

透明導電性アモルファス－酸化物アモルファス 半導体のルネッサンスを目指して－

東京工業大学（工業材料研究所）¹⁾ 分子科学研究所²⁾
細野秀雄、^{1, 2)} 川副博司¹⁾

Transparent Electronic Conducting Amorphous Oxides—A working
hypothesis to explore novel materials and examples

Hideo Hosono and Hiroshi Kawazoe

*Tokyo Institute of Technology & Institute
for Molecular Science*

Abstract

A working hypothesis for exploring optically transparent and electrically conducting amorphous oxides was proposed on the basis of a simple consideration about chemical bonding. The hypothesis predicts that amorphous oxides composed of heavy metal cations with an electronic configuration of $(n-1)d^{10}ns^0$ may be converted into transparent electronic conducting amorphous oxides when carrier electrons are doped. Three new materials, amorphous Cd_2GeO_4 , $AgSbO_3$ and Cd_2PbO_4 , which were obtained following the hypothesis, are shown.

1. はじめに

殆どの固体において可視光に対する透明性と高い電気伝導性とは両立しない。しかしながら、少数の例外がこれまで知られている。 In_2O_3 :Sn(ITO), ZnO :Alや SnO_2 :Sbがそれである。これらの材料に対するニーズは液晶表示板や太陽電池のようなオプトエレクトロニクスデバイスにおける透明導電性部品やエネルギー効率窓用のガラスのコーティング材料などの応用において急速に高まっている。我々の研究グループは数年

前から新しい透明導電性結晶を探索する作業を開始し〔1〕、これまでスピネル系とパイロクロア系において $MgIn_2O_4$ 〔2〕, $ZnGa_2O_4$ 〔3〕, $CdSb_2O_8$ 〔4〕, $AgSbO_3$ 〔5〕などの新材料を見いだしてきた。次のターゲットの一つはアモルファスの透明導電体を創ることである。アモルファス半導体はa-Si:Hに代表されるテトラヘドラル系とa-As₂S₃のようなカルコゲナイド系に大別されているが、そのいずれも透明性と導電性の両方は満足できない。本稿では透明高電子導電性アモルファス材料 (Transparent Electronic Conducting Amorphous Materials, TECAM)の探索のための作業仮設の提案とそれに基づき見い

〒226 横浜市緑区長津田町4259
Tel. 045-924-5359
〒444 岡崎市明大寺町西郷中38
Tel. 0564-44-7441

出した実例を紹介する。

2. 作業仮説[6]

電気伝導度は易動度とキャリア濃度の積で与えられる。低い易動度が既存のアモルファス材料ではTECAM を実現できない最大の困難であろう。例えばa-Si:Hの易動度は $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で多結晶シリコンよりも3桁程度小さい。よって、TECAM を実現するためのキーステップはアモルファス材料で高い易動度をデザインすることである。大きなバンドギャップを得るために酸化物系をベースに選択する。これは価電子帯の最上部を構成する酸素の2p軌道の準位が低いためである。V₂O₅系のような遷移金属酸化物をベースとするアモルファス半導体は今までよく研究されているが低い易動度 ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [7] と強い着色のため現在の目的には適さない。

ここで、高い電子の易動度をもつワイドギャップアモルファス酸化物に対する条件を考えよう。電子易動度は伝導帯の幅に比例するので関係する軌道間の大きな重なりが必要とされる。さらに、この重なりが大きさがアモルファス状態に固有な構造のランダムネスに関して鈍感である必要がある。我々は $(n-1)d^1 0 ns^0$ という電子配置をもつ重金属カチオン (HMCs) からなる金属酸化物がこれらの条件を満たすと考える。これら酸化物では伝導帯の底部は主にHMCsの空のns軌道から構成されている。図1に模式的に示すようにns軌道間の重なりは大きく、かつs軌道が球対称なのでp軌道間、あるいはp-d軌道の組み合わせと異なりM-O-M結合の角度変化に対して重なりが大きさが鈍感である。

単純酸化物よりも複酸化物の方がアモルファスの生成という点で望ましい。ゆえに $(n-1)d^1 0 ns^0$ という電子配置をもつ重金属カチオンからなる複酸化物においてTECAMsを探索することにする。

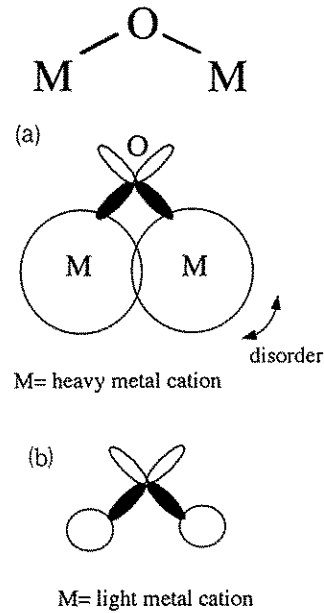


Fig.1. Schematic orbital drawing conduction band bottom of metal oxides. (a) Heavy metal cation oxides, (b) light metal cation oxides.

