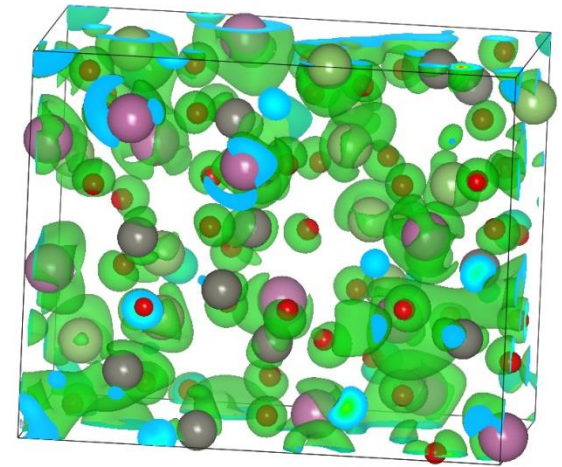
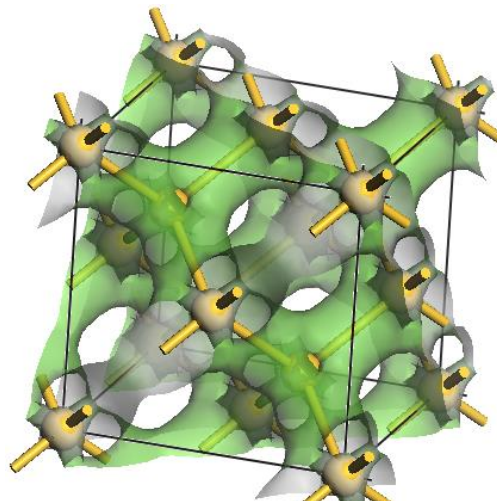
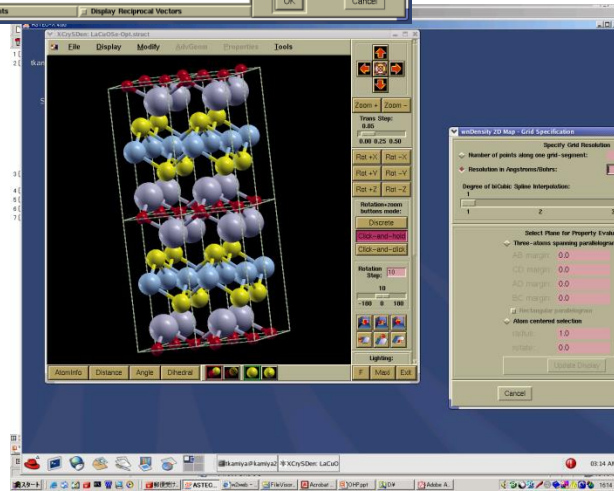
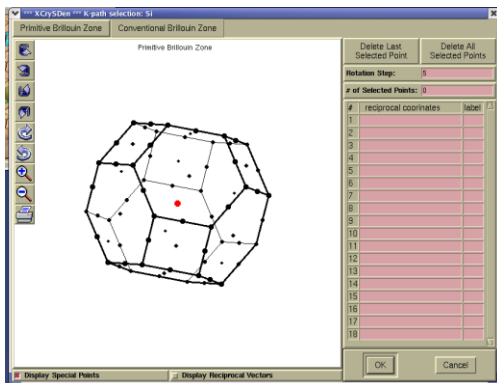


先進材料概論

酸化物半導体の電子構造と材料設計

物質理工学院 材料系 無機分野
フロンティア材料研究所
元素戦略MDX研究センター
神谷利夫



課題 (11/7)

問題1 シリコンと酸化物半導体の伝導帯・価電子帯の化学結合(波動関数的)について、起源の違いについて述べよ

問題2 シリコンなどの既存半導体に比べ、酸化物半導体や酸化物機能材料の特徴を活かした応用にはどのようなものが考えられるか。講義の内容とは関係している必要はないので、思うところを述べよ。

- 11/9中に T2SCHOLAR より電子ファイルで提出。
- 電子ファイルは、一般に読める形式であればよい。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

内容

- **新しい機能材料を創る**
- **計算科学は簡単で強力なツール**

1. **なぜ半導体か**

2. **酸化物はいい半導体になるか？**

最先端ディスプレイと酸化物

3. **どうやって新材料をみつけるか**

新半導体研究から鉄系超伝導体まで

4. **量子計算でわかったこと**

これからの新材料研究


セラミックス概論「透明導電体」のおさらい

参考図書：透明金属が拓く脅威の世界

透明金属が拓く 驚異の世界

不可能に挑む
ナノテクノロジーの錬金術

細野秀雄・神谷利夫

science:  サイエンス・アイ新書

SoftBank Creative

文科省「元素戦略」の切り札!

シリコン・光ファイバーを超える

「透明酸化物半導体」の
すべてを凝縮 日本のナノテクは
ここまで来た

科学とITの

仕組み 理論 テクノロジー が

図解でよくわかる

サイエンス・アイ新書

創刊!

第1章 プロローグ：材料研究が持つ可能性

第2章 透明金属の用途

第3章 透明ってどういうこと？
金属と絶縁体の違いは何？

第4章 電気を流すもの、流さないもの

第5章 色と電気伝導度の関係

第6章 新しい透明金属と応用

第7章 ガラスが高性能の
透明トランジスタに変身

第8章 セメントを透明な半導体、
さらに金属に変身させる

第9章 エピローグ：材料科学への誘い

内容

- 新しい機能材料を創る
- 計算科学は簡単で強力なツール

1. なぜ半導体か

2. 酸化物はいい半導体になるか？

最先端ディスプレイと酸化物

3. どうやって新材料をみつけるか

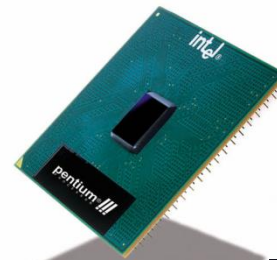
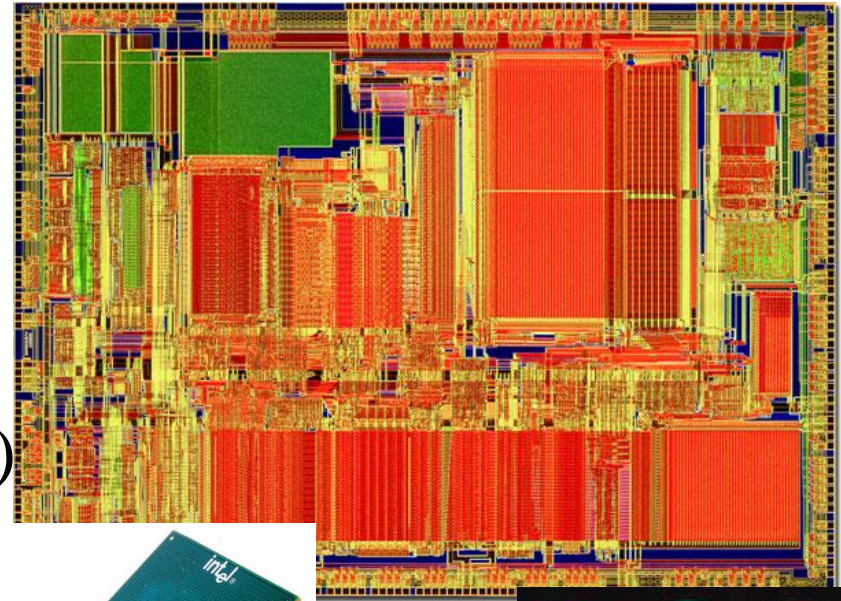
新半導体研究から鉄系超伝導体まで

4. 量子計算でわかったこと

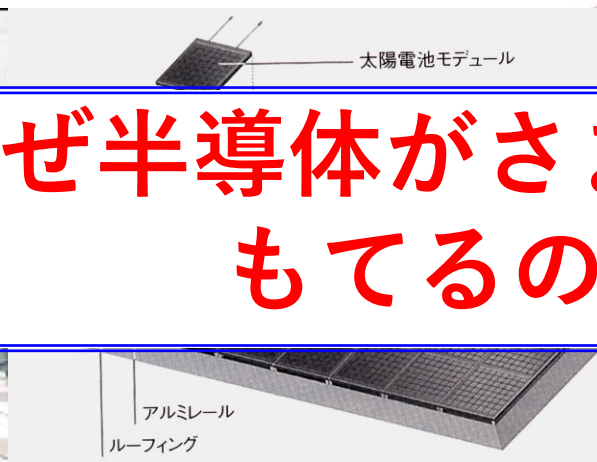
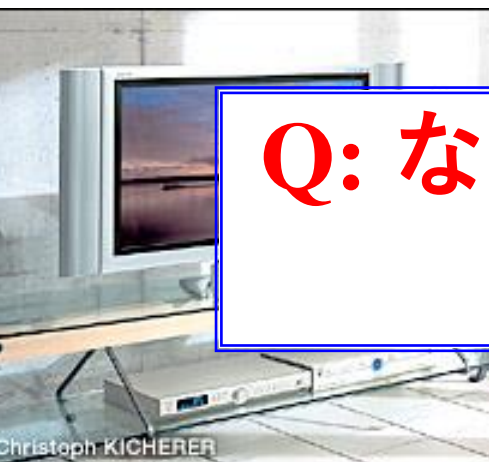
これからの新材料研究

多くの機能デバイスが半導体を使って作られている

- ダイオード
- トランジスタ (CPU, メモリーetc.)
- 発光素子
- 光センサー
- 熱電素子 (発電、温度センサー)
- 太陽電池
- 光触媒



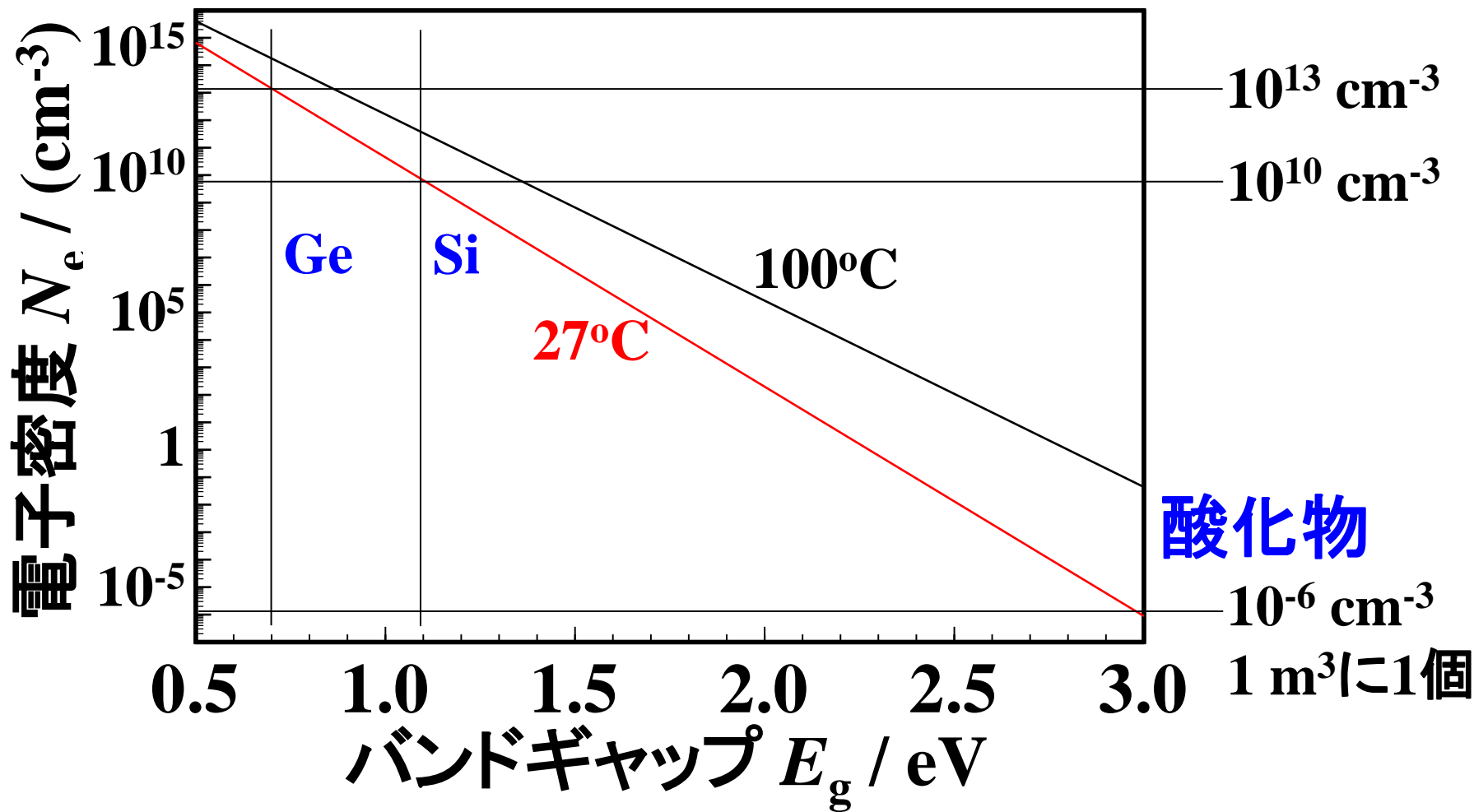
Q: なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか？



なぜ半導体がいろいろな機能を持つのか

$$N_e = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

Siの原子密度 $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
金属の電子密度 $5 \sim 30 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$



内容

- 新しい機能材料を創る
- 計算科学は簡単で強力なツール

1. なぜ半導体か

2. 酸化物はいい半導体になるか？

最先端ディスプレイと酸化物

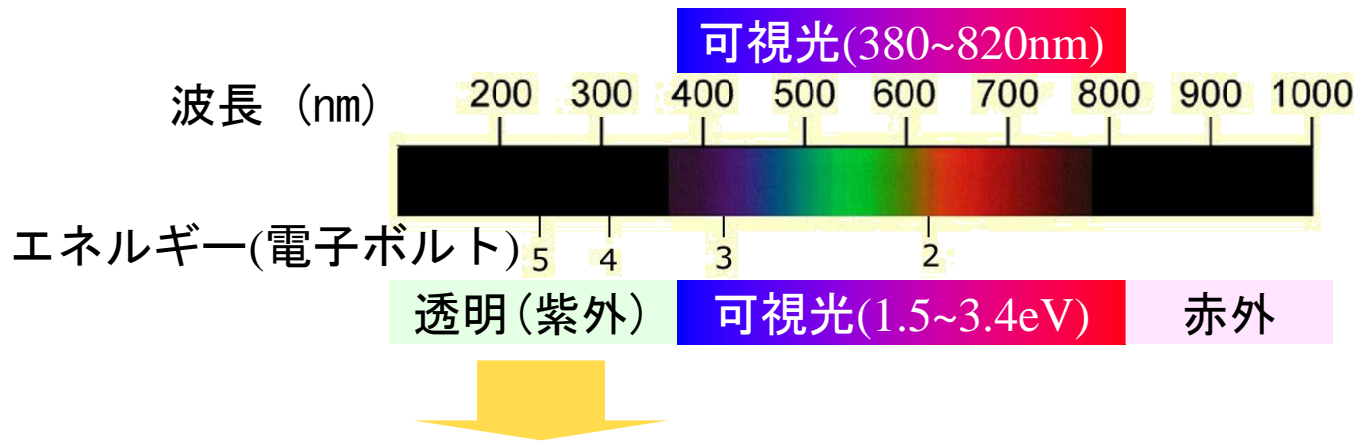
3. どうやって新材料をみつけるか

新半導体研究から鉄系超伝導体まで

4. 量子計算でわかったこと

これからの新材料研究

透明な半導体は難しい



透明: **バンドギャップ**が 3 eV以上

	バンドギャップ (eV)	電子密度 (cm ⁻³)
シリコン:	1.1	10 ¹⁰
ZnO :	3.4	10 ⁻⁶

酸化物なんて半導体になるはずがない！！

酸化物（セラミックス）の特徴は？

セラミックス: セメント、ガラス、茶碗

1. 脆い
2. 電気を流さない
3. 構造材料としてしか使えない

酸化物（セラミックス）の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

2. 電気を流さない

3. 構造材料としてしか使えない

酸化物も曲がる

長崎ポッペン



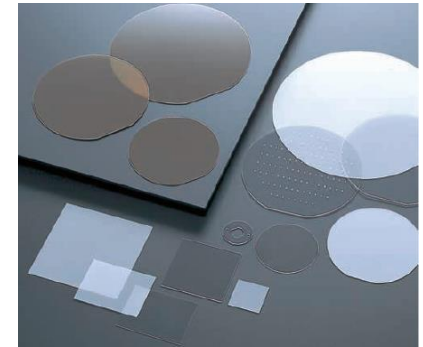
<http://www.idemitsu.co.jp/moconet/archives/spot/gangu/line2.html>

セラフレックス (ZrO₂)
(日本ファインセラミックス)

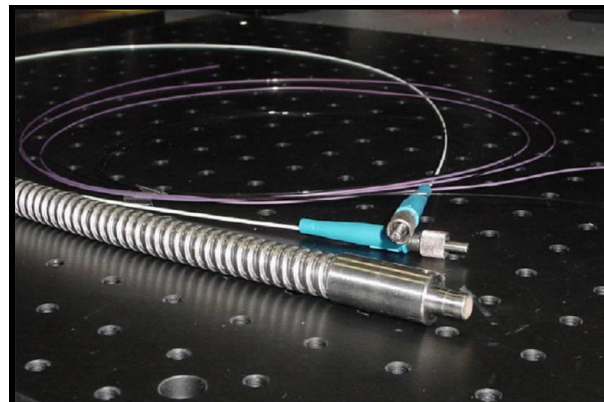


http://www.japan-fc.co.jp/products/pro_4.html

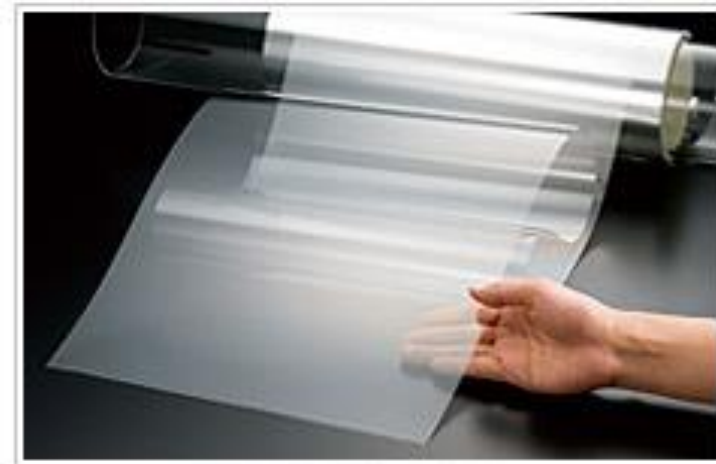
単結晶サファイア
(京セラ)



ガラスファイバー



フレキシブルガラス
(日本電気硝子)



曲がったディスプレイ

サムスン Galaxy Note Edge (2014/10/8)(LCD, 5.6", 2,560×1,440)



65/75" 曲がった液晶TV
3,840×2,160
(Sony, 2014/9)



曲がった液晶
(AUO, SID2014)



サムスン Gear S (2014/10?)
(Curved OLED, 2.0", 360×480)



85" 曲率可変有機EL TV
3,840×2,160
(Samsung, CES2014)

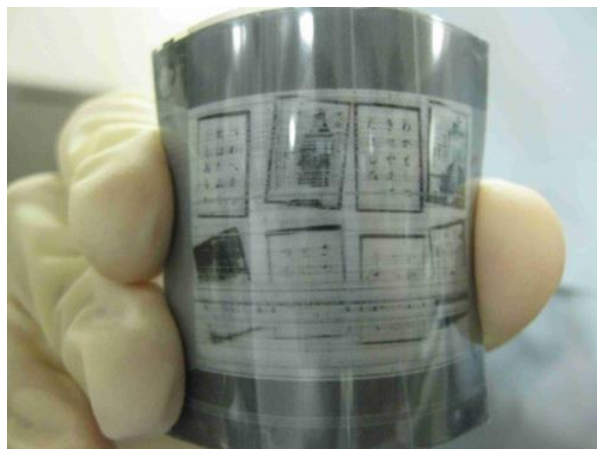


酸化物TFTを使ったフレキシブルデバイス

Flexible BW E-paper

2", 80×60, 50ppi (2005)

2", VGA, 400ppi (2009) (Toppan)



Flexible OLED

6.5", 160×272 (WQVGA, 85ppi)

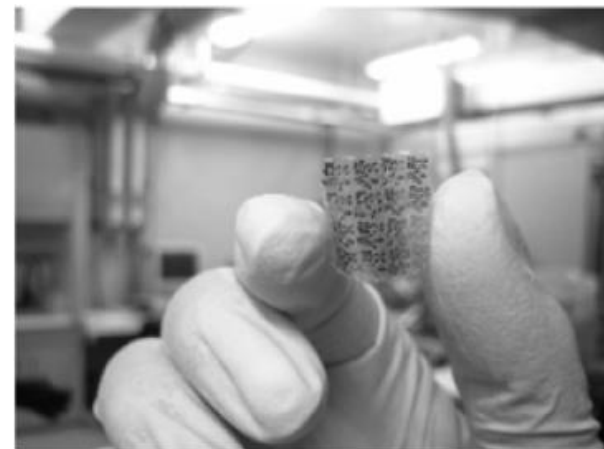
(SMD, SID2010/APL2009)



Flexible integrated circuit

310 kHz (5-stage RO)

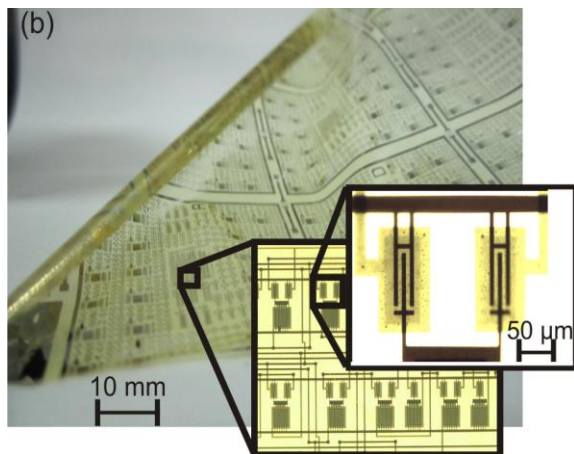
(Taiwan Natl Univ, SID2008)



Solution & Flexible

$T_{max} = 250^{\circ}C$, $\mu = 2.17 \text{ cm}^2/Vs$

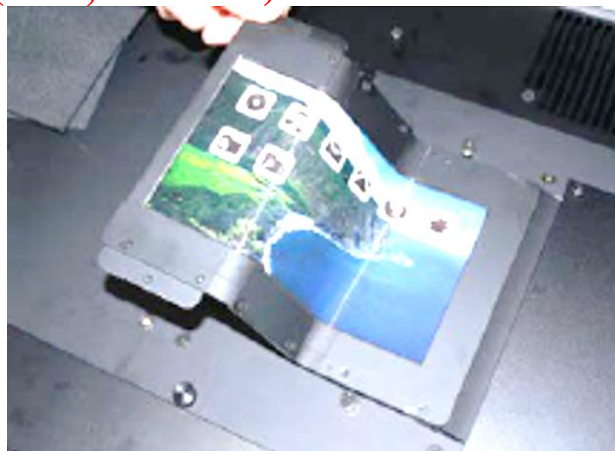
(IMEC, IDW11)



Tri-foldable OLED

Transfer technology, WOLED+CF

(SEL, SID2014)



Kawara-type combined OLED

SEL/AFD (SID2015)

81" 8K (13.5" × 36)



酸化物（セラミックス）の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

2. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

3. 構造材料としてしか使えない

透明導電性酸化物が使われている電子機器

平面テレビ(液晶, 有機EL)

タッチパネル



薄膜太陽電池

産総研, メガソーラータウン



東急電鉄 すずかけ台駅

酸化物（セラミックス）の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

2. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

3. 構造材料としてしか使えない

使い方によってはSiよりも優れた半導体デバイスを作れる

実用化された酸化物機能材料

1. 強誘電体メモリー (FeRAM)

