP. 37, L1119(1998).
- [6] H.Ohta, K.Kawamura, M.Orita, N.Sarukura, M.Hirano and H.Hosono, Appl.Phys.Lett. 76, 2740(2000).

発表論文リスト

1. K.Shimakawa, S.Narushima, H.Hosono, and H.Kawazoe, " Electronic transport in degenerate amorphous oxide semiconductors, " Philos.Mag.Lett., 79, 755(1999).
2. H.Hosono, M.Kurita, and H.Kawazoe," Eximer Laser Crystallization of amorphous indium-tin oxide thin films and application to fabrication of Bragg Gratings," Thin Solid Films,351, 209(1999).
- 3.S.Narushima and H.Hosono, "Electronic transport and optical properties of proton-implanted amorphous $2\text{CdO}\cdot 1\text{GeO}_2$ thin films," J.Non-Cryst.Sol.274, 208(2000).
4. M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, S. Narushima and H. Hosono, "Amorphous transparent conductive oxide, $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=4$) : $\text{Zn}4s$ conductor" Philo. Mag. B. in press
5. M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, K. Morita, H. Tanji and H. Kawazoe, "Properties of a novel amorphous transparent conductive oxide, $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ " Mat. Res. Soc. Symp.

Proc. Vol. 503, 291-296(2001).

6. S.Narushima and H.Hosono, "Electronic structure and transport properties of amorphous transparent conductive oxides," Phys.Rev.B. to be published.