3. 実験

2で提唱した仮説に従いHMCsの複酸化物 Cd_2GeO_4 , AgSbO_3 , Cd_2PbO_4 を選択した。これらの酸化物のアモルファス薄膜は多結晶をターゲットに用い、高周波スパッタリングでシリカガラス基板上に作製した。スパッタはAr-O₂混合ガスまたはO₂ガスのプラズマで行ない、基板の加熱はおこなわなかった。膜の厚さは約600 nmでラザフォード後方散乱測定した化学組成は5%以内で目標組成を一致した。

得られた薄膜がアモルファスであることの検討は薄膜X線回折(入射角0.5°)と透過型電子顕微鏡(TEM)観察によりおこなった。TEM観察用の薄片はイオンビームによる損傷を避けるためイオンシニングを使わず超ミクロトーム[8]により作製し断面観察をおこなった。基板はアノード酸化により合成したa-Al₂O₃/Alを用いた。直流伝導度とホール係数は金を電極に用いVan der Pauw法により測定した。

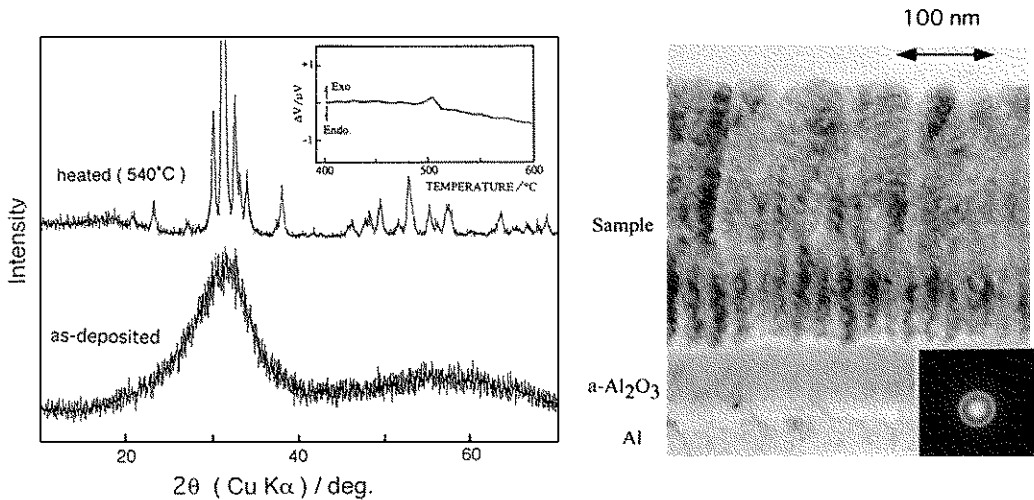


Fig. 2(left) glancing angle power XRD pattern of Cd_2GeO_4 thin films. All the peaks may be indexed as arising from Cd_2GeO_4 . Inset is the DTA curve of as-deposited Cd_2GeO_4 thin film. (right) cross-sectional TEM photograph of Cd_2GeO_4 deposited on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ and selected area electron diffraction pattern showing amorphous nature.

4. 結果

図2に Cd_2GeO_4 のas-deposited filmのXRD、DTAとTEMデータを示す。図より as-depoの試料はアモルファスであり500°C以上で結晶化することがわかる。試料は肉眼的には無色透明であり、Taucプロットから求めた光学的バンドギャップは約3.4eVであった(可視域の最大エネルギーは約3.3eV)。

図3は Li^+ を80keV(注入量 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 、注入深さ250nm)+160keV($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 470nm)で注入したas-deposited Cd_2GeO_4 filmの電導度変化を示す[9]。注入後の電導度(室温)は $\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$ で注入前のそれよりも約10桁増大しており、77Kまで温度により殆ど変化しない。ホールおよびゼーベック係数の符号は負であることから電導はn型である。類似の変化はプロトンを注入の前後に観測されたがヘリウムイオンの注入では有意な変化は見られなかった。挿入図は Li^+ 注入前後の光透過率の変化を示したものである。 $\sim 400 \text{ nm}$ 付近と 1500 nm より長波長域でわずかな透過率の低下がみられる(それぞ