1999: 富士通のFeRAM混載LSI

2006: ソニーの FeliCaに採用



2. 抵抗変化メモリー (ReRAM)

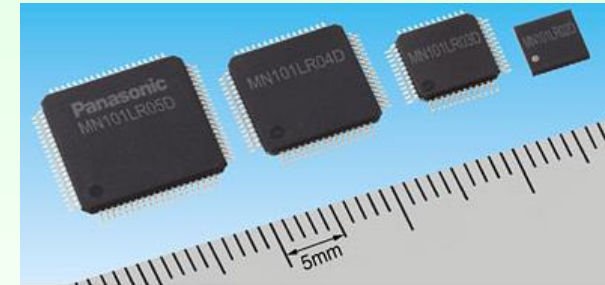
2013: パナソニック 8bit コンピュータ (Ta_2O_5)

サンプル出荷

2017Q4: Intel & Micron

3D XPoint memory (375GB Optane) 出荷

2022 生産中止



3. エレクトロクロミック

一部の自動車用防眩ルームミラー

4. 圧電セラミックス

加速度センサー、圧電ジャイロ

5. ディ스플레이用薄膜トランジスタ

2012~: スマートフォン, 80" LCD, 88" OLED TV

透明な半導体 => 透明ディスプレイ

ヘッドアップディスプレイ



F/A-18C Hornet
Wikipedia, Japanese
<http://ja.wikipedia.org/>



Defi-Link VSD CONCEPT
Nippon Seiki Co. Ltd.
<http://www.nippon-seiki.co.jp/defi/>

未来の姿？

Time Machine, 2002, Dreamworks



Minority Report, 2002, 20Century Fox



透明窓ディスプレイ



内容

- 新しい機能材料を創る
- 計算科学は簡単で強力なツール

1. なぜ半導体か

2. 酸化物はいい半導体になるか？

最先端ディスプレイと酸化物

3. どうやって新材料をみつけるか

新半導体研究から鉄系超伝導体まで

4. 量子計算でわかったこと

これからの新材料研究

酸化物（セラミックス）の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

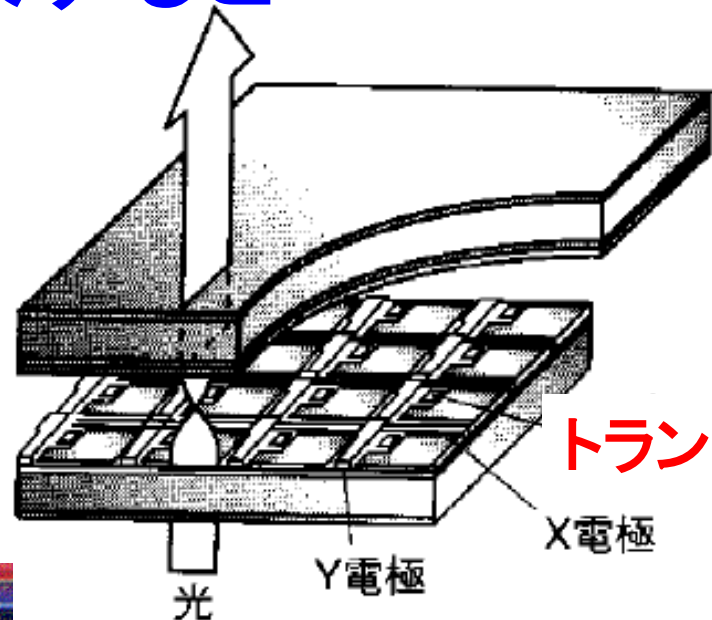
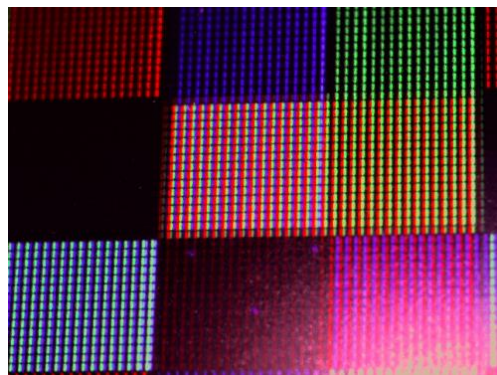
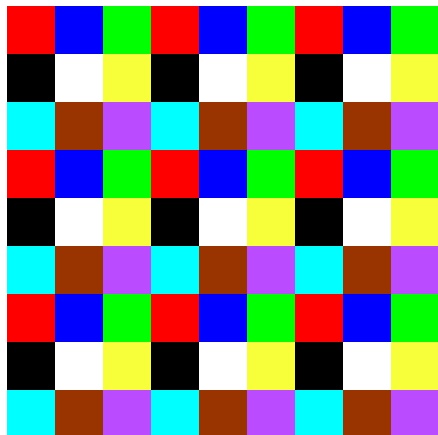
2. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

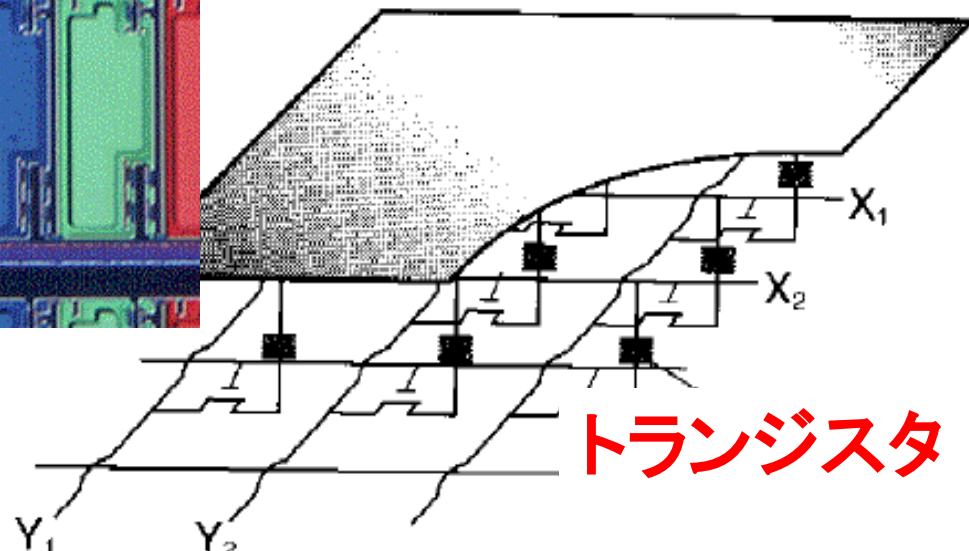
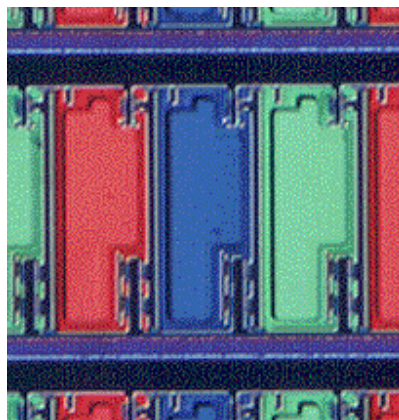
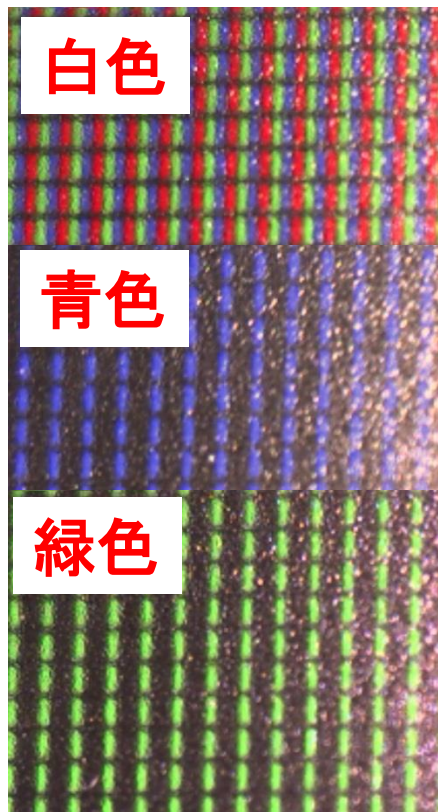
3. 構造材料としてしか使えない

使い方によってはSiよりも優れた半導体デバイスを作れる

液晶TVを拡大すると...

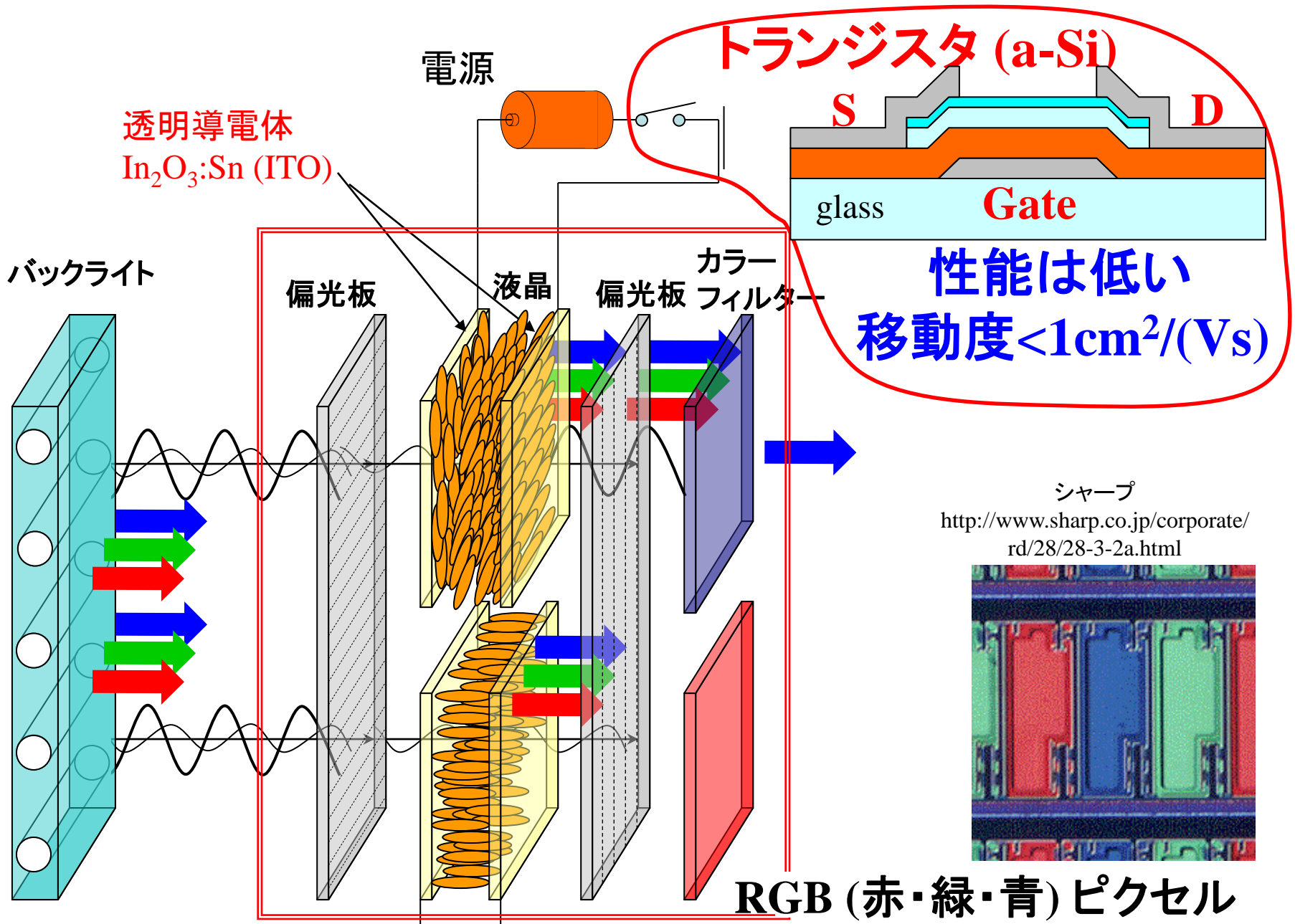


トランジスタ



トランジスタ

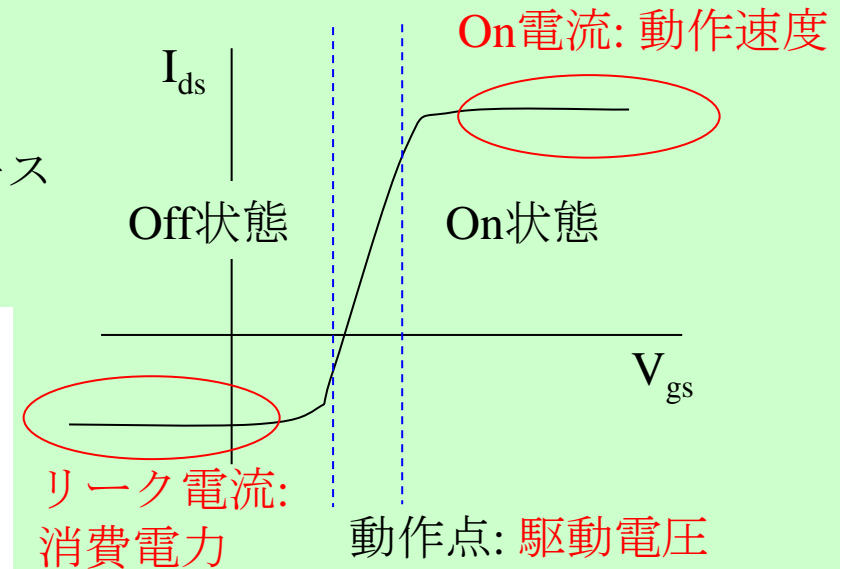
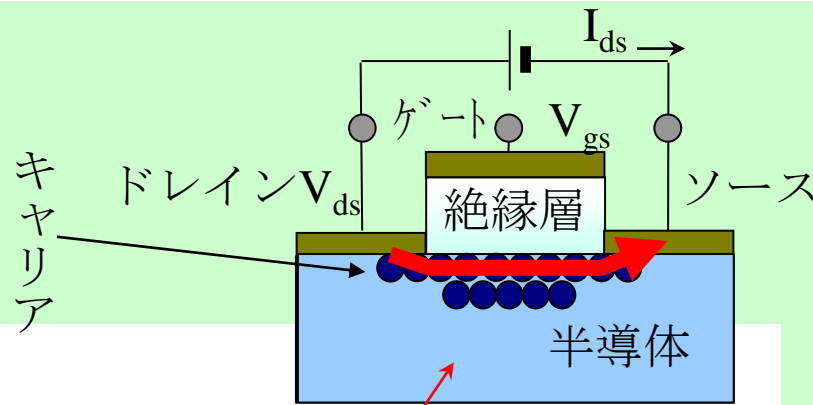
液晶TVの構造



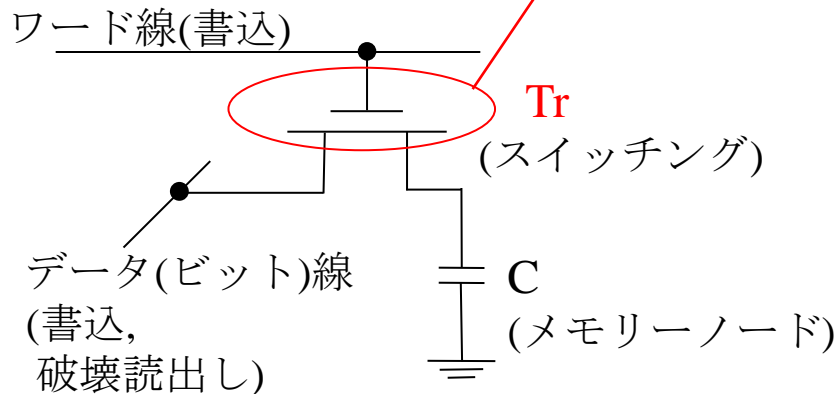
電界効果トランジスタ(FET)の基本動作

トランジスタの基本機能

1. 増幅機能 ゲート電圧に電流が比例する領域を利用
2. **スイッチ機能** ゲート電圧による大きな電流の変調を利用

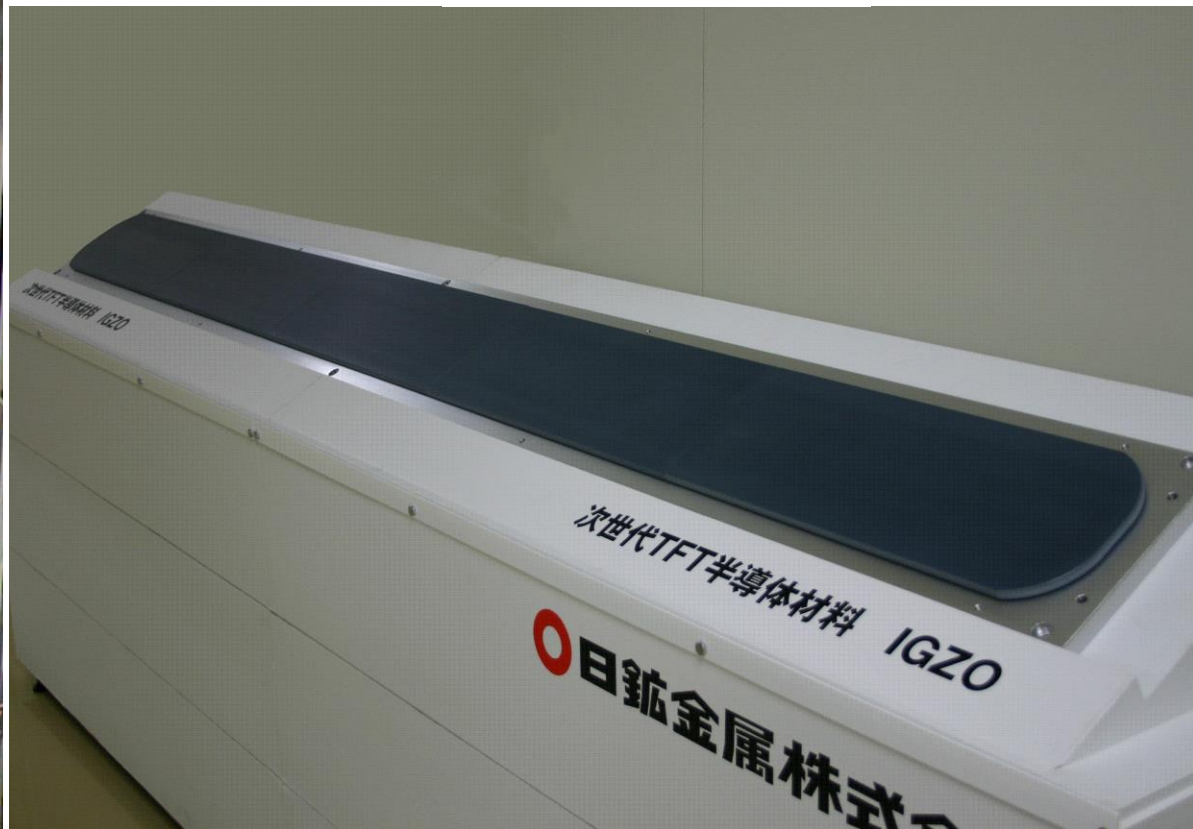


1Tr1C DRAM



液晶TVは2 m以上のガラスを作る アルバック

日鉱金属



第8世代 (2.1×2.40 m²)

液晶TV用ガラスサイズはどんどん大きくなる

G11 3.00×3.32 m²

G10 2.88×3.13

G8.5 2.20×2.50

G8 2.16×2.46

G7.5 1.95×2.25

G7 1.87×2.2

G6 1.50×1.85

G5 1.10×1.30

G4 0.73×0.92

G3.5 0.68×0.88

G3 0.55×0.65

G2 0.37×0.47

G1 0.30×0.40



なぜ大型ガラス基板を使う？

第10世代 ガラス基板 2.88 m × 3.13 m

72型
156 cm × 96 cm

第3世代: 550×650

12.1型6面取り

第5世代: 1000 × 1200

40型2面取り

第6世代: 1500 × 1800

40型3面取り

テレビに使用開始したころ

第7世代: 1870 × 2200

40型6面取り

アモルファスのほうがいいこともある

単結晶Si太陽電池: < 30cm



<http://www.alibaba.co.jp/pdetail-free/5053167.htm>

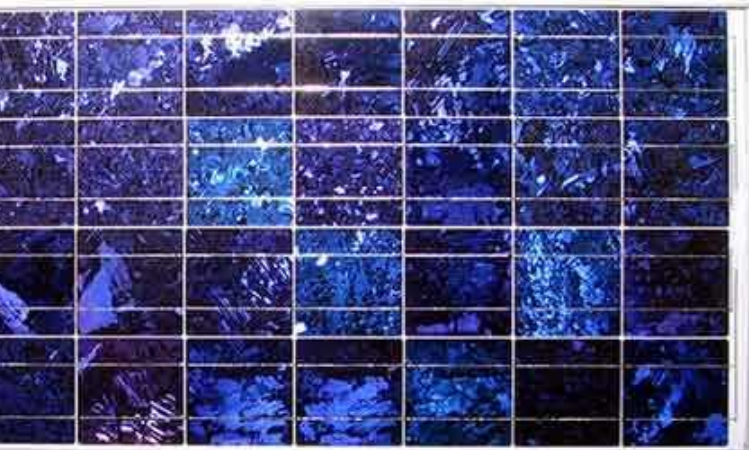


<http://www.gintechenergy.com/jp/index.php/products/douro-series/douro-monocrystalline-silicon-solar-cell>



http://semicon.jeita.or.jp/exposition/topics_03.html

多結晶Si太陽電池

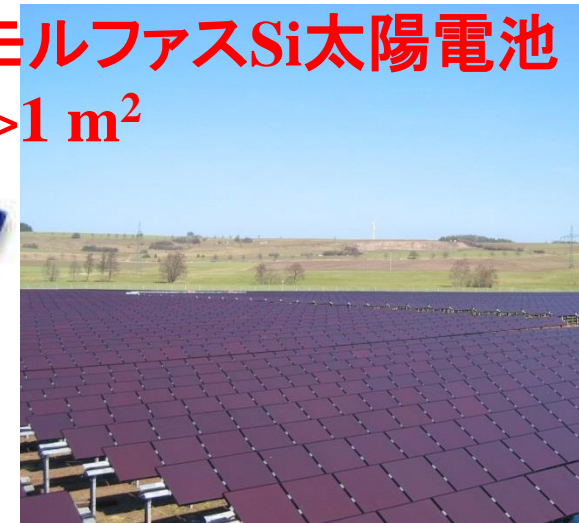


<http://plaza.rakuten.co.jp/breadvan/2005>



http://www.kyocera.co.jp/inamori/library/2_11.html

アモルファスSi太陽電池 >1 m²



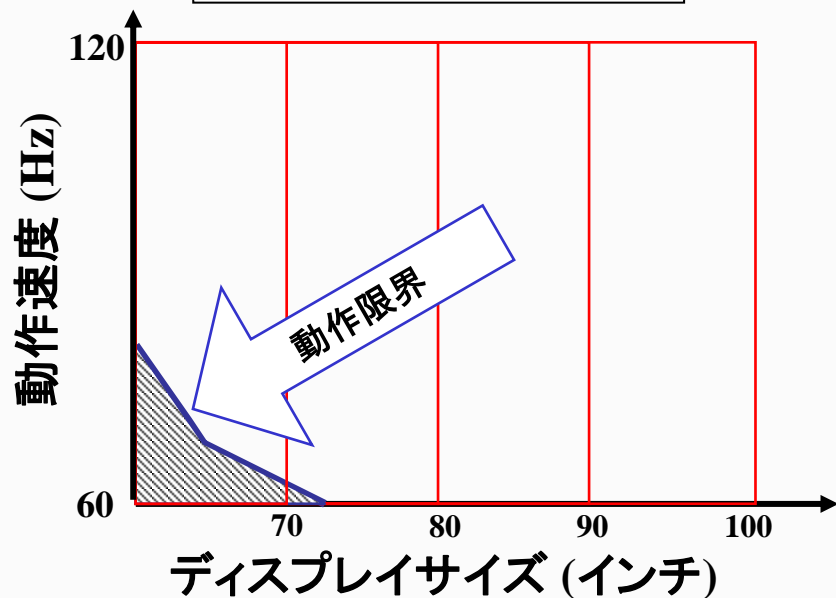
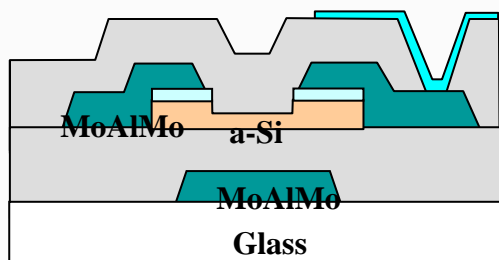
INC-SOLAR AG

出典:「(株)カネカのアモルファスシリコン太陽電池」海外カタログ

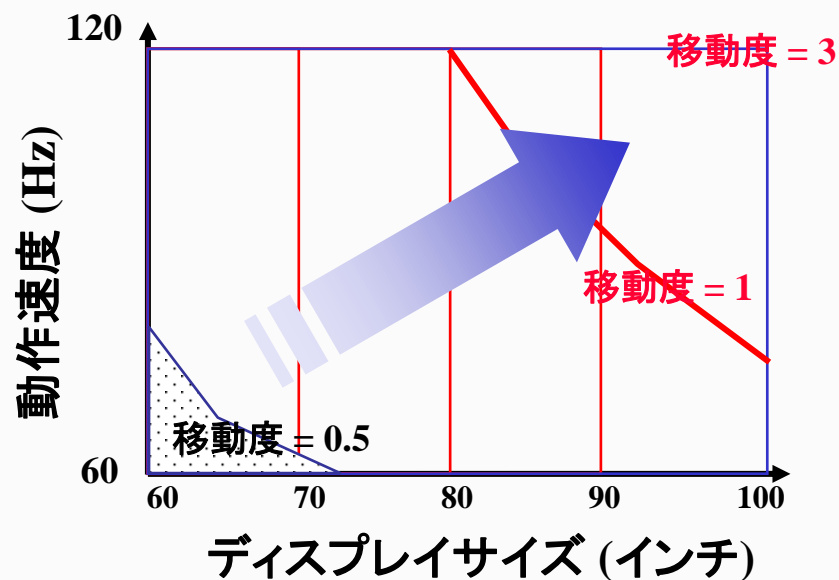
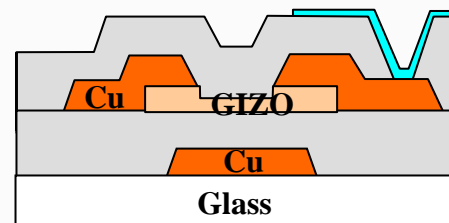
液晶TVが大型化するとシリコンは使えない

出典: Jang Yeon Kwon (SAIT), IDW 2007

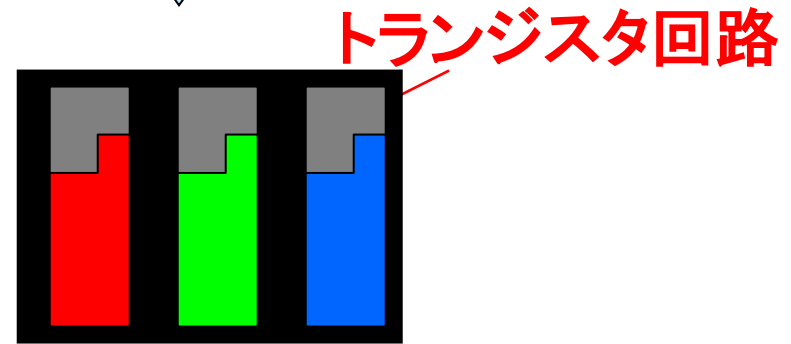
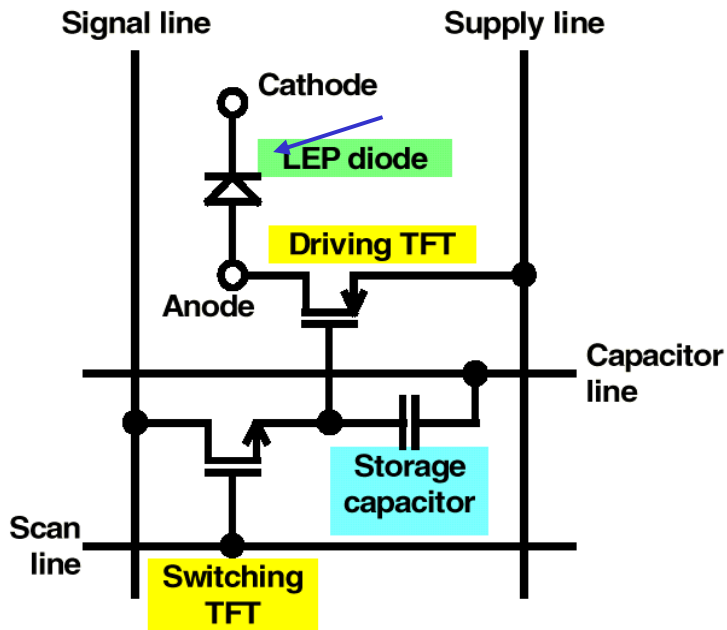
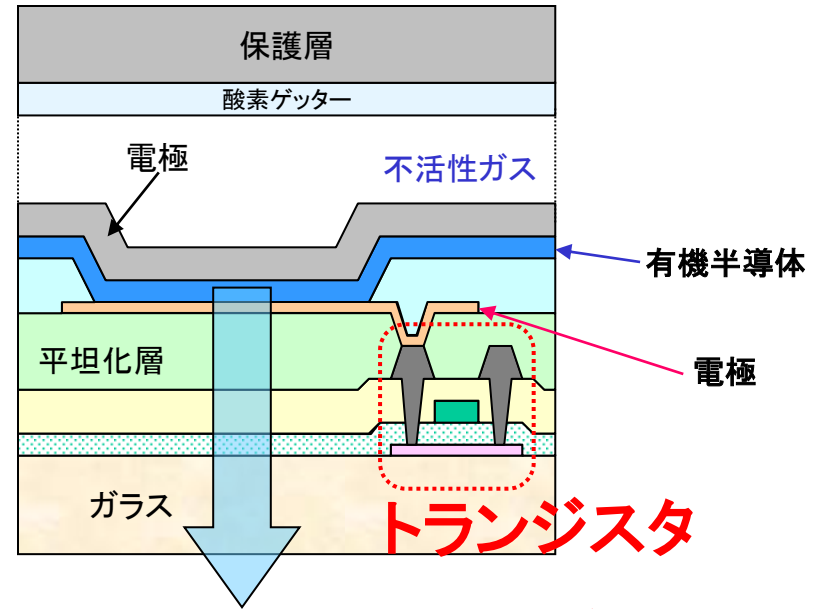
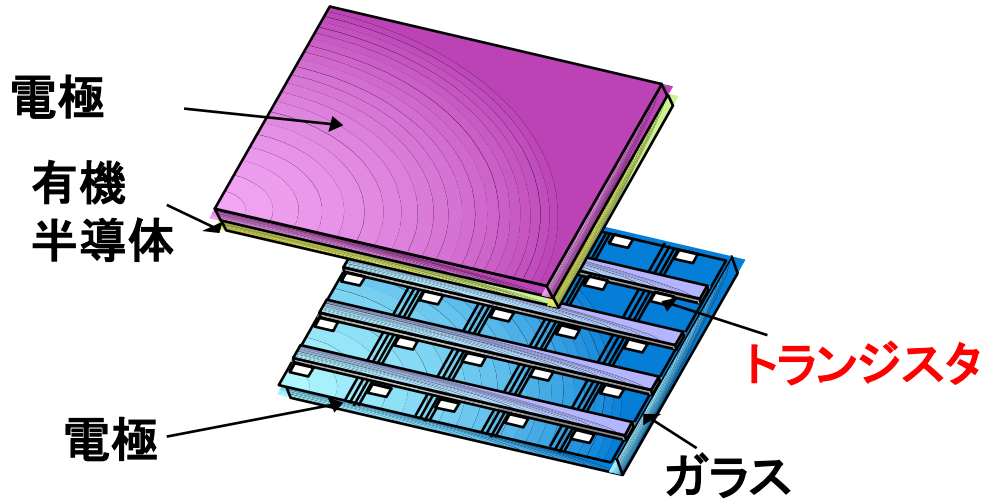
現在の a-Si トランジスタ



高性能トランジスタ



有機ELの駆動方法



有機ELの高コントラスト比

液晶 (Surface3) vs 有機EL (LG 55" 4K OLED TV)



LCD
(Surface3)

OLED
(55EG9600)



LCD
(Surface3)

OLED
(55EG9600)

LG プラスチックOLED (P-OLED)

G Flex, 6" P-OLED,
Real RGB (stripe)
1,280×720 (LG, 2013/11)



G Flex2, 5.5" P-OLED,
Pentile?
1,920×1,080 (LG, 2015/3)



LG G Watch R
1.3" round P-OLED,
320×320 (LG, 2014/10)



Apple Watch (not confirmed)
P-OLED, 272×340/312×390
(38/42 mm) (LG, 2015/4)



壁型TVの試作品

2015/5/20 Mail Online

<http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-3088702/The-wallpaper-TV-light-hang-wall-using-MAGNETS.html>

55", <1mm thick, 1.9kg

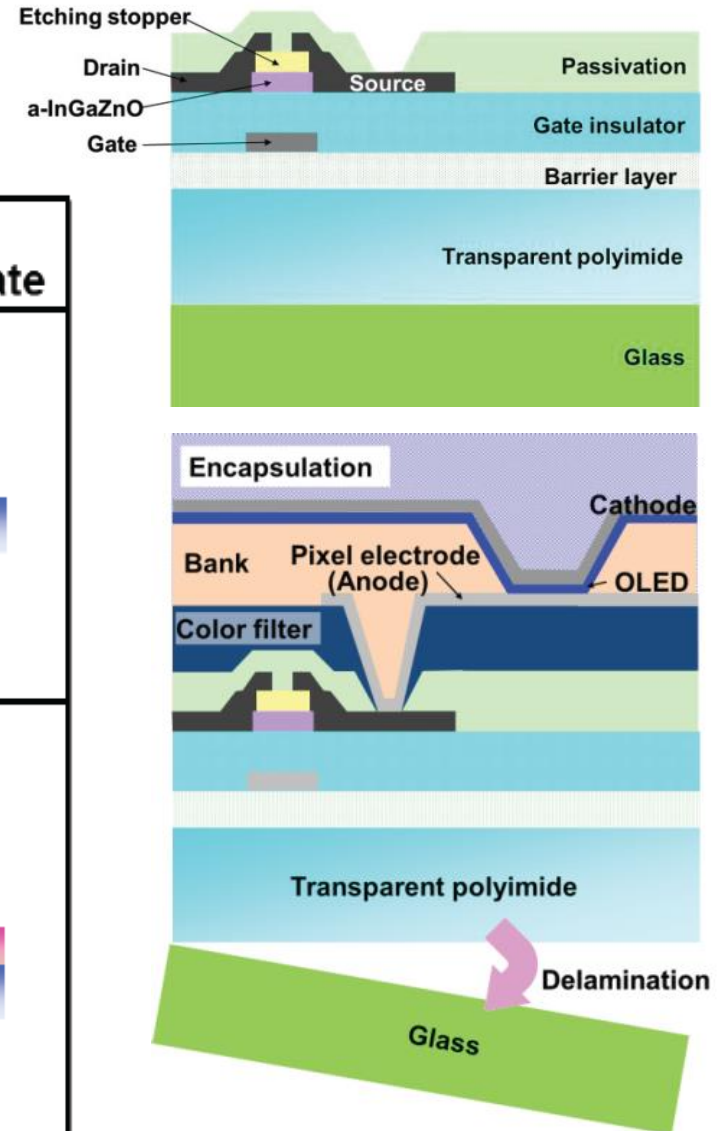
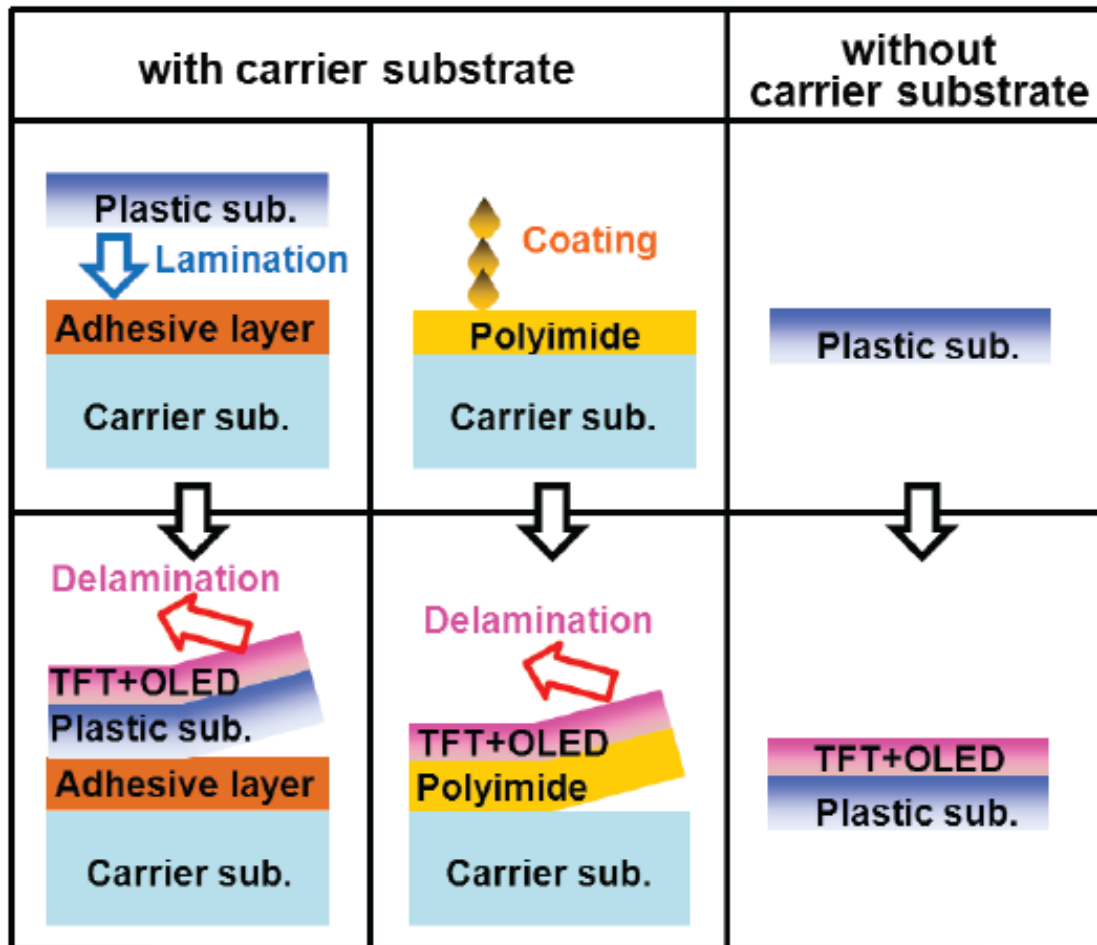


フレキシブルOLEDの作製法: 転写法

Flexible AMOLED Display Driven by Amorphous InGaZnO TFTs IDW2013 AMD2-2, Toshiba

Kentaro Miura, Tomomasa Ueda, Nobuyoshi Saito, Shintaro Nakano,
Tatsunori Sakano, Hajime Yamaguchi, Isao Amemiya

Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation,
1 Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa 212-8582, Japan



アモルファス（非結晶）材料は特性が悪い？

アモルファスシリコン (a-Si)

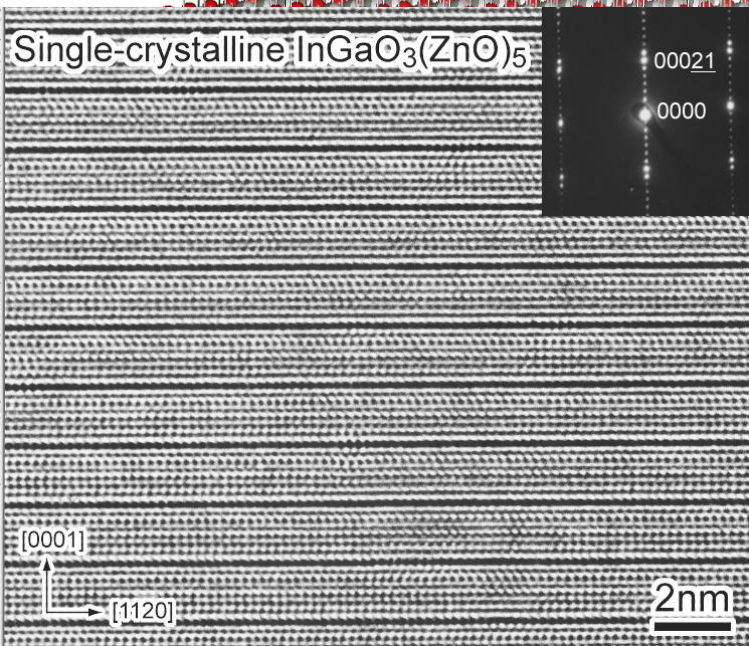
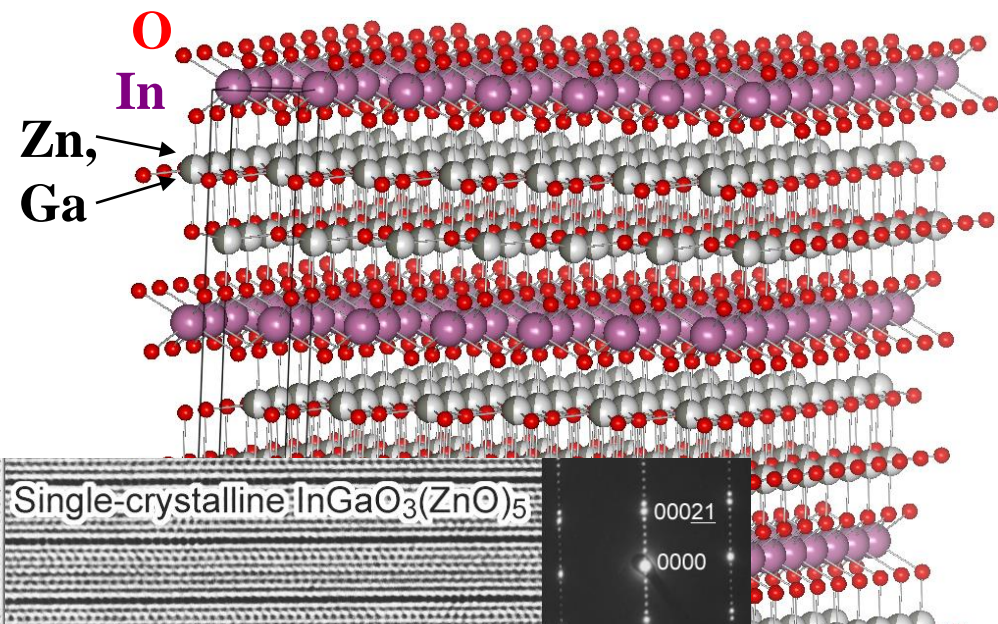
- ・欠陥が多い
- ・性能（“移動度”）が低い
単結晶Si の 1/1000 以下

誤解：すべてのアモルファスは特性が悪い

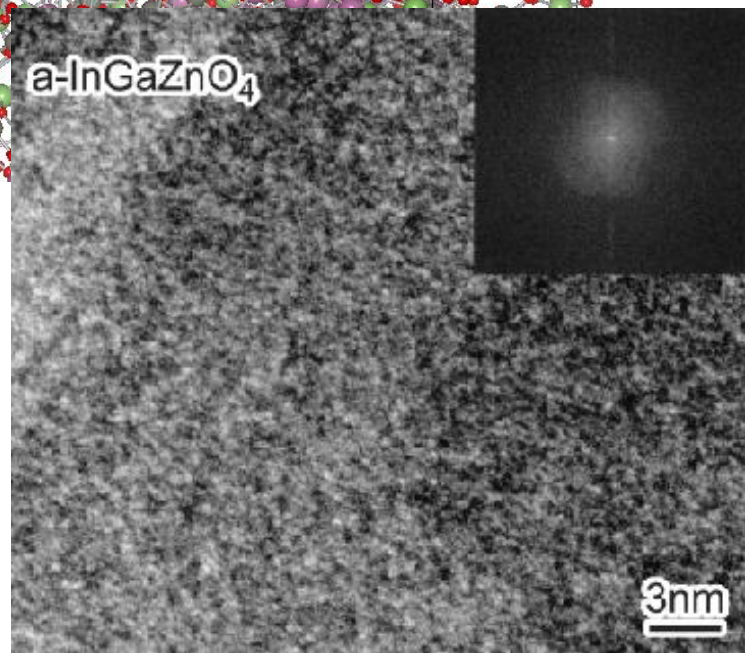
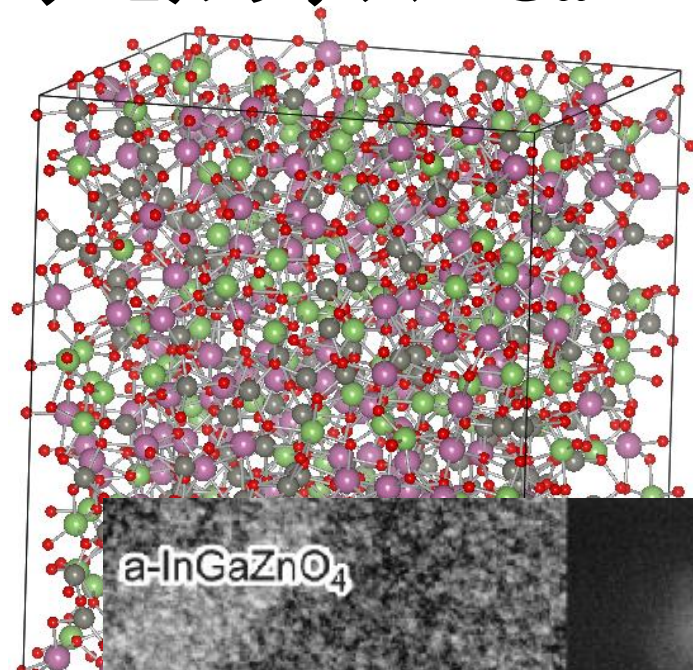
酸化物：アモルファスでも
高性能の材料は見つかる！

結晶とアモルファスInGaZnO₄

結晶 InGaZnO₄



アモルファスInGaZnO₄



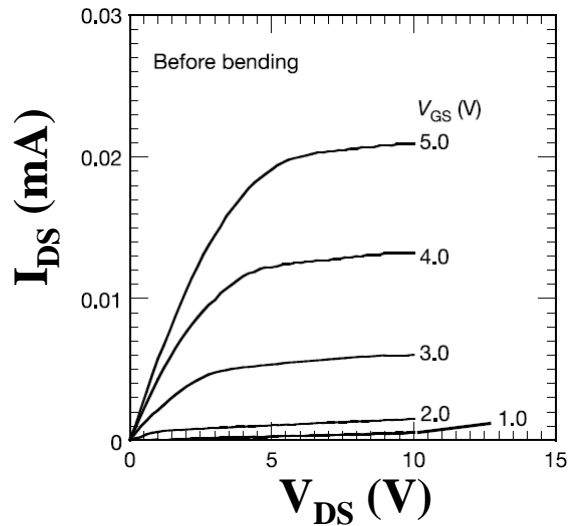
アモルファス酸化物半導体

K. Nomura et al., Nature **432**, 488 (2004)

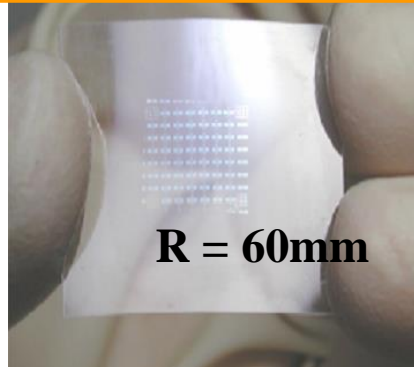
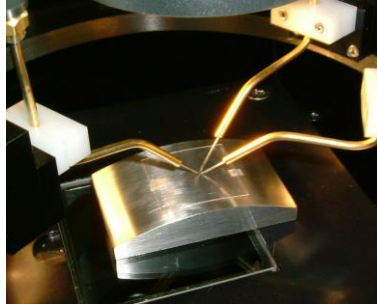
a-InGaZnO₄ (a-IGZO)

- ✓ 室温プロセス可 => フレキブル
- ✓ 高移動度 > 10 cm²/Vs
- ✓ 大きいバンドギャップ $E_g \sim 3.0$ eV => 透明
- ✓ 高い均質性、良好な安定性

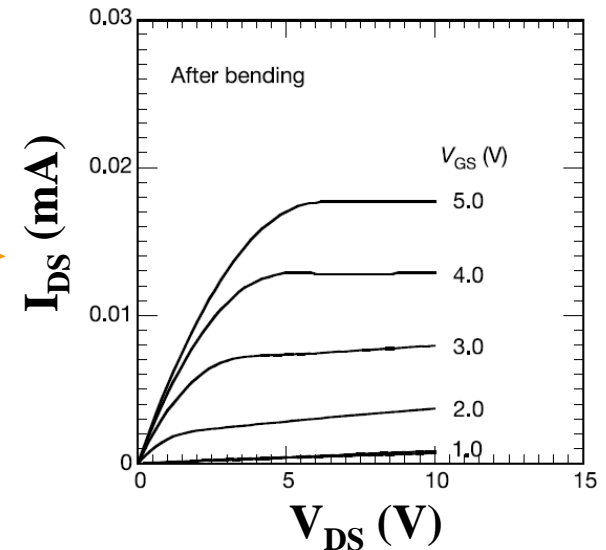
2004 曲げる前



8.3 cm²/Vs



曲げた後



7 cm²/Vs

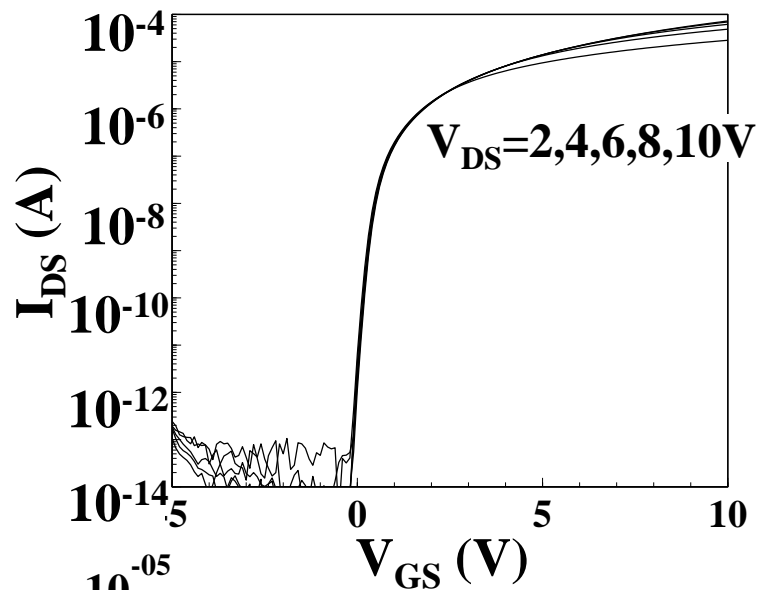
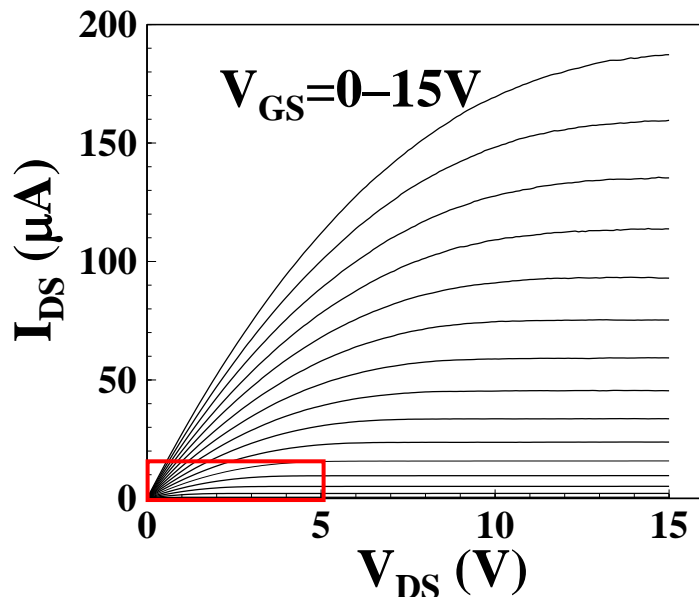
酸化物トランジスタは100倍の電流を流せる

Kamiya et al., Sci. Technol. Adv. Mater. (2010) in print

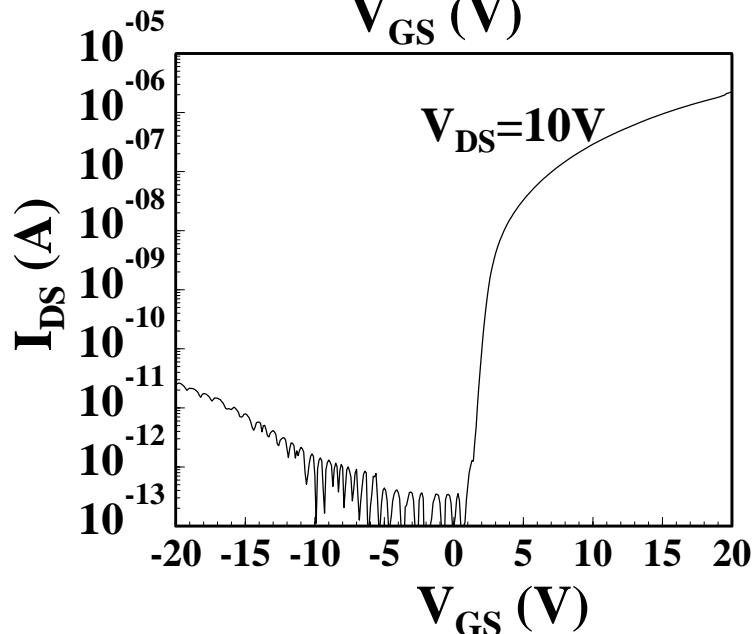
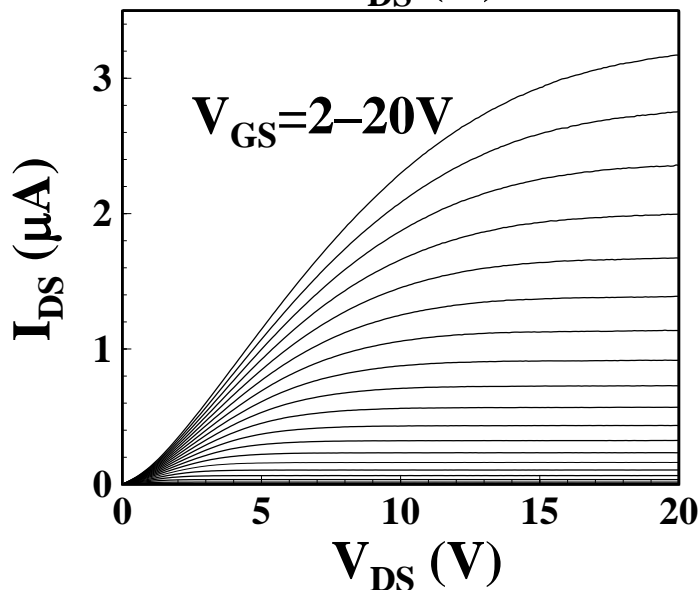
a-IGZO: Top-contact, bottom gate 40nm-thick a-IGZO / 150nm-thick SiO₂ / c-Si, W/L = 300/50 (μm)

a-Si:H : Inverted staggered 200nm-thick a-Si:H / 200nm-thick SiN_x, W/L = 28/6 (μm)

a-IGZO



a-Si:H



シャープ AQUOS Phone Zeta SH-02E

IGZO



InGaZnO₄

2000 材料発見

2004 トランジスタ
動作

市販されているIGZO製品

AQUOS PHONE ZETA SH-06E
4.8", 1,080×1,920 LCD 460ppi
(Sharp, 2013/5)



iPad mini (レティナ) 324ppi
7.9", 2,048×1,536 (Sharp, 2013/11)



アップル iPad Pro
12.9型, 2,732×2,048
(シャープ, LG, サムスン, 2015/11)



55"曲がった有機EL TV
1,920×1,080
(LG, 2013/11)



iMac 27" Retina model
27" 液晶, 5,120×2,880
(LG, 2014/10)

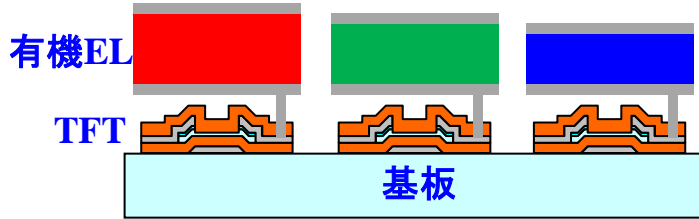


マイクロソフト Surface Pro 4
12.3", 2,736×1,824
(サムスン, 2015/10)



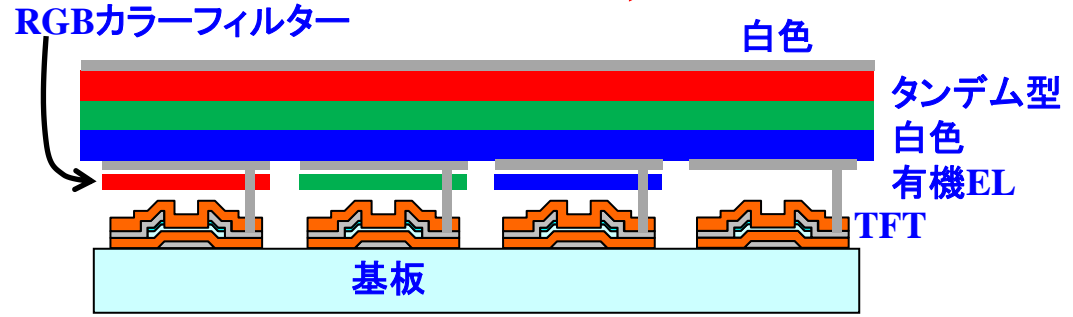
大型有機EL TVを動かせるのは酸化物だけ

小型 (5 ~ 10") サムスン, LG



LTPS TFT : 大面積化困難 (G6)
RGB OLED: 作製 難しい
 効率、輝度 : 良
 色域 : 良

大型 (55 ~ 77") LG

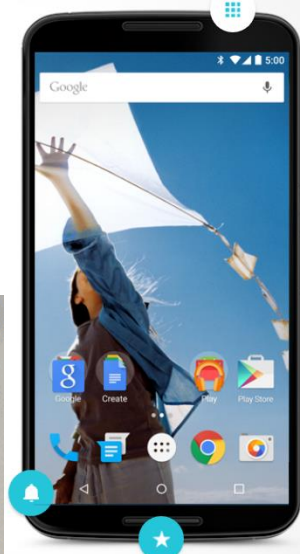


IGZO TFT : 大面積化OK (G8 1,200×2,200mm²)
WOLED : 作製容易 (G8を2分割)
 効率、輝度 : 悪
 色域 : 良

GALAXY Note Edge



Nexus 6



LG G Watch R



55" 有機EL TV

超大型有機ELディスプレイ

仁川空港

55型有機EL×(10×14), 8×13 m²



Nソウルタワープラザ (南山、ソウル)

9 m 有機ELトンネル



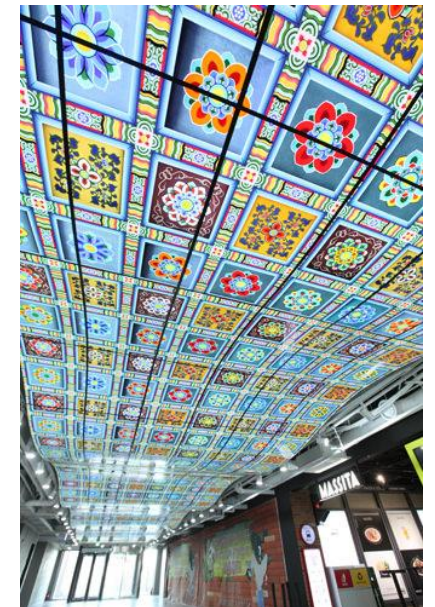
15 m パノラマ有機EL



LG 3Dワールド

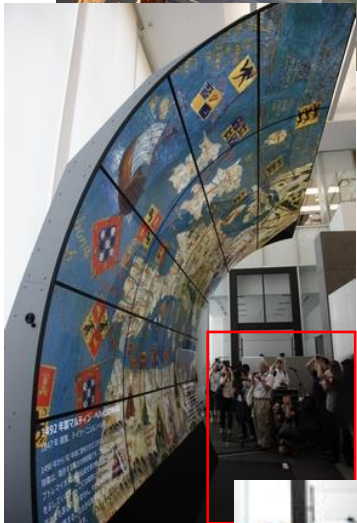


波型有機EL天井 24 m



大日本印刷
五反田ビル
ショールーム

55型有機EL×(6×4),
5×4.2 m²



IGZOを使った有機EL TV (LG)

有機EL TV

88" 8K

(LG, 2018/1, CES2018)



壁掛け有機EL TV

65" 4K, 壁から3.9mm

(LG, 2017/4, in Japan)



巻取り型有機EL TV

65" 4K, 約930万円(韓国)

(LG SIGNATURE OLED TV R
2020/10)



<https://av.watch.impress.co.jp/docs/review/review/1290720.html>

LG's Bringing Its Rollable OLED TV to the US With a \$100,000 Price Tag

2021/7/16 PC mag

<https://www.pcmag.com/news/lgs-bringing-its-rollable-oled-tv-to-the-us-with-a-100000-price-tag>

LG Signature OLED R

65", 120Hz 4K gaming, variable refresh rate

\$87,000 in South Korea in October 2020

\$100,000 in US in 2021



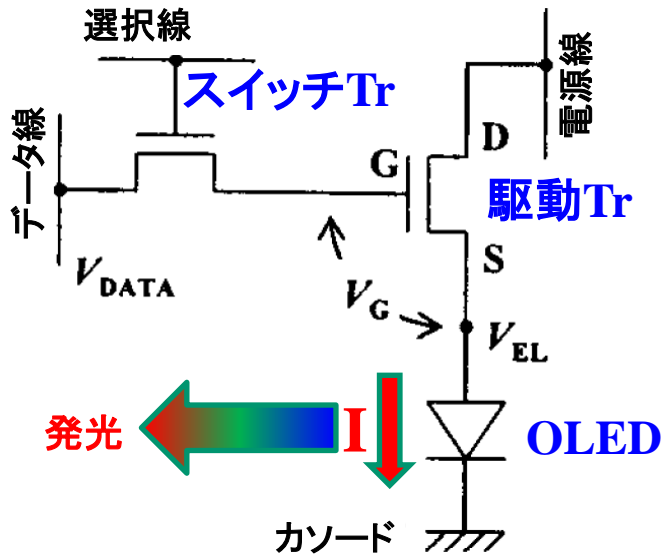
Apple Watch Series 4: LTPO

2018年9月13日発表

<https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/00001/01001/>



OLEDの2Tr駆動回路



LTPO:

Low-Temperature Poly-Si and Oxide

スイッチTr:

低オフ電流のAOS TFT

リフレッシュレートを1Hzまで落とせる

駆動Tr:

周辺駆動回路:

大電流を流せるLTPS TFT

酸化物不揮発メモリの集積化へ

高移動度酸化物TFT ($\sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) の必要性

内容

- 新しい機能材料を創る
- 計算科学は簡単で強力なツール

1. なぜ半導体か

2. 酸化物はいい半導体になるか？

最先端ディスプレイと酸化物

3. どうやって新材料を見つけるか

新半導体研究から鉄系超伝導体まで

4. 量子計算でわかったこと

これからの新材料研究

周期表： 私たちが使っている元素

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

*	ランタノイド	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
---	--------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

- 使える元素は83個程度
- 縦に並んだ元素は性質が似ている
- 近くの元素は大きさが近い

計算で何ができるか

1. 波動関数が見える

- ・ 教科書でわかりにくく書いてあることを視て理解できる
- ・ 教科書に書いてある間違いを見つけられる

2. 結晶構造がわかる

X線解析などの構造解析が楽になる

3. 電子構造が分かる

バンド構造、吸収スペクトル
誘電率、磁性 etc

4. 材料設計ができる

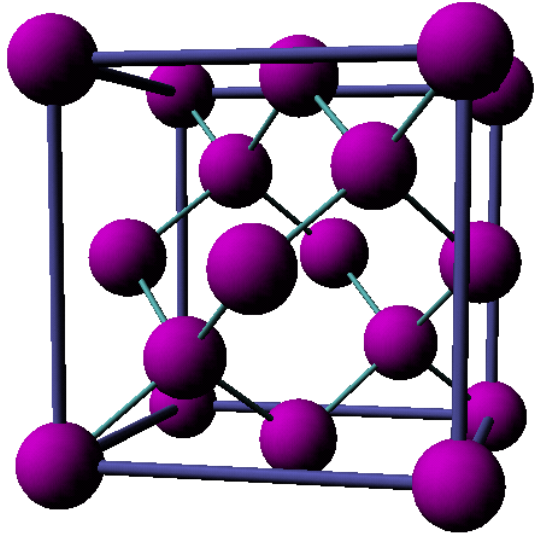
半導体の結晶構造

ダイヤモンド構造

Si

Ge

C (ダイヤモンド)



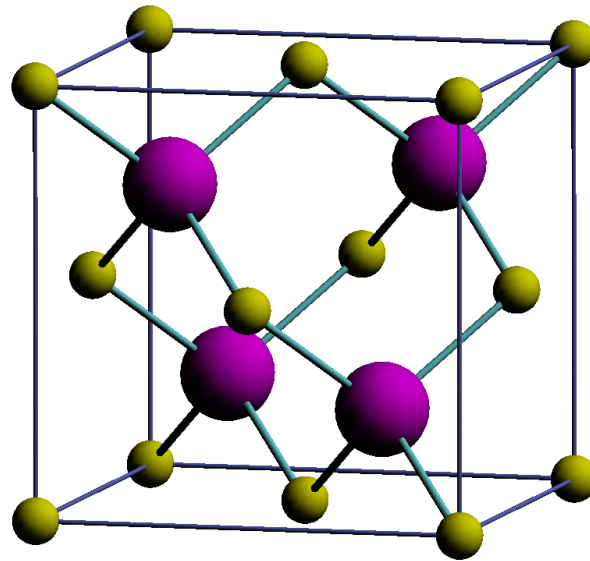
閃亜鉛鉱構造

GaAs (高速半導体)

InP

(ZnSe)

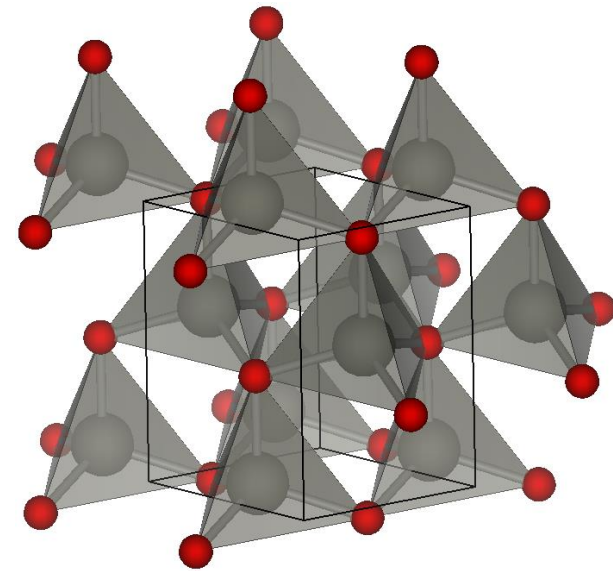
(GaN)



ウルツ鉱構造

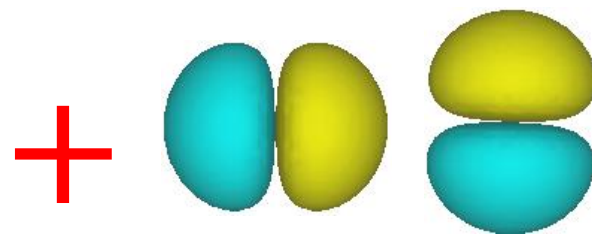
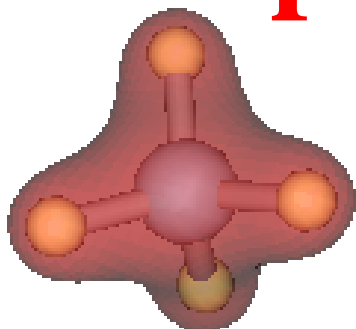
GaN (青色LED)

ZnO



Si中の電子はどこを流れるか？

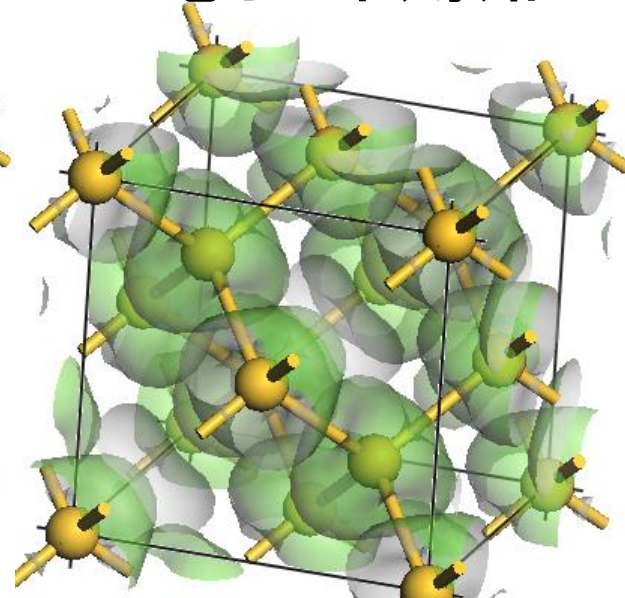
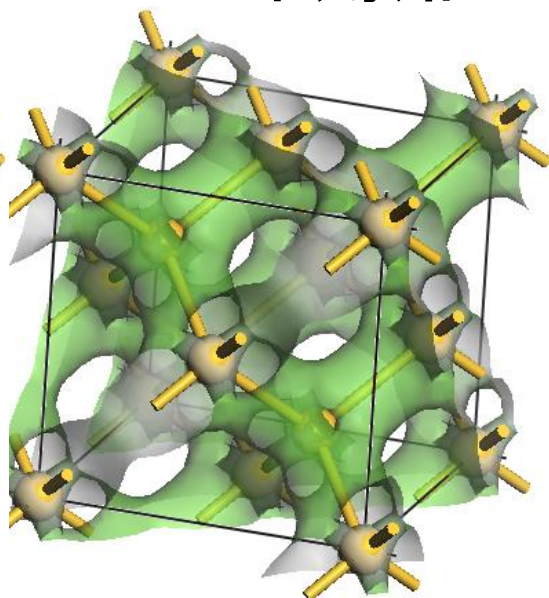
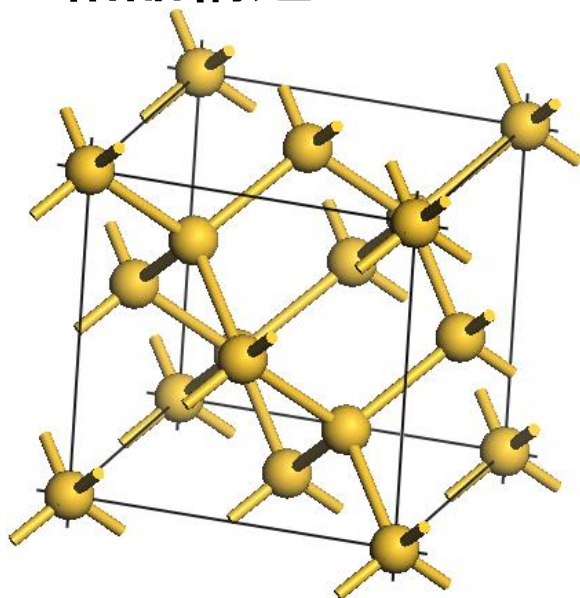
伝導路: $sp^3 = s + p_x + p_y + p_z$



結晶構造

正孔の伝導路

電子の伝導路



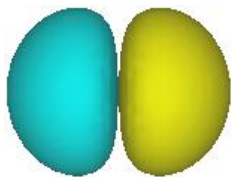
強い指向性を持つ
 sp^3 混成軌道

強い指向性を持つ
 sp^{3*} 混成軌道

酸化物中の電子はどこを流れるか？

SnO_2

O p



正孔の伝導路

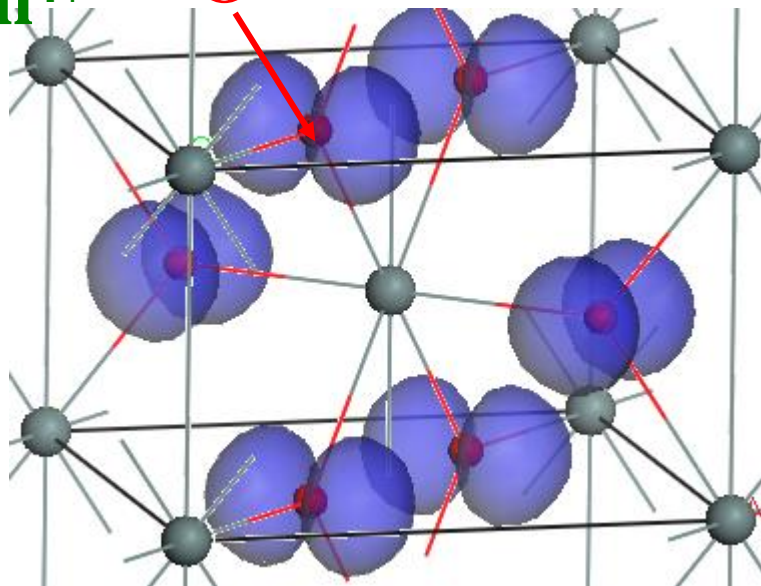
Sn s



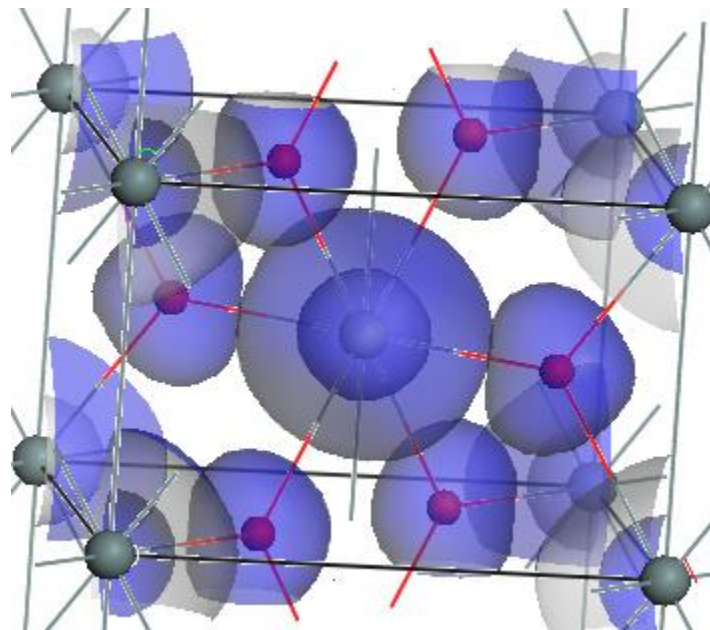
電子の伝導路

Sn^{4+}

O^{2-}

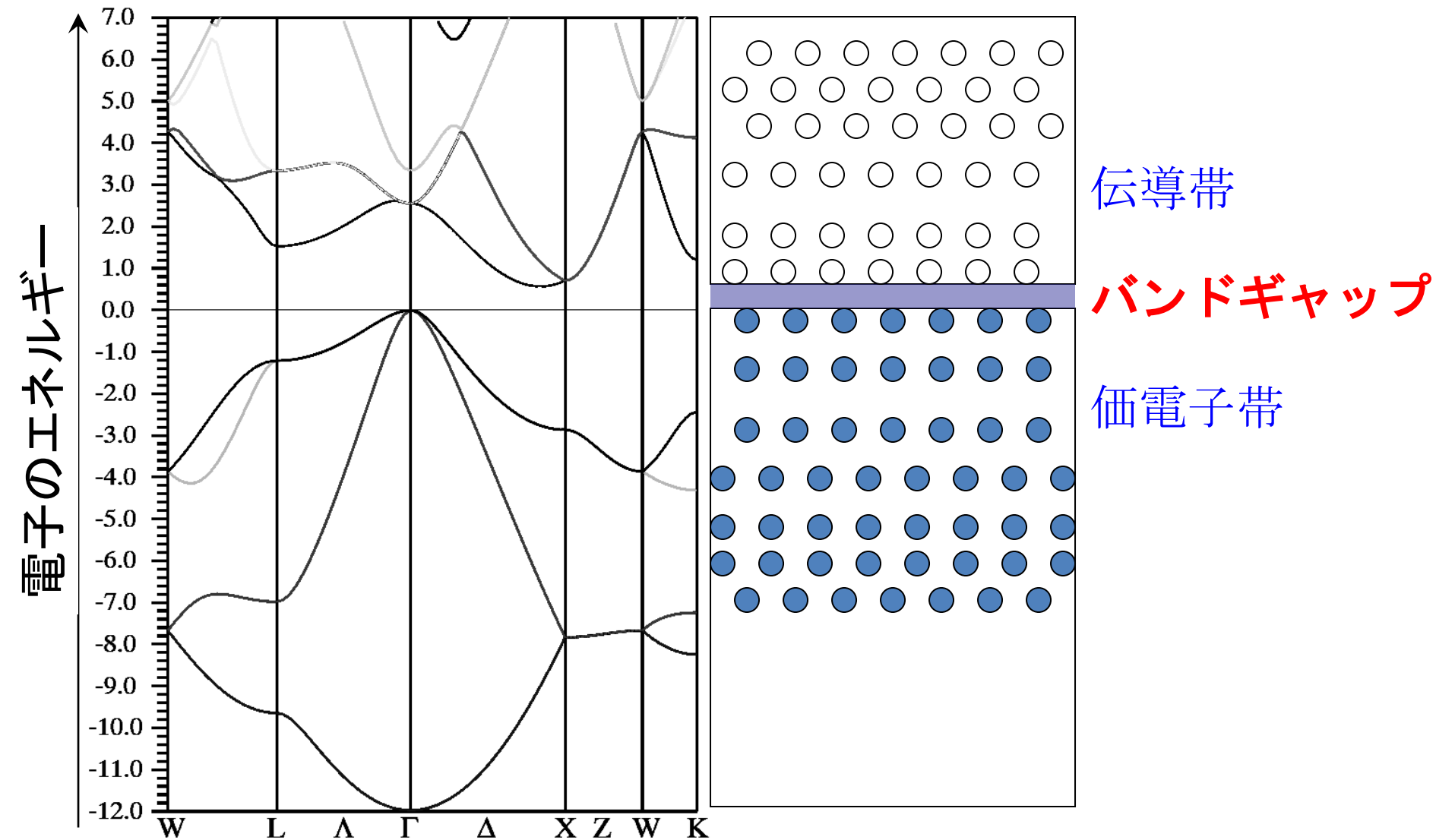


O p 軌道
局在化が強い
正孔は重い

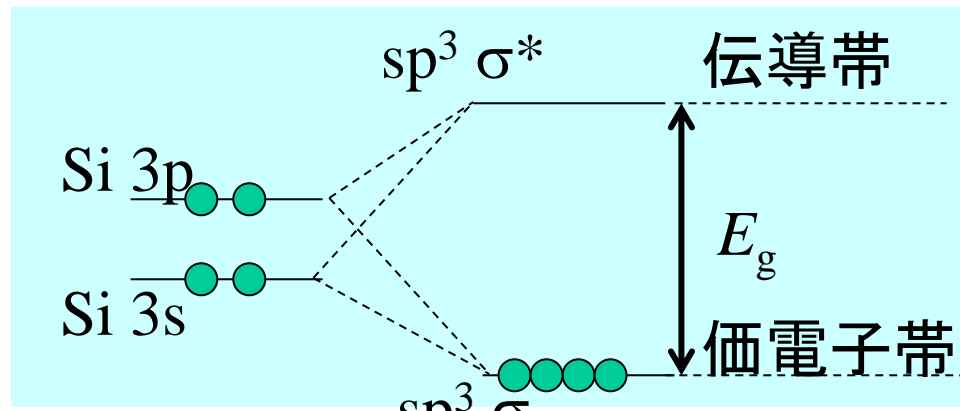
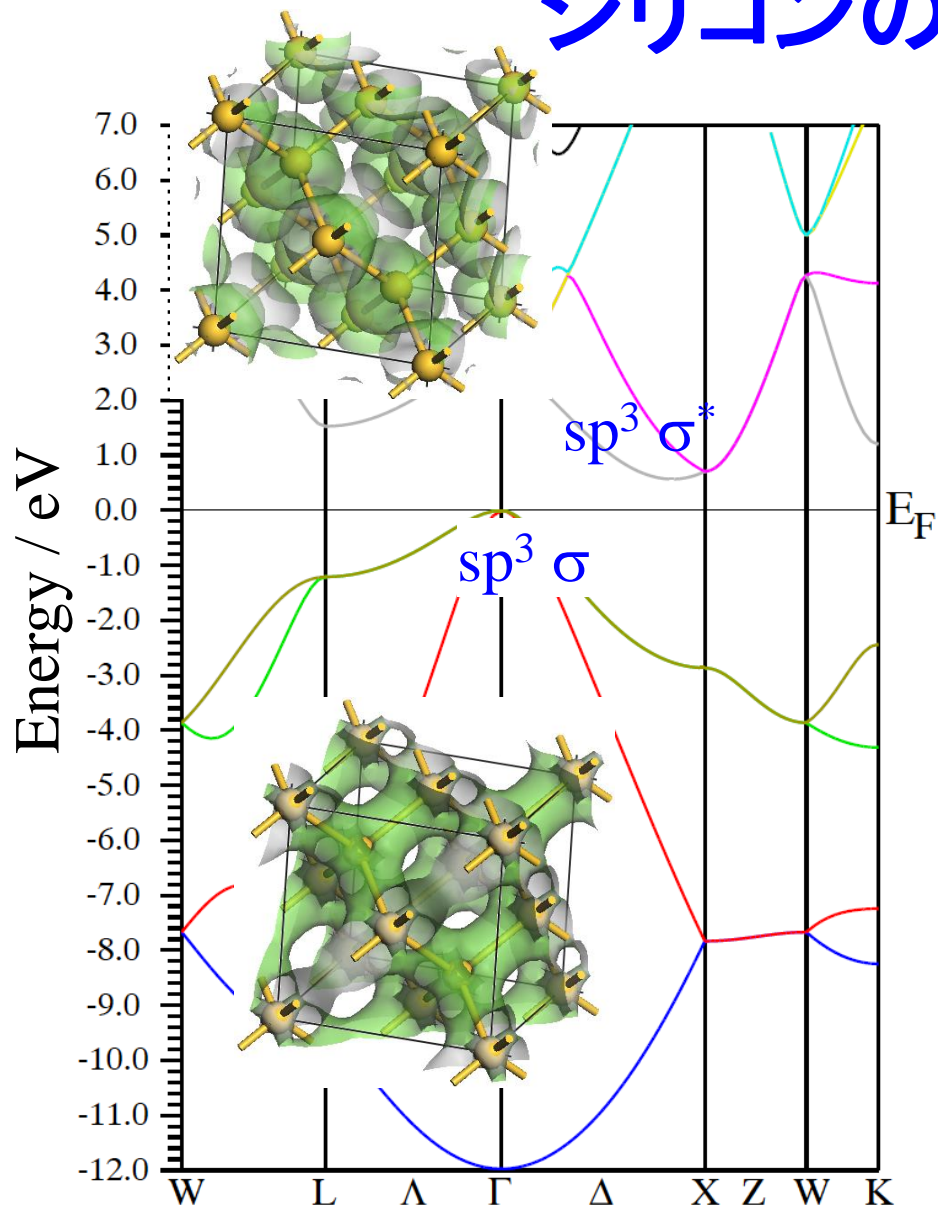


金属の s 軌道
波動関数の重なりが大きい
電子は軽い

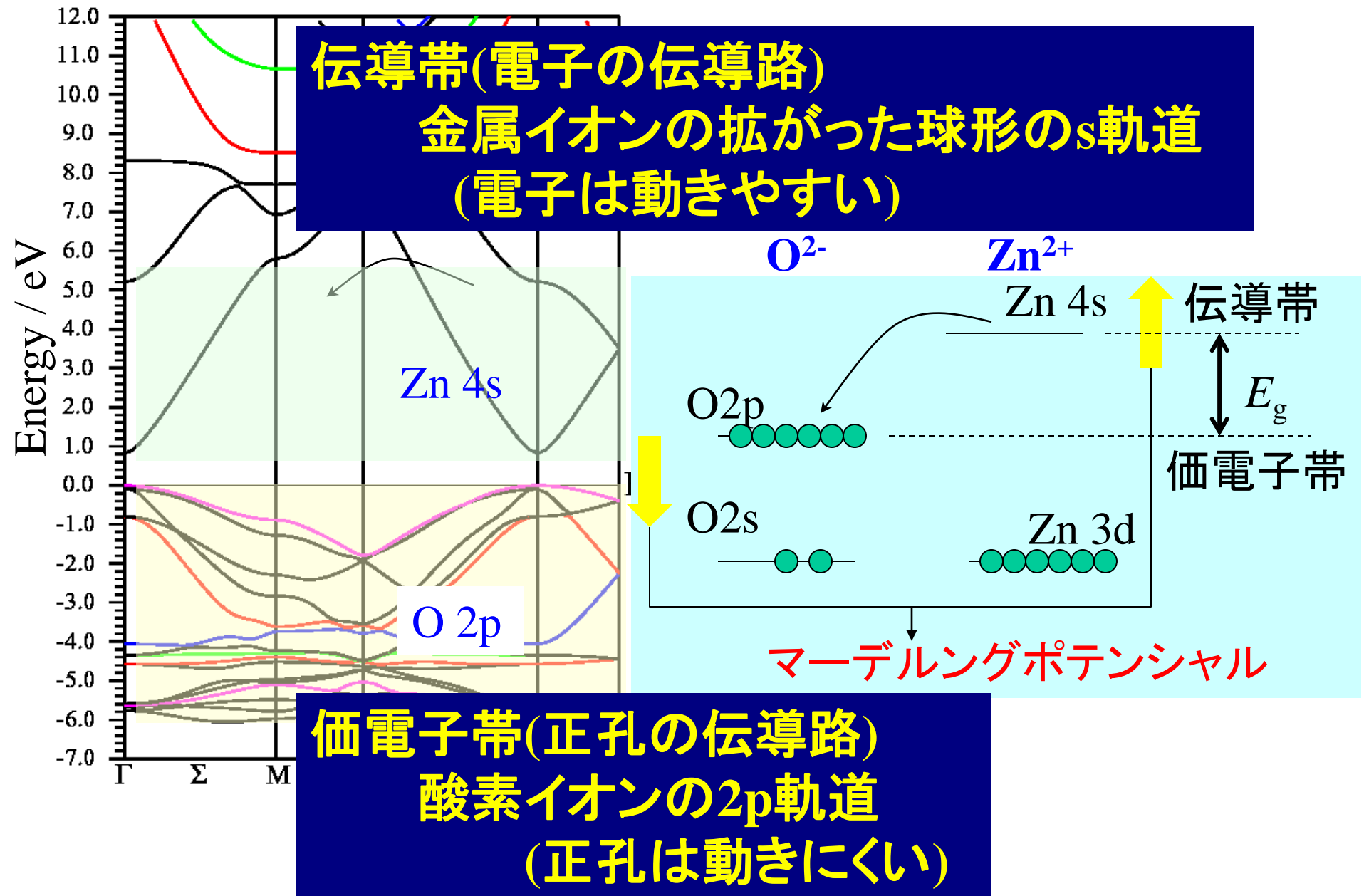
シリコンの電子構造



シリコンの電子構造



酸化物の電子構造



いかにして高い電気伝導度を実現するか？

$$\sigma = en\mu$$

1. 移動度 $\mu = e\tau / m^*$

有効質量

運動量緩和時間



波動関数の

大きな重なりにより m^* 小

2. キャリア密度 n

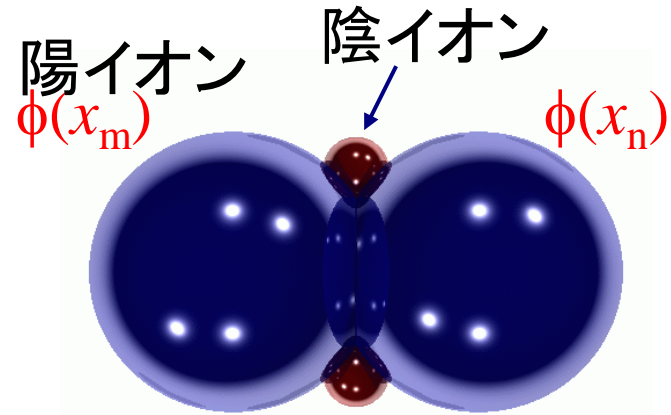
ドーピング濃度

活性化エネルギー

高移動度(小さい有効質量)を実現するため

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

1. 広がった軌道を使う
Sn, In, Cdなどの5s軌道



高移動度(小さい有効質量)を実現するため

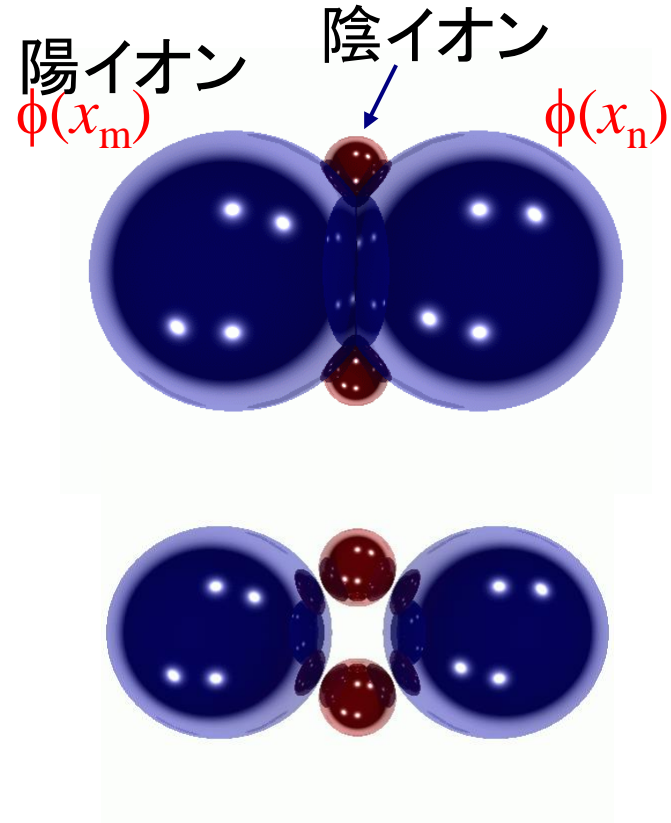
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

1. 広がった軌道を使う
Sn, In, Cdなどの5s軌道

2. 原子間の軌道を近づける

電子の場合は陽イオン間距離を縮める

稜共有・面共有多面体構造 (SnO₂, In₂O₃)

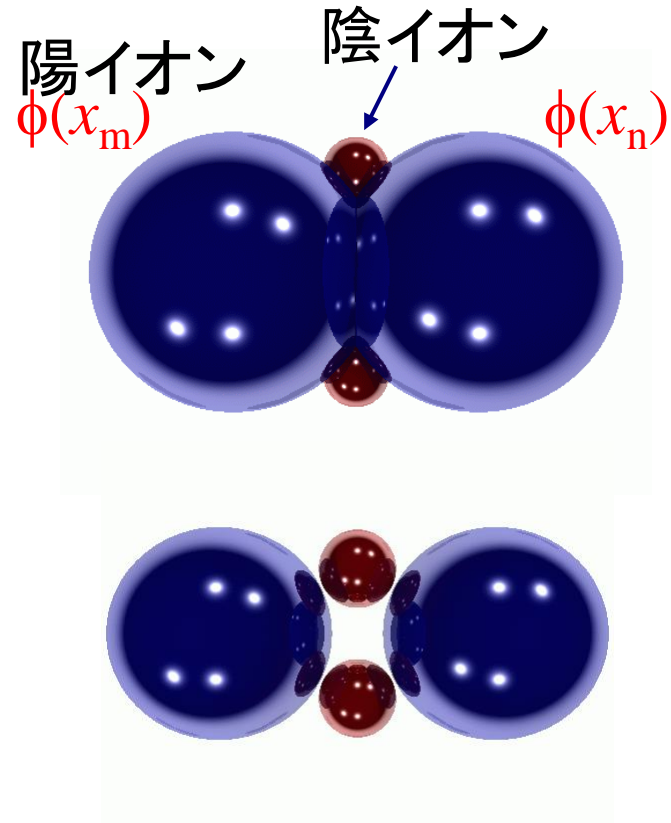


高移動度(小さい有効質量)を実現するため

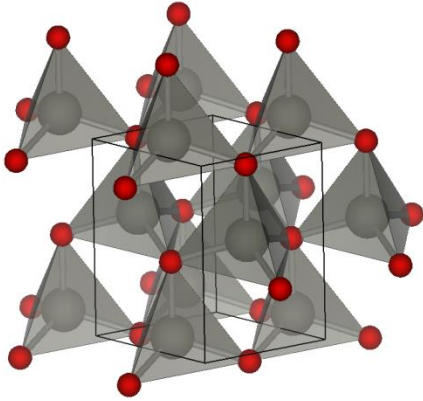
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

1. 広がった軌道を使う
Sn, In, Cdなどの5s軌道

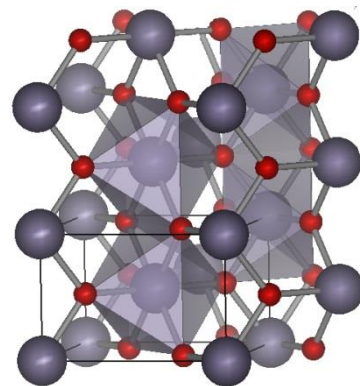
2. 原子間の軌道を近づける
電子の場合は陽イオン間距離を縮める
稜共有・面共有多面体構造 (SnO₂, In₂O₃)



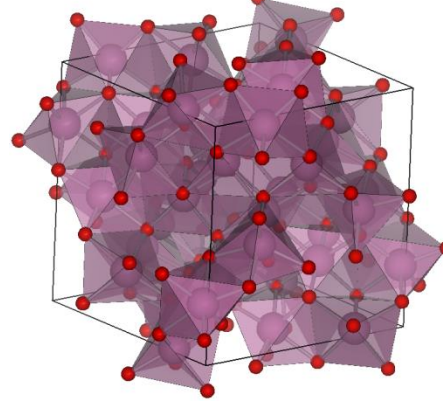
ZnO
(頂点共有)



SnO₂
(c軸方向に稜共有)



In₂O₃
(稜共有)



透明導電性酸化物 (TCO) の主構成元素

電子は陽イオンの上を動く: 酸化物導電体はほとんどn型

良いTCO元素: 重金属イオン ($n \geq 4$)

In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , CdO , MgIn_2O_4 etc. (TiO_2)

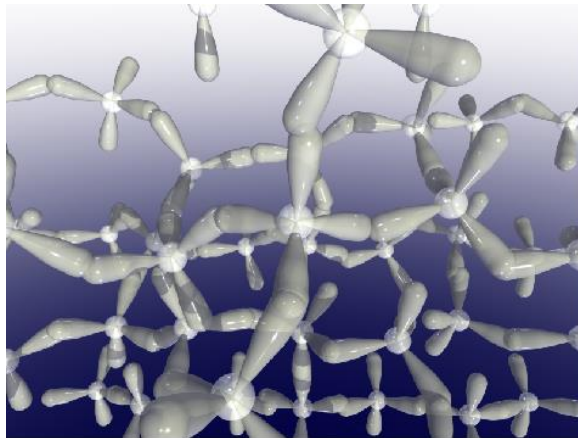
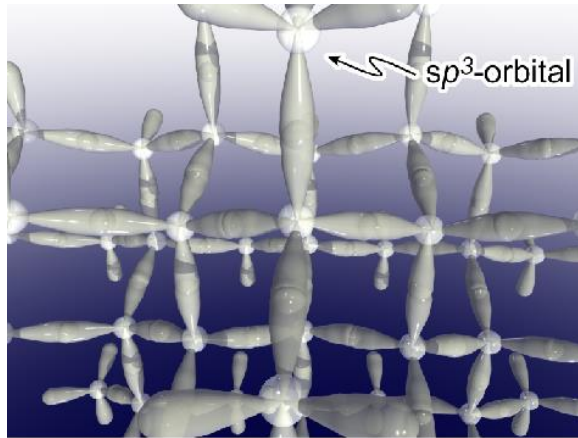
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	** 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109									

波動関数の大きさ
LUMO orbital radius
(STO)

	IIB	IIIB	IVB
3		Al^{3+} 113 pm	Si^{4+} 92 pm
4	Zn^{2+} 154 pm	Ga^{3+} 127 pm	Ge^{4+} 108 pm
5	Cd^{2+} 180 pm	In^{3+} 149 pm	Sn^{4+} 126 pm

電子輸送路とキャリア輸送特性

シリコン

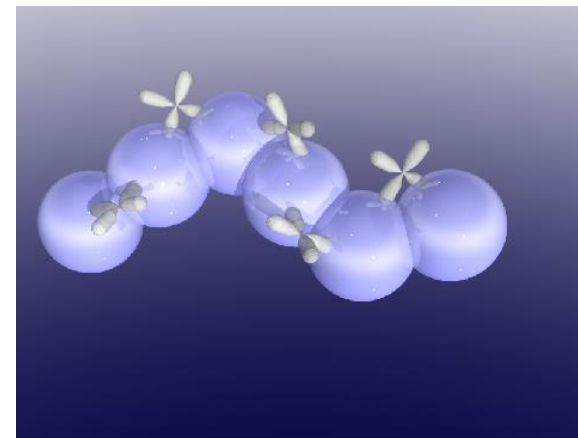
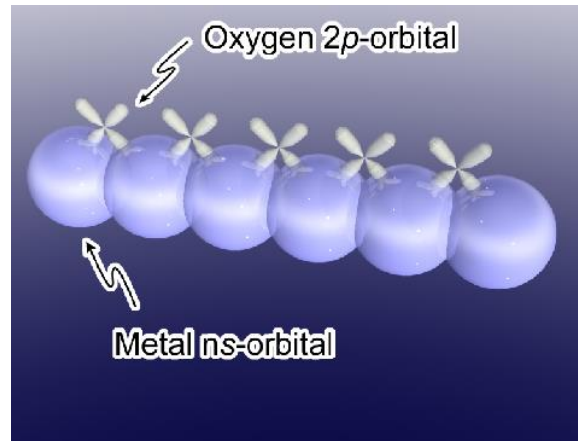


指向性 sp^3 軌道
局在裾状態

電子移動度
輸送機構
Hall電圧

$\sim 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
ホッピング伝導
符号異常

酸化物

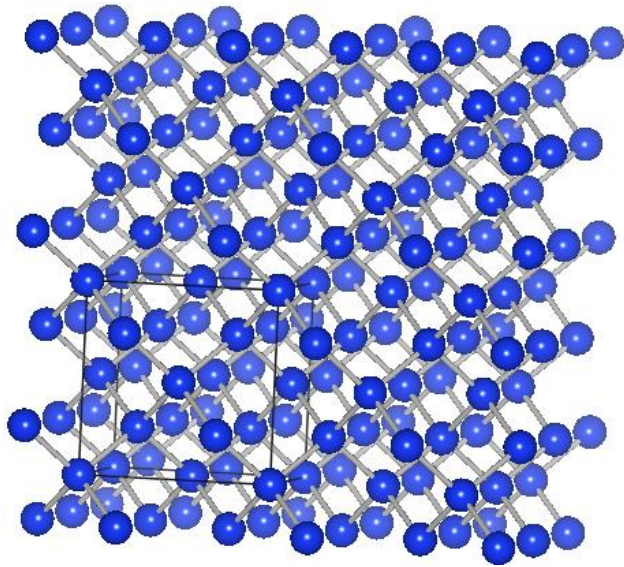


等方的s軌道
大きな影響を
受けない

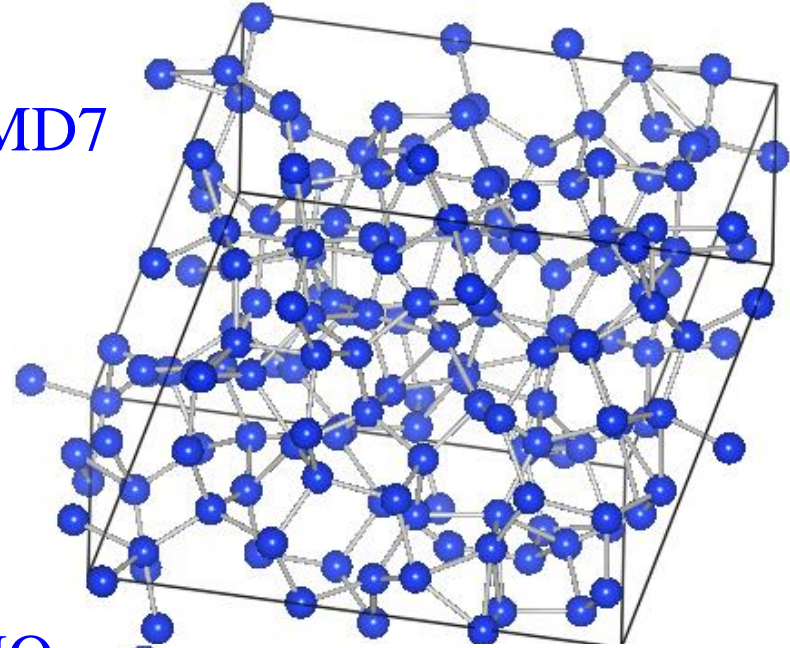
$> 20 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
縮退伝導 ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)
符号異常なし

c-/a-Siの構造

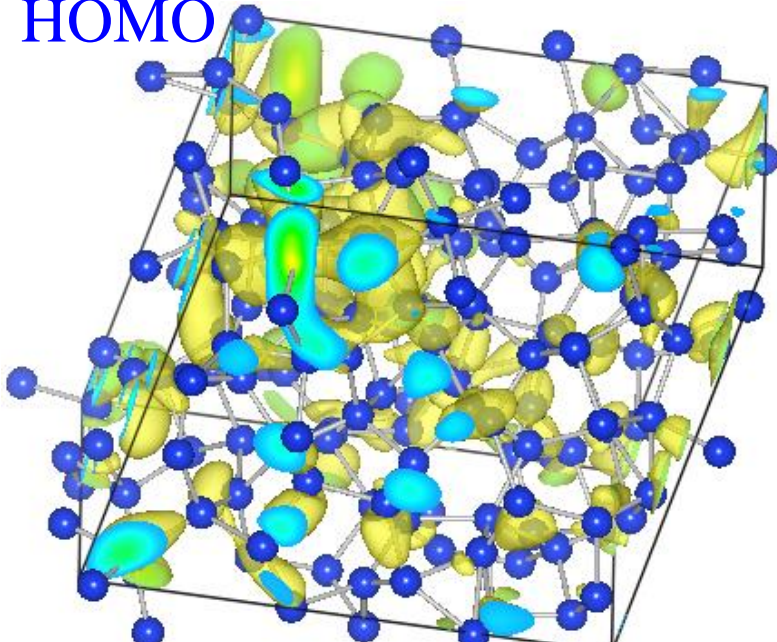
c-Si



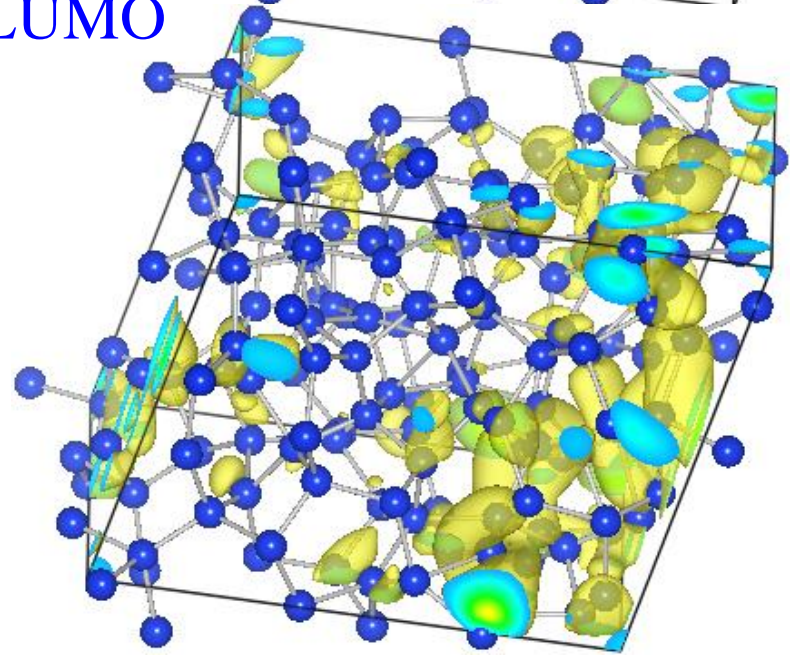
a-Si120-MD7



HOMO

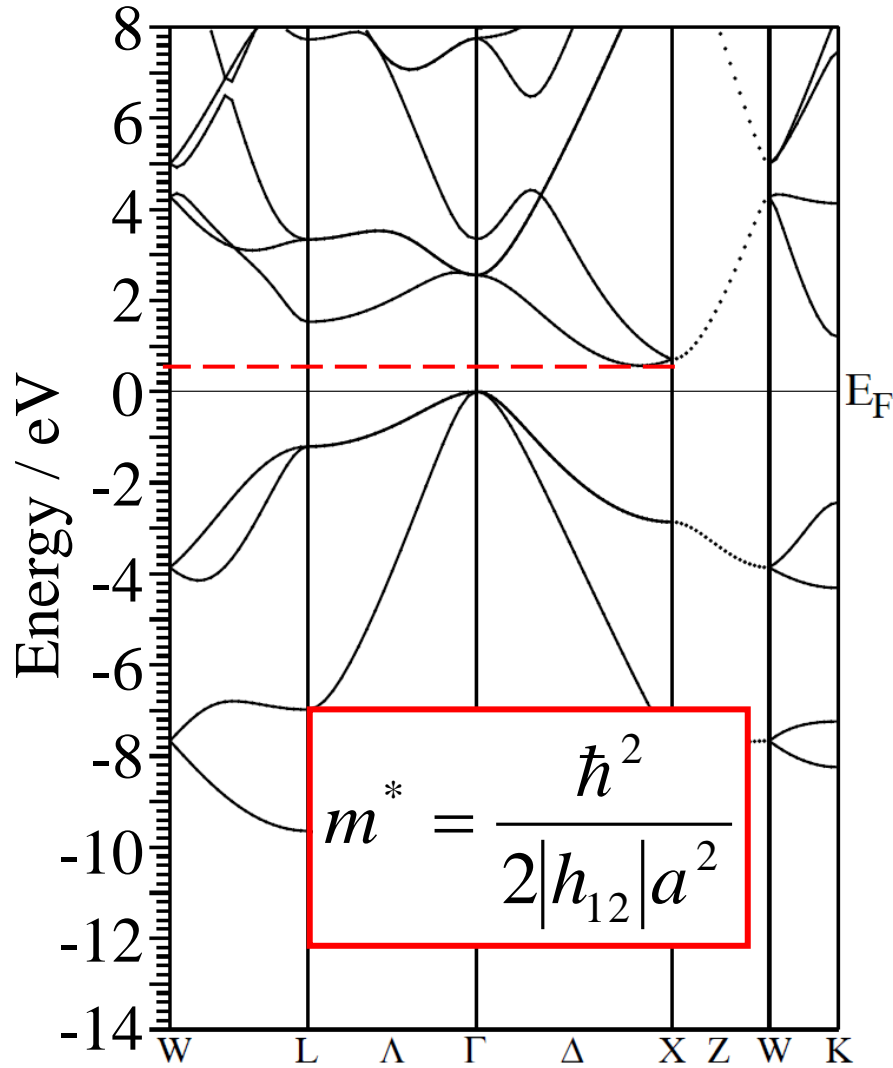


LUMO

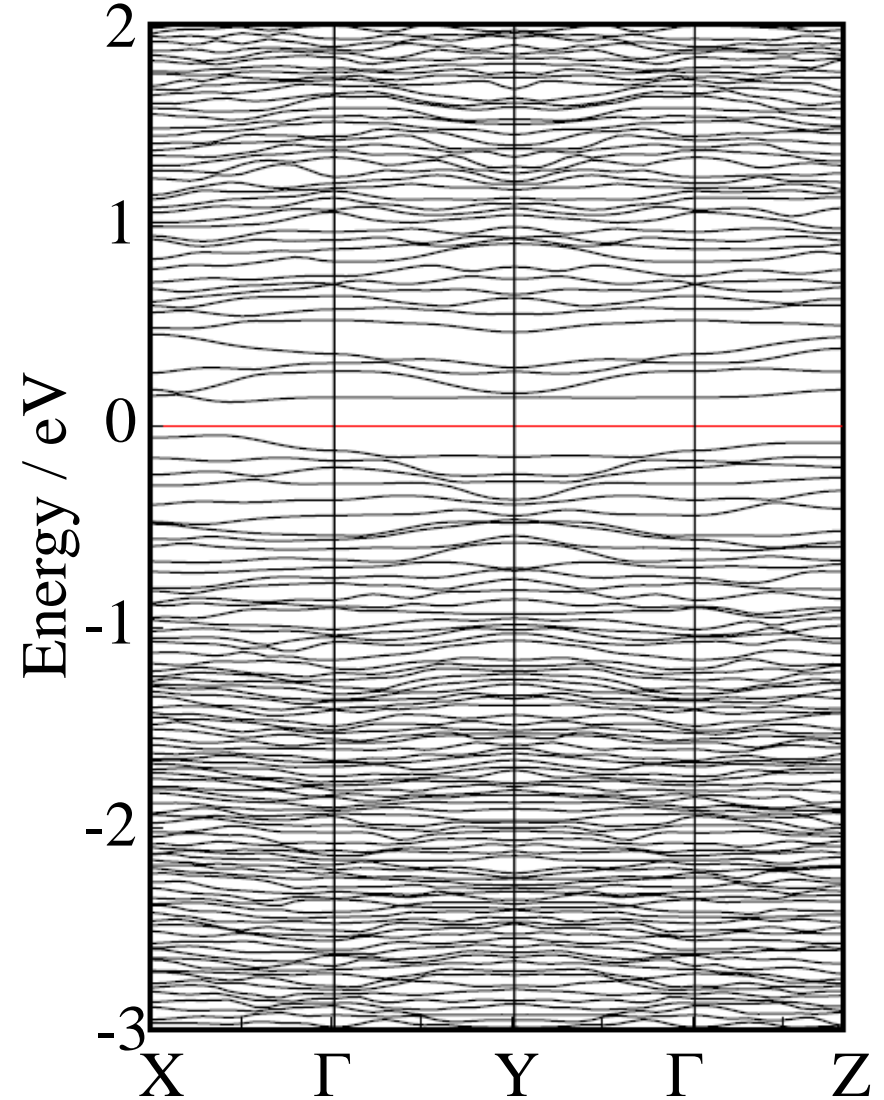


Siの(擬)バンド構造

c-Si

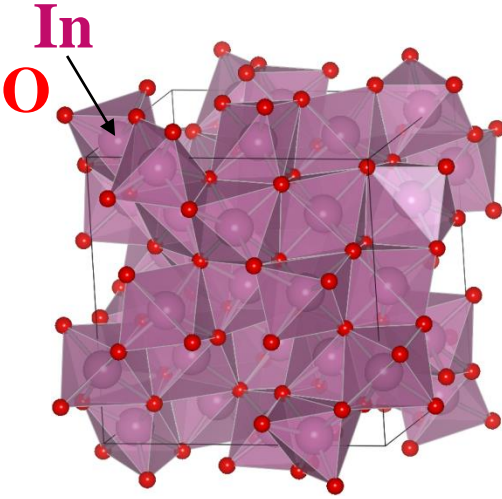


a-Si

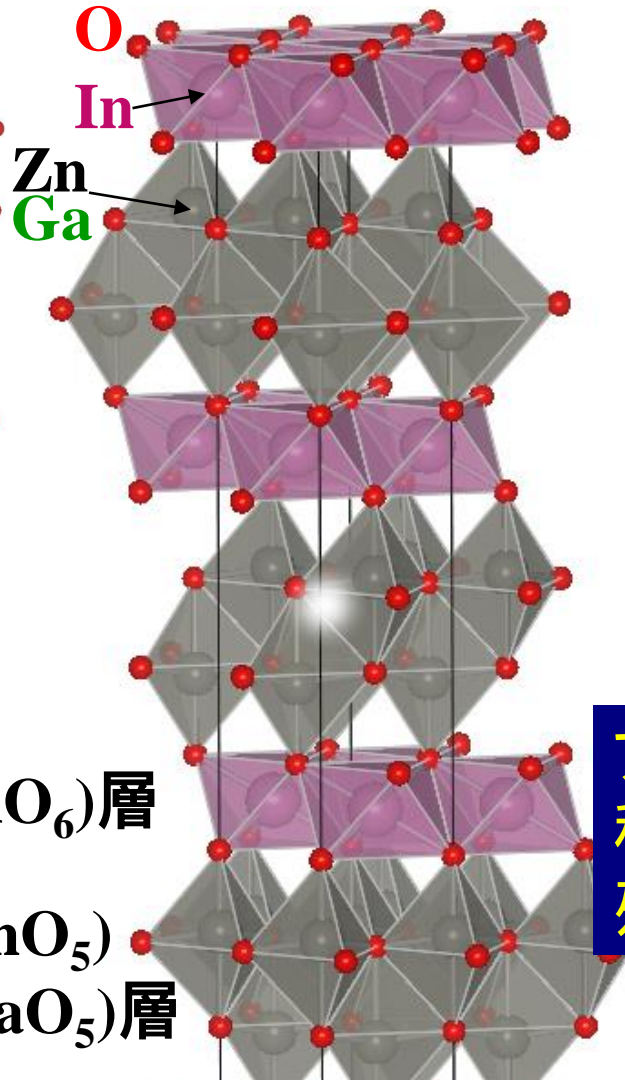


In酸化物の構造

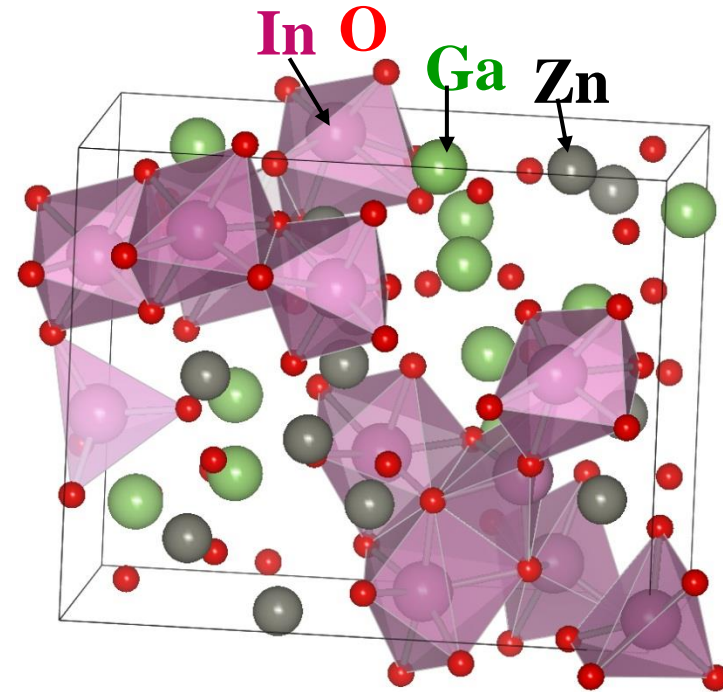
In_2O_3



結晶 InGaZnO_4

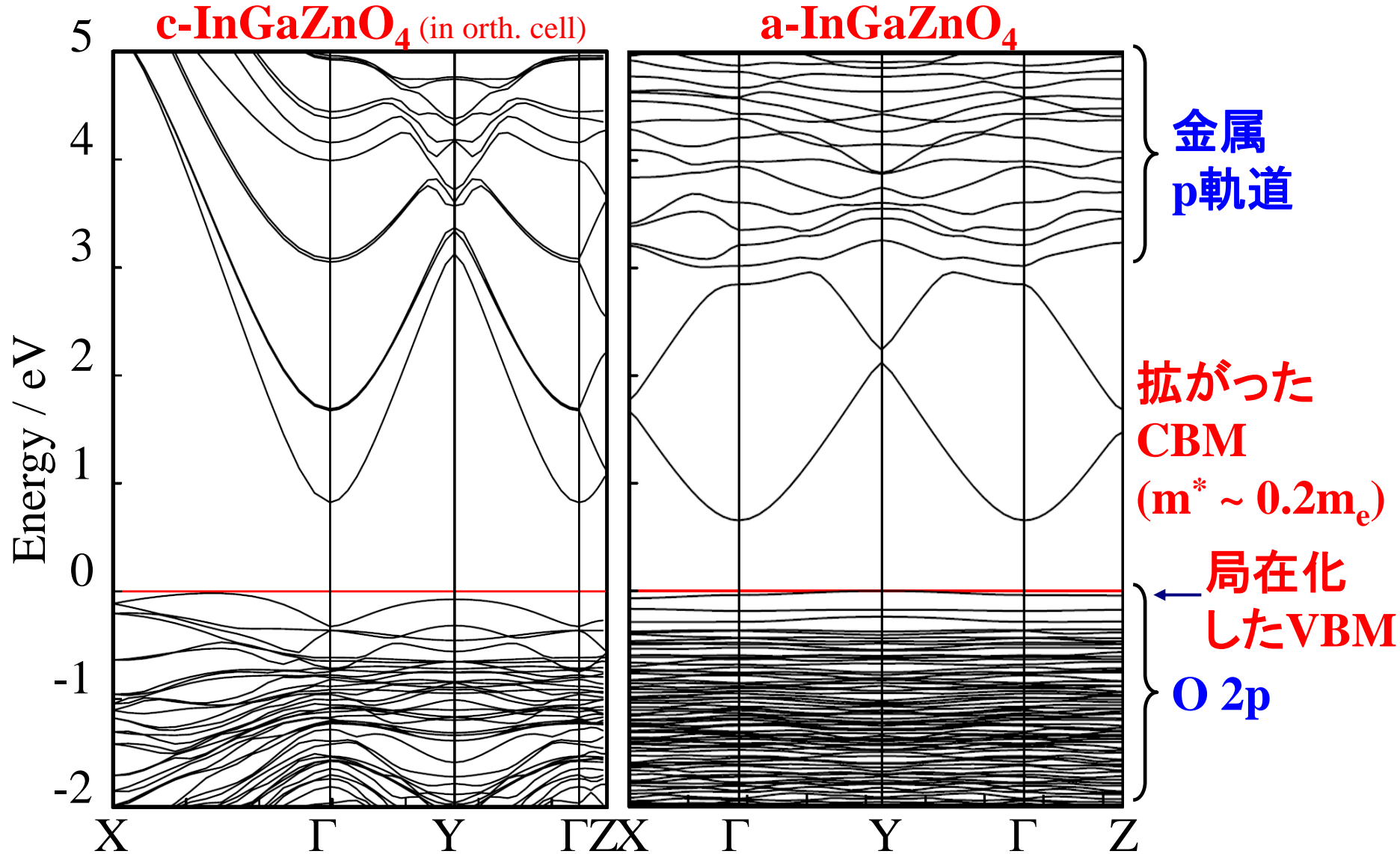


アモルファス
 InGaZnO_4 (LDA)



アモルファスでも、
稜共有 InO_6 八面体構造が
残っている

IGZOの(擬)バンド構造



- CBMの分散はよく似ている: CBM下にも局在状態はない
- a-IGZOのVBは強く局在化

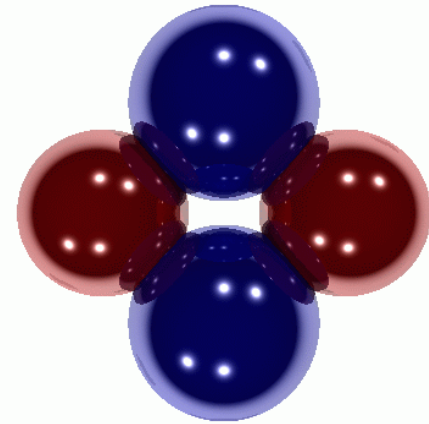
なぜ透明酸化物ではp型化が難しいのか

価電子帯上端をつくるO 2pの局在性が強い

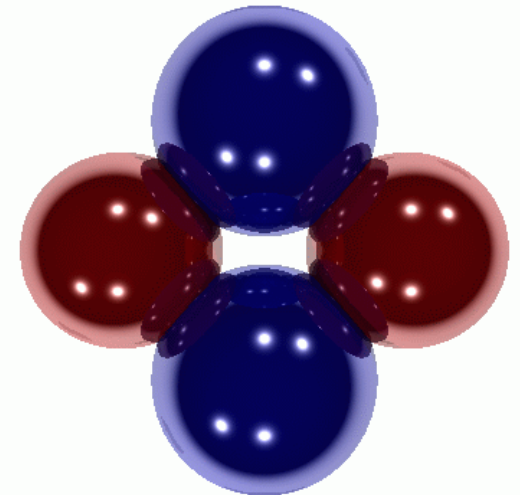
バンド分散が小さい：重い正孔

VBM準位が深い：正孔が不安定

(自己補償効果が起こりやすい)



違う働きをするイオンを入れてみる



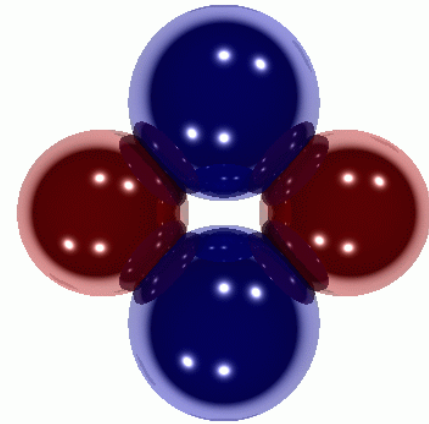
なぜ透明酸化物ではp型化が難しいのか

価電子帯上端をつくるO 2pの局在性が強い

バンド分散が小さい：重い正孔

VBM準位が深い：正孔が不安定

(自己補償効果が起こりやすい)



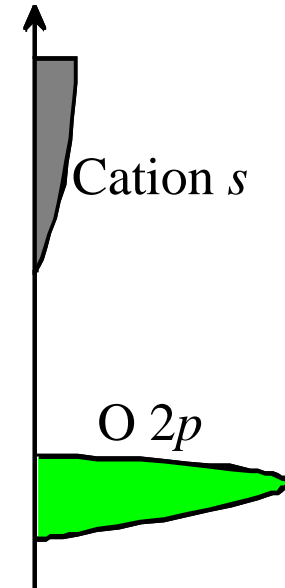
価電子帯を上げ、分散を大きくする:

価電子帯にCu⁺ 3d¹⁰を導入

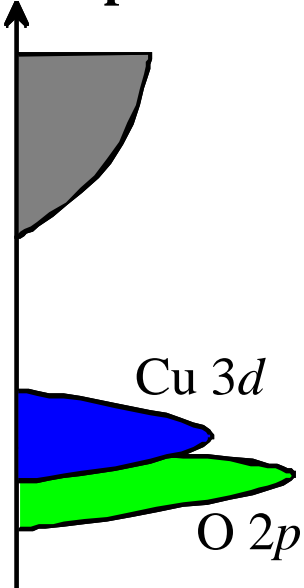
Cu 3dエネルギー準位がO 2pに近い

Cu 3d - Cu 3d、O 2p - Cu 3d遷移による吸収が無い：可視光透明

n型TOS



Cu⁺基p型TOS



新しい高性能透明半導体の元素は・・・

遷移金属

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

遷移金属イオンがよさそう
でも・・・

ガラスの色



所さんの目がテン!

7:18



酸化第二銅

意外! ガラスの色は
金属で着ける!?



セレン

7:18



酸化第二銅

意外! ガラスの色は
金属で着ける!?



セレン

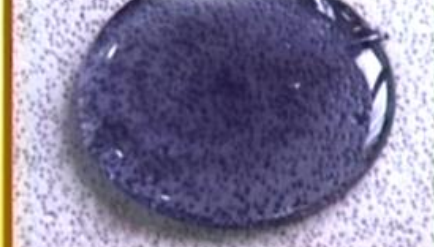
二酸化マンガン



酸化コバルト



二酸化マンガン

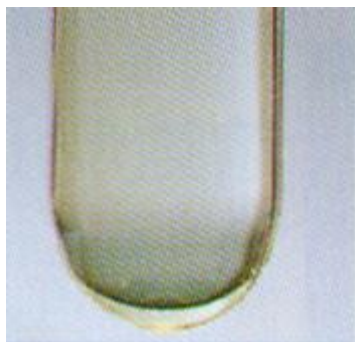


酸化コバルト

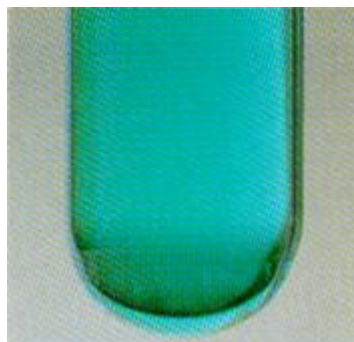


※ 一部例外もあります

イオンの色～ガラスの色



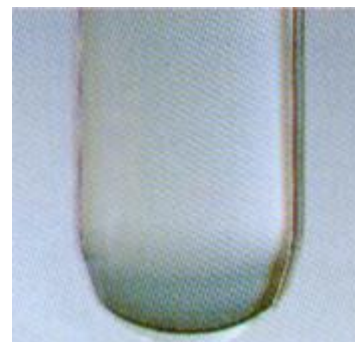
Ag^+ (無色)



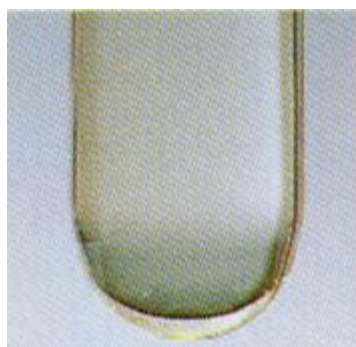
Cu^{2+} (青色)



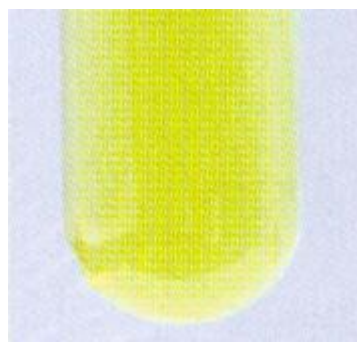
Pb^{2+} (無色)



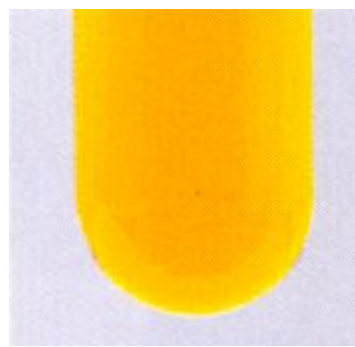
Zn^{2+} (無色)



Al^{3+} (無色)



Fe^{2+} (淡緑色)



Fe^{3+} (黄褐色)



Cd^{2+} (無色)

透明な遷移金属イオン

Ag^+ や Cu^+ がよさそう!!

Cu₂O

直線状O-Cu-O構造(ダンベル構造)

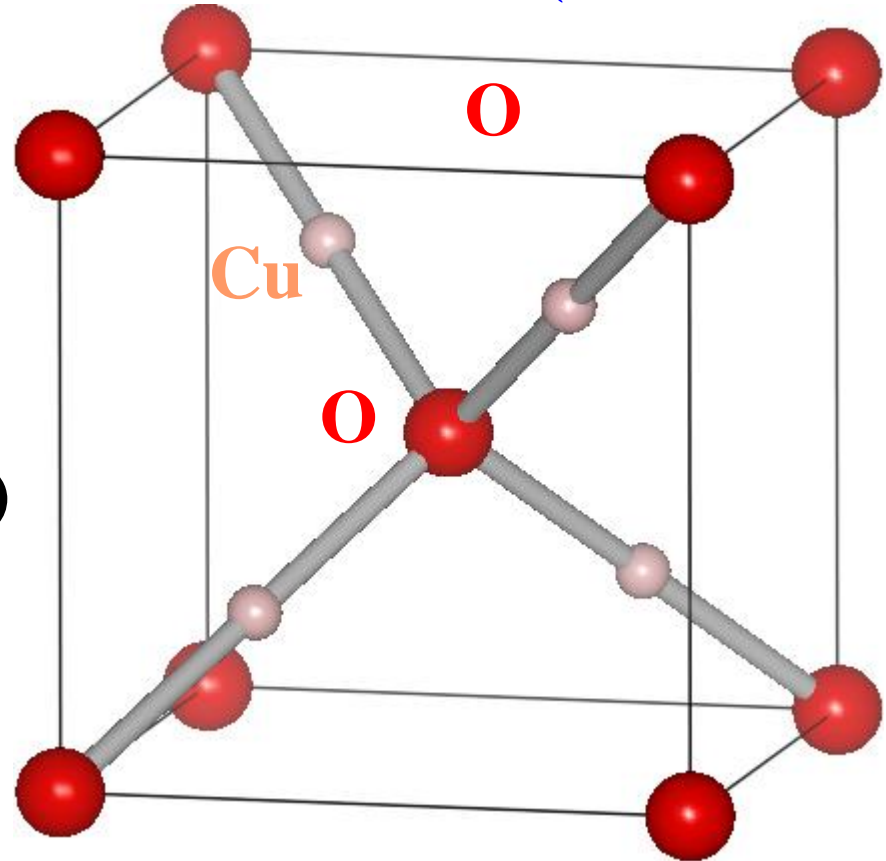
$$E_{g,dir} = 2.17 \text{ eV (4.2K)}$$

$$m_n = 0.99m_e$$

$$m_p = 0.58m_e$$

$$\sigma = 0.03 \text{ S/cm (undoped)}$$

$$\mu = 70 \text{ cm}^2/\text{Vs (RT)}$$



ワイドギャップ化

LCAOバンド

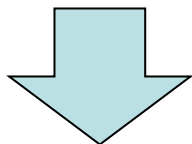
$$E(k) = \varepsilon_0 + N h_{12} \cos(ka)$$

バンド幅は配位数 N に比例

バンドギャップ = エネルギー分裂 - バンド幅

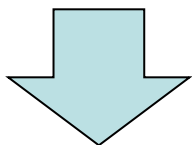
配位数が小さいければワイドギャップ化

3次元ネットワーク



E_g 大

2次元層状構造



E_g 大

孤立原子・クラスター

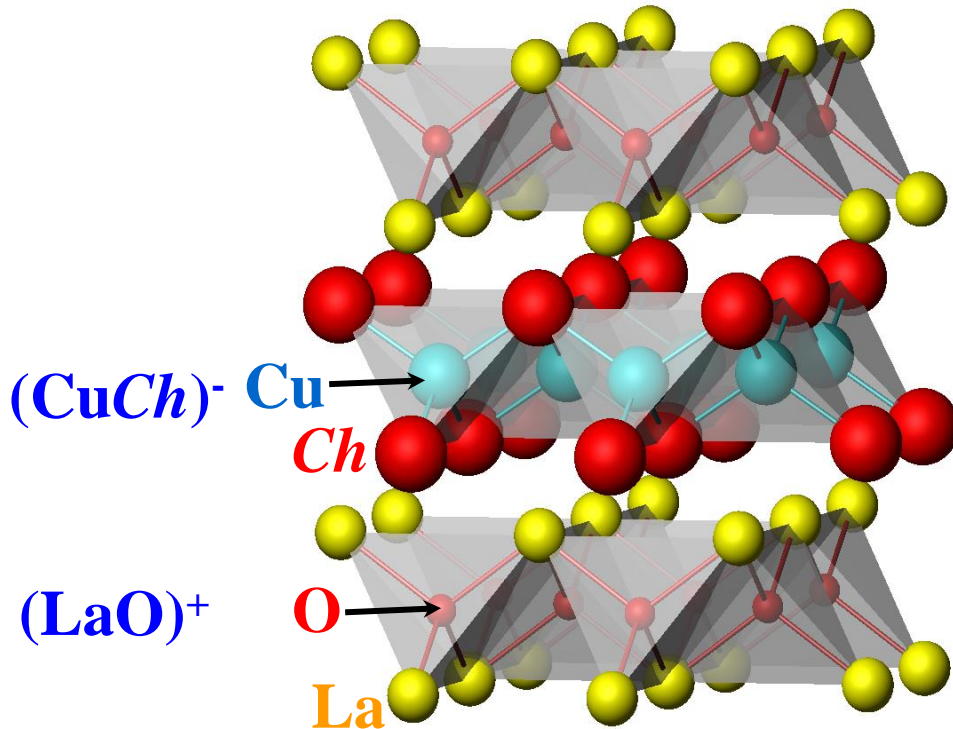
ワイドギャップp型半導体: LaCuOCh

Cu_2Ch のバンドギャップ1.2~1.4 eV
層状構造でバンドギャップを増大

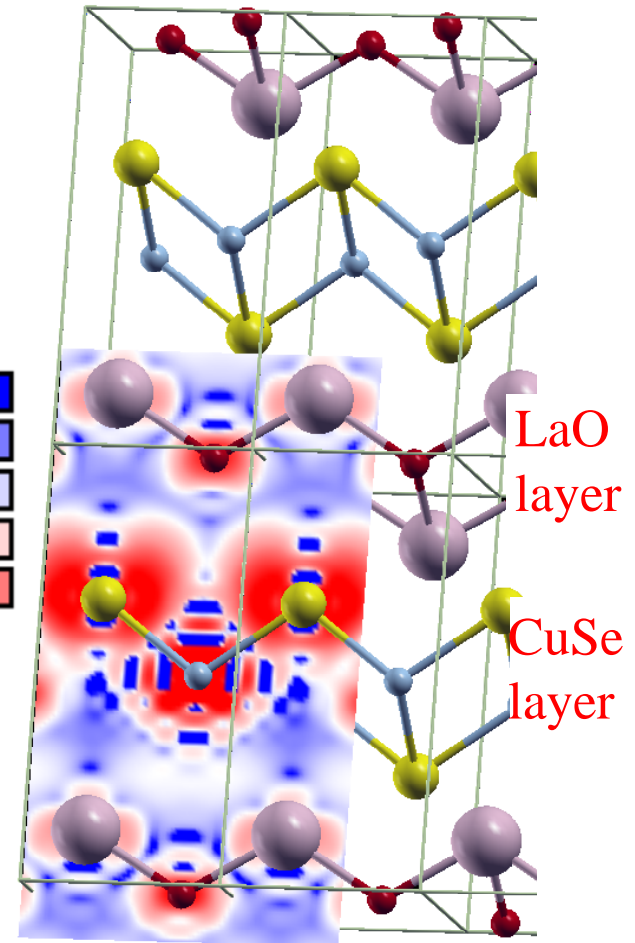
$\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$

LaCuOS : $E_{\text{sg}} = 3.2 \text{ eV}$

LaCuOSe : $E_{\text{sg}} = 2.7 \text{ eV}$



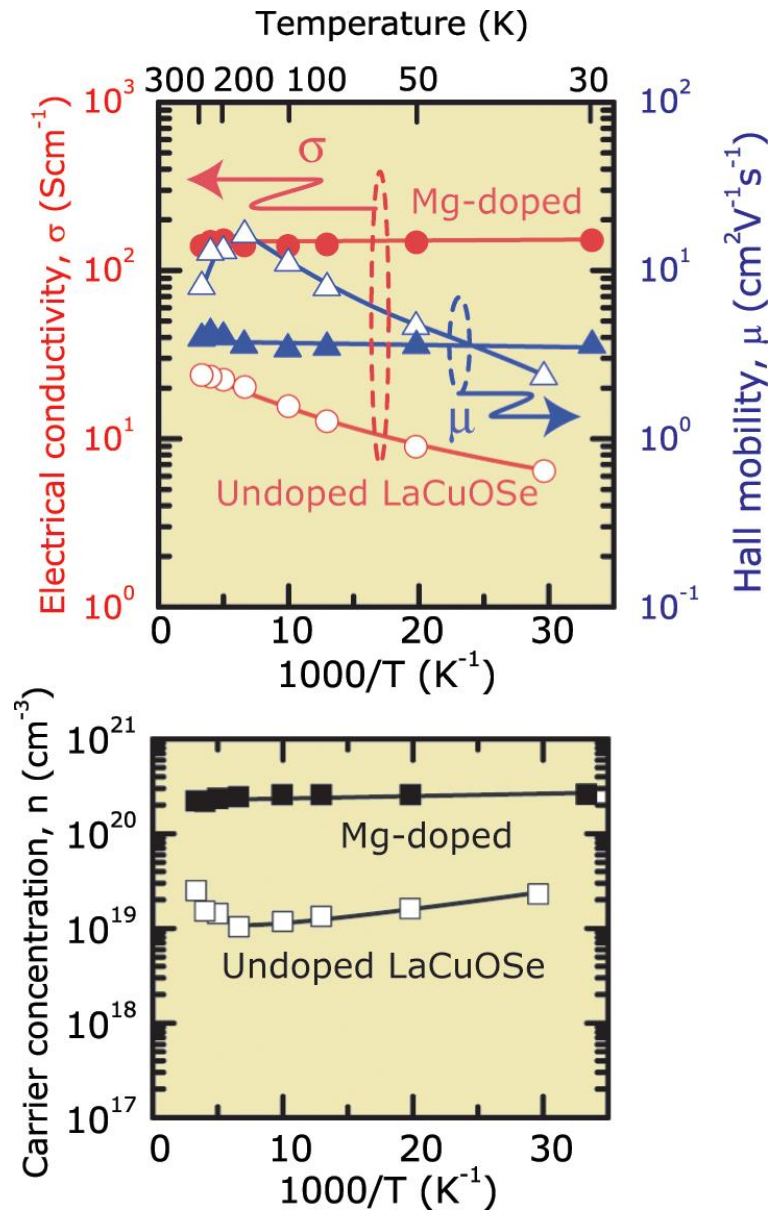
higher



K. Ueda, H. Hosono, JAP **91**, 4768 (2002)

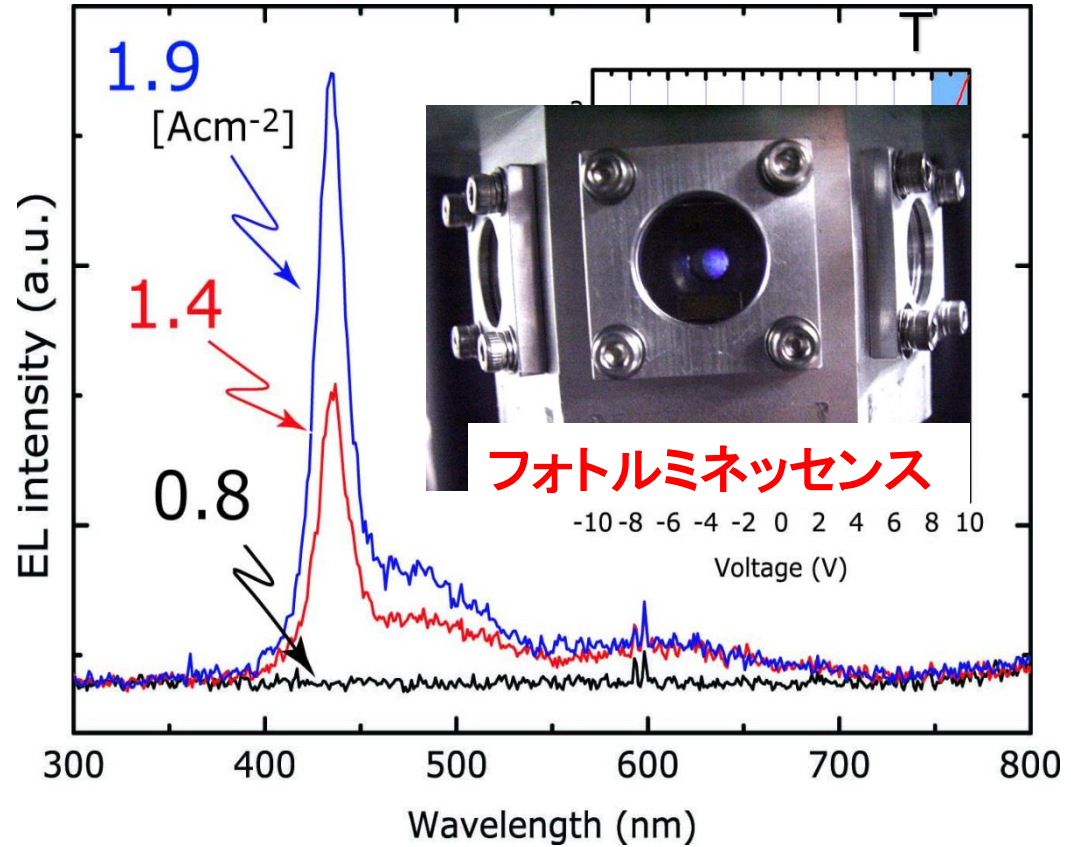
K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, H. Hosono,
APL **77**, 2701 (2000)

LaCuOSe, LaCuOSe:Mgの伝導・発光特性



エレクトロミネッセンス

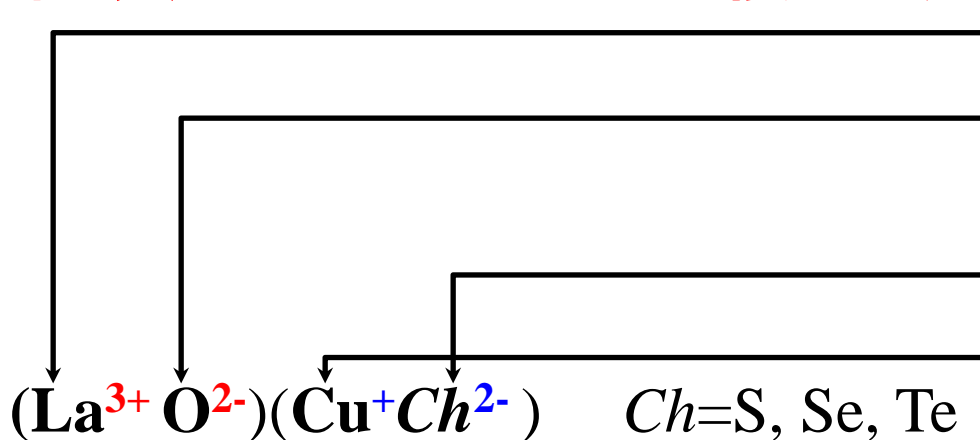
@R



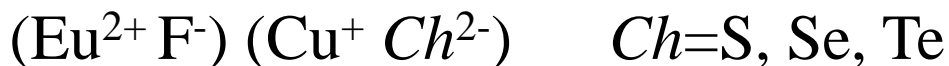
高正孔濃度試料中でも
大きい移動度、強い発光

同じ結晶構造でイオンを変えてみる

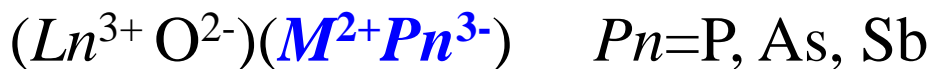
同じ価数、大きさのイオンは交換しやすい



La \Rightarrow Nd, Ce, Pr, Bi



Eu \Rightarrow Ba, Sr



$\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$

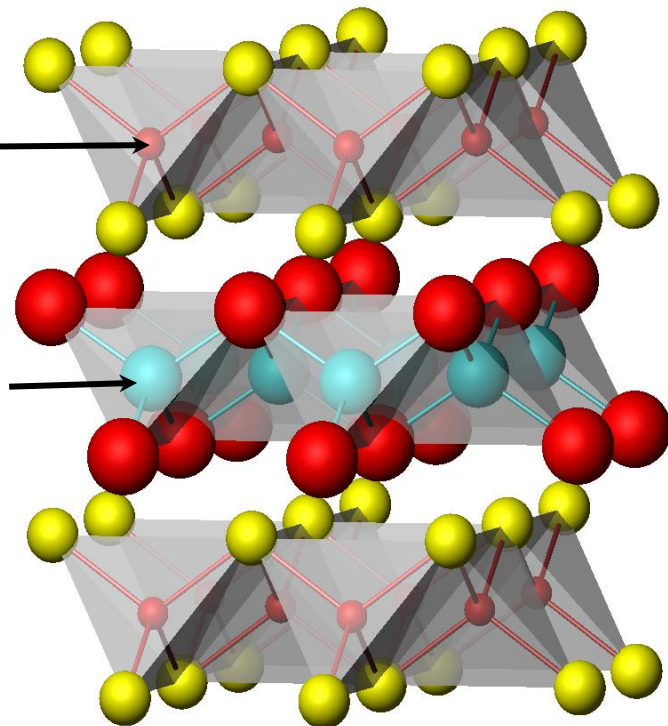
$\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$

La

O

Se

Cu



LaMnOP: 反強磁性半導体

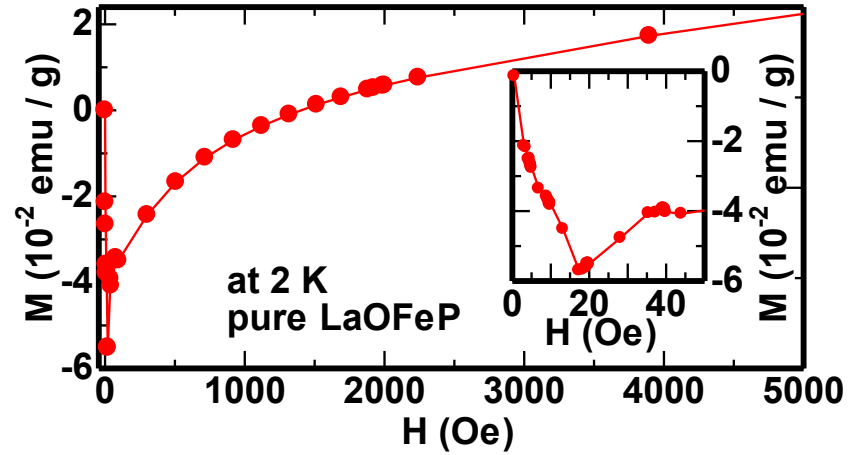
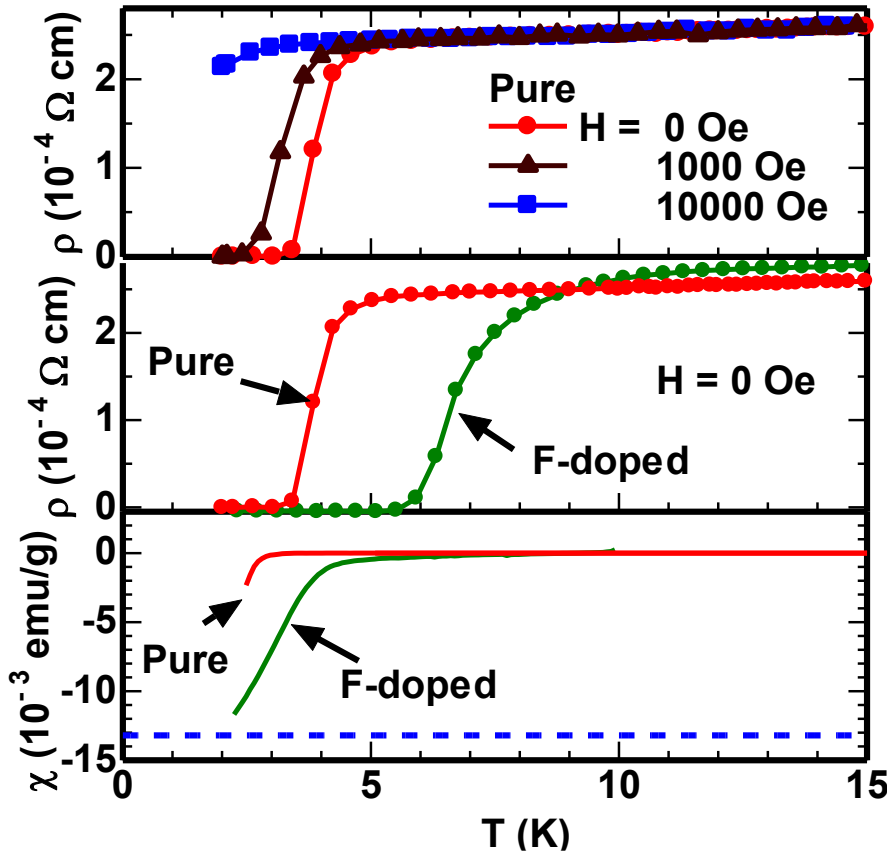
LaFeOP: 超伝導 $\leq 4\text{K}$

LaCoOP: 強磁性金属 $\leq 40\text{K}$

LaNiOP: 超伝導 $\leq 3\text{K}$

LaZnOP: ?

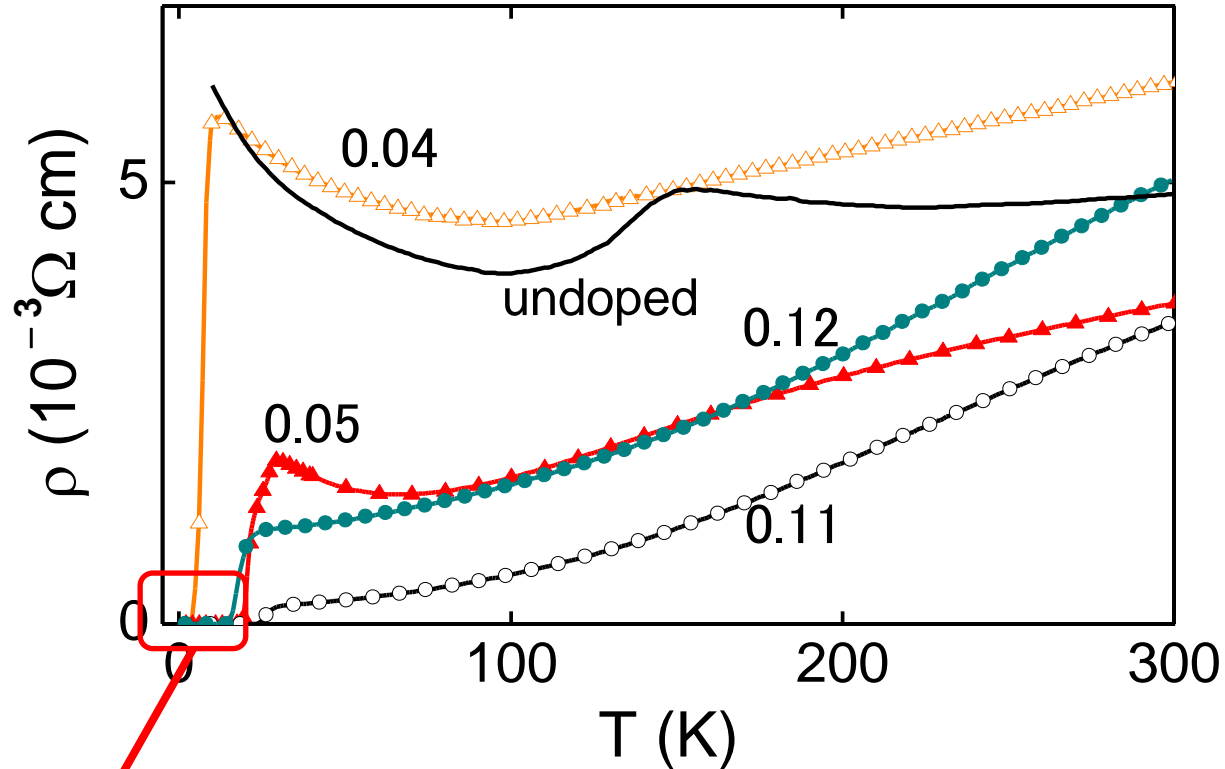
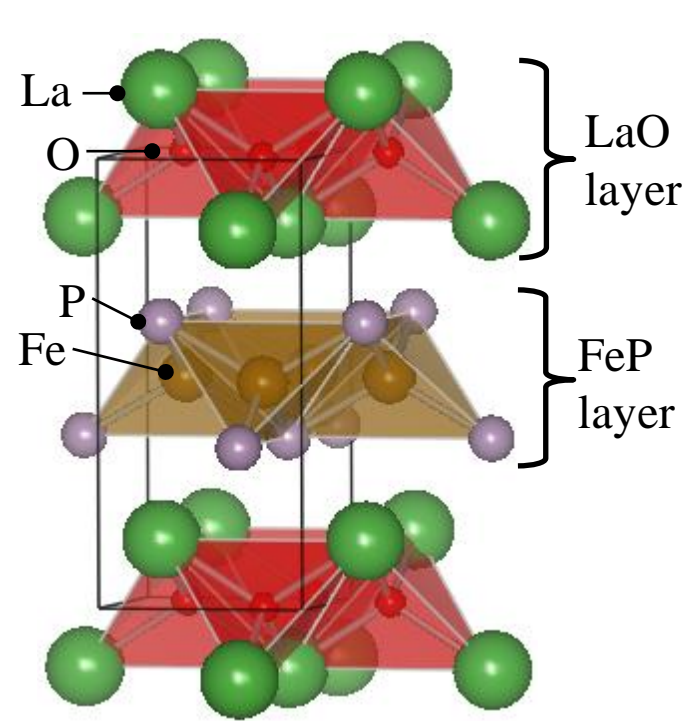
LaCuOSe => EuCuFSe => LaMnOP
=> LaOFeP



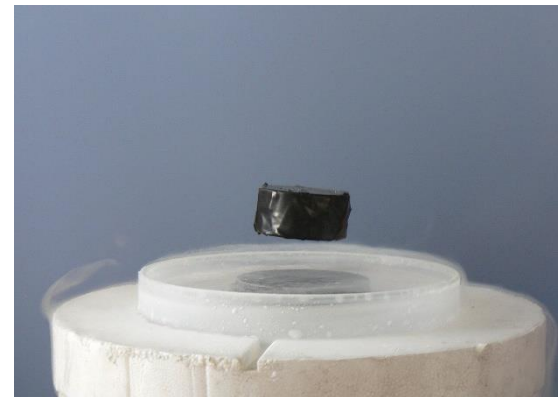
磁性半導体の測定: 低温電気伝導度・磁化率
超伝導と同じ評価
超伝導転移 $T_c \sim 6 \text{ K}$

新しい高温超電導体の発見 (2008年)

LaOFeAs



- ・電気抵抗がなくなる
- ・磁石の上に浮く



内容

- 新しい機能材料を創る
- 計算科学は簡単で強力なツール

1. なぜ半導体か

2. 酸化物はいい半導体になるか？

最先端ディスプレイと酸化物

3. どうやって新材料をみつけるか

新半導体研究から鉄系超伝導体まで

4. 量子計算でわかったこと

これからの新材料研究

バンドギャップを決定する一般的な法則

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*Ln	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Xe 86
7	Fr 87	Ra 88	**Ac	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Uut 113	Uuq 114	Uu 115			

典型非金属元素
典型金属元素
遷移金属元素

VBM浅い

CBM深い

VBM浅い

CBM深い

金属イオン: CBMを形成

(周期表で左側へ: CBMが深くなり、Eg小)

周期表で下側へ: CBMが深くなり、Eg小

CBMが拡がり、高移動度n型酸化物

陰イオン: VBMを形成

周期表で左側へ: VBMが浅くなり、Eg小

周期表で下側へ: VBMが浅く、高移動度p型酸化物

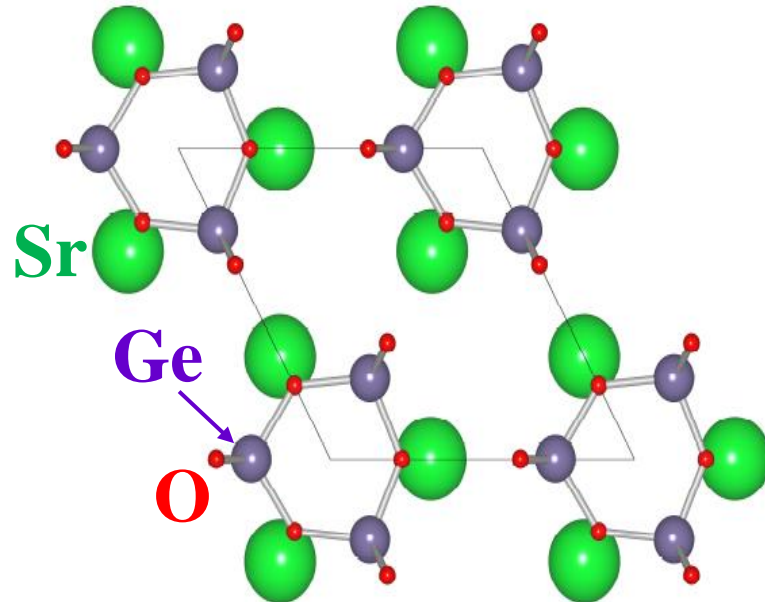
軽元素 – Al, Si, Ge – の軌道は
小さくて、バンドギャップはめちゃくちゃ大きい



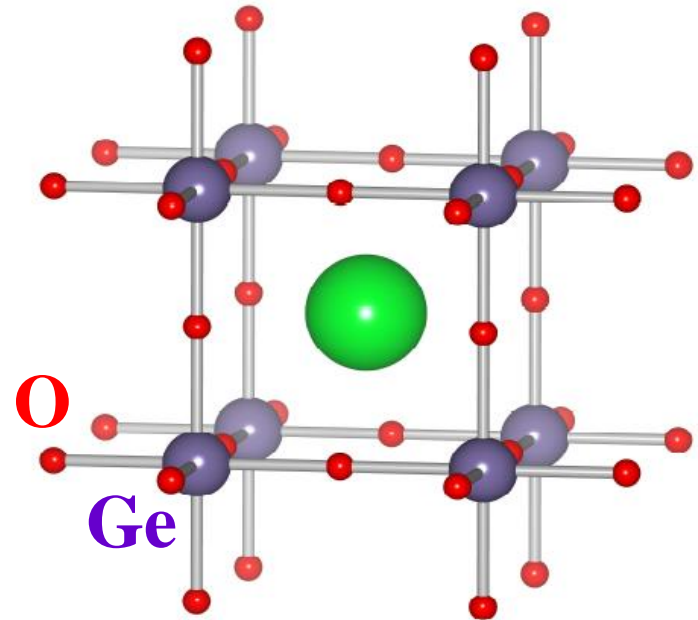
半導体になるはずがない

SrGeO₃の結晶構造

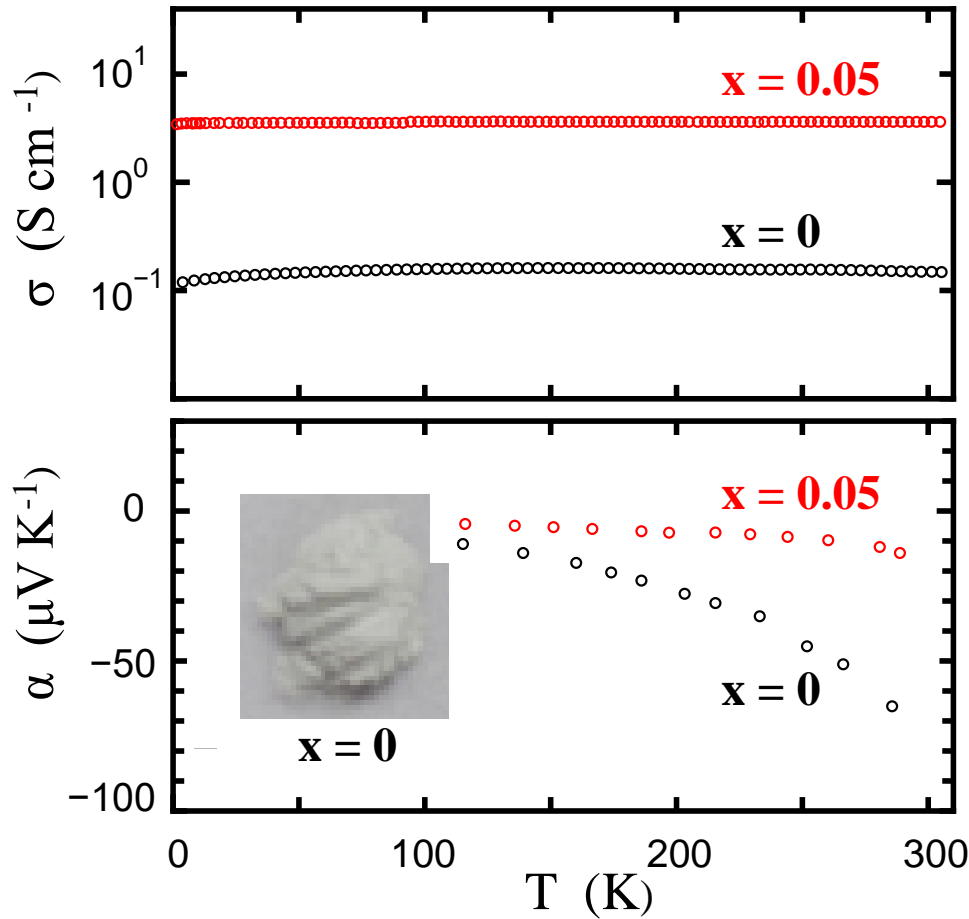
大気圧相



高压相 (>5GPa)
立方晶ペロブスカイト



立方晶SrGeO₃の電気特性

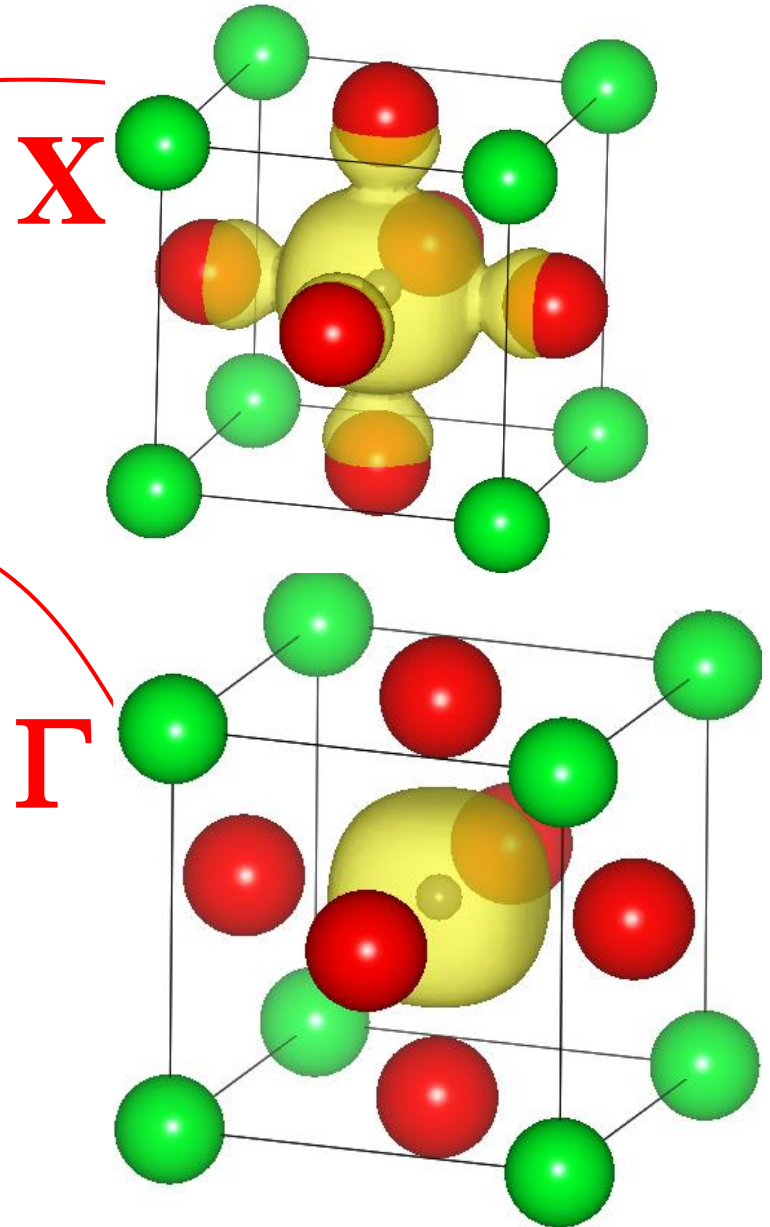
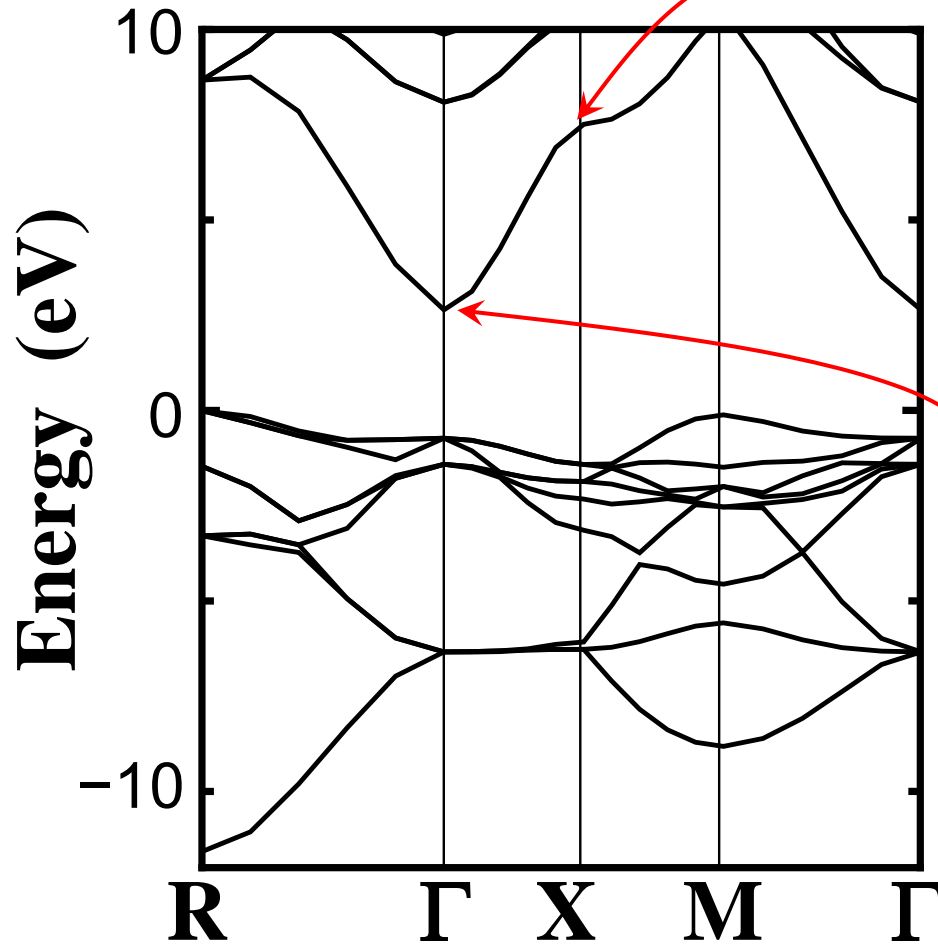


SrGeO₃ : La