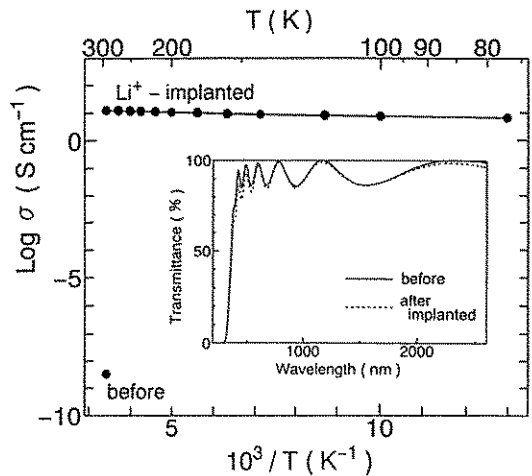


Fig. 3. D.c. electrical conductivities of as-deposited and Li^+ -implanted $\alpha\text{-Cd}_2\text{GeO}_4$ thin films. Inset shows optical transmission spectra of the specimen before and after implantation.

れイオン照射で生成した点欠陥とキャリア電子によるプラズモンに帰属される)ものの試料は

高い透明性を保持していることがわかる。注入層の電気的性質が膜の厚み方向にも均質と仮定すると電子易動度とキャリア電子濃度は $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ は $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。

AgSbO_3 と Cd_2PbO_4 のas-deposited膜のアモルファス性は同様な方法で確認された。a- AgSbO_3 とa- Cd_2PbO_4 へのキャリアの導入は試料をDTA上の結晶化温度以下の適当な温度で加熱することによりおこなった。a- AgSbO_3 [9] の電導度(室温)は酸素中 500°C で、a- Cd_2PbO_4 [10] は 250°C で加熱することでそれぞれ $3 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $3.9 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ まで増大した。表1は本研究で見出したTECAMsのバンドギャップと電導性のデータをまとめたものである。大きな特徴は電子易動度が $6 \sim 12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と従来のアモルファス半導体のそれよりも数桁も大きいことが共通している。

5. 考察

母体の材料が固定されると電導度はキャリア濃度で支配されるので、伝導帯にキャリアを導入するのに適当な方法を選択することが重要になる。イオン注入法は(パルスレーザーアニールと組み合わせることにより)結晶SiやGaAsへの電導キャリアの生成方法として確立された手法である。最近、我々は MgIn_2O_4 ($B_x = \sim 3.3 \text{ eV}$)を例として Li^+ [12]と H^+ [13]を用いワイドギャップな酸化物結晶でもイオン注入がキャリア生成法として有効なことを示した [14]。注入した Li^+ が理想的には1つの電導電子を生成するもの ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e_{\text{cond}}$)と仮定するとa- Cd_2GeO_4 への Li^+ の注入によるキャリアの生成効率は約2%である。この値は MgIn_2O_4 の場合よりも一桁低いが、アモルファス酸化物でもイオン注入で数%の効率でキャリアが生成するということが注目される。Hよりも質量の大きな H_2 でも

はn型であり、ドーピングは置換型ではなくinterstitial型(chemical)であることを示している。

酸素空孔の生成は酸化物結晶のもう一つの電子ドナーの可能なソース ($\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2e$)である。実験結果はアモルファス酸化物でもこのチャンネルは有効であることを示している。酸素プラズマ中で作成したa- AgSbO_3 とa- Cd_2PbO_4 薄膜中では雰囲気極めて酸化性のため、酸素空孔の生成は抑制され、多価金属イオンの高原子価状態 Sb^{5+} 、 Pb^{4+} が安定化される。これらの試料を加熱すると酸素空孔と高原子価イオンの濃度はアニリング温度での熱平衡状態に緩和する。このとき、酸素空孔の生成を経て生成した電子のかかなりの割合は高原子価イオンの還元 (eg. $\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$) に消費されるが、一部は伝導帯に導入され電導電子に転化する。これらの2つの変化はa- Cd_2PbO_4 では実際に観測された [11]。

ここで検討したアモルファス酸化物はポリ酸素酸イオンを含まずカチオンとアニオンからできているので、第一近似では“イオン性アモルファス酸化物”と呼んでいいであろう。イオン注入により、あるいは酸素空孔の生成によりキャリアが有効に生成することはこれらのアモルファス物質の強いイオン性に起因しているように思われる。

6. まとめ

透明導電性アモルファス酸化物 (TECAO)の探索のための作業仮説を提唱し、この仮説に従いa- Cd_2GeO_4 、a- AgSbO_3 、a- Cd_2PbO_4 という新しい3種類のTECAOを発見することによりその有効性を実証した。これらの物質に共通な特徴は $5 \sim 12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という大きな電子易動度である。重金屬イオンの空のns軌道が主に構成する伝導帯

Possible Candidate for HMCs

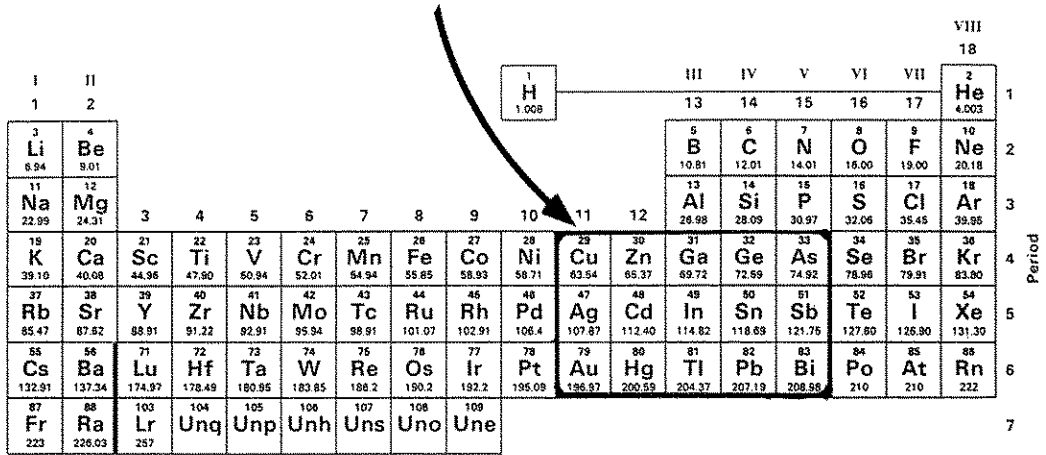


Fig. 4. Possible cations for HMCs applicable for transparent electronic conducting amorphous oxides

Table 1. Optical band gap and electrical properties of novel transparent electroconducting amorphous oxides

Materials	Optical band gap (eV)	Carrier generation	Mobility (cm ² s ⁻¹ V ⁻¹) ¹⁾	Carrier concentrations (cm ⁻³) ¹⁾	D.c. conductivity (S cm ⁻¹) ¹⁾
a-Cd ₂ GeO ₄	3.4	Li ⁺ -implantation (2 x 10 ¹⁶ cm ⁻²)	~6	1 x 10 ¹⁹	~ 10
a-AgSbO ₃	2.5	heating at 500 °C	~7	3 x 10 ¹⁷	0.3
a-Cd ₂ PbO ₄	1.8	heating at 250 °C	~12	2 x 10 ²⁰	390

1) Data at 300 K.

れの数分の1程度であり、けた違いの低下は生じない。ここで創ったTBCAO とアモルファス金属との類似性が示唆される。

作業仮説に従えば図4のように周期表上で15種類の元素がHMCsが相当する。単純に複酸化物組成を考えても、 $15 \times 15 = 105$ 通りの組み合わせがある。本稿で示したのはほんの3例にすぎない。また、アモルファスの組成が結晶のそれに限定する必要はないと考えられるので、膨大な組成

の新しい酸化物アモルファス半導体の領域が拓けているとあってよいであろう。我々の研究グループでは分子科学研究所で組み立てている逆光電子分光装置により伝導帯の状態密度を直接に測定しバンド構造を明らかにする作業をはじめ、この新しい領域の開拓に精を出したいと考えている。

7. 文 献

- [1] 川副博司、化学と工業 47、660(1994)
- [2] N. Ueda et al. Appl. Phys. Lett. 61, 1954 (1992).
- [3] T. Omata et al. ibid, 64, 1077(1994)
- [4] K. Yanagawa et al. ibid, 65, 406(1994)
- [5] M. Yasukawa, H. Hosono, N. Ueda and H. Kawazoe, J. Ceram. Soc. Jpn. 103, 455(1995); Idem, Solid State Commun. 95, 397(1995).
- [6] H. Hosono and H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Sol. to be published.
- [7] A. Vomvas and M. Roilos, Philos. Mag. B49, 143(1984)
- [8] K. Shimidzu, G. E. Thompson, G. C. Wood and K. Kobayashi, Philos. Mag. 64, 133(1990).
- [9] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. to be published.
- [10] M. Yasukawa, H. Hosono, N. Ueda, and H. Kawazoe, Jap. J. Appl. Phys. 34, L281(1995).
- [11] H. Hosono, N. Ueda, Y. Yamashita and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. submitted.
- [12] H. Kawazoe, N. Ueda, H. Un'no, H. Hosono and H. Tanoue, J. Appl. Phys. 76, 7935(1994).
- [13] H. Hosono, N. Ueda, H. Kawazoe and N. Matsunami, J. Non-Cryst. Sol. 182, 109 (1995).
- [14] H. Hosono, H. Un'no, N. Ueda and H. Kawazoe, Nucl. Instr. Meth. B in press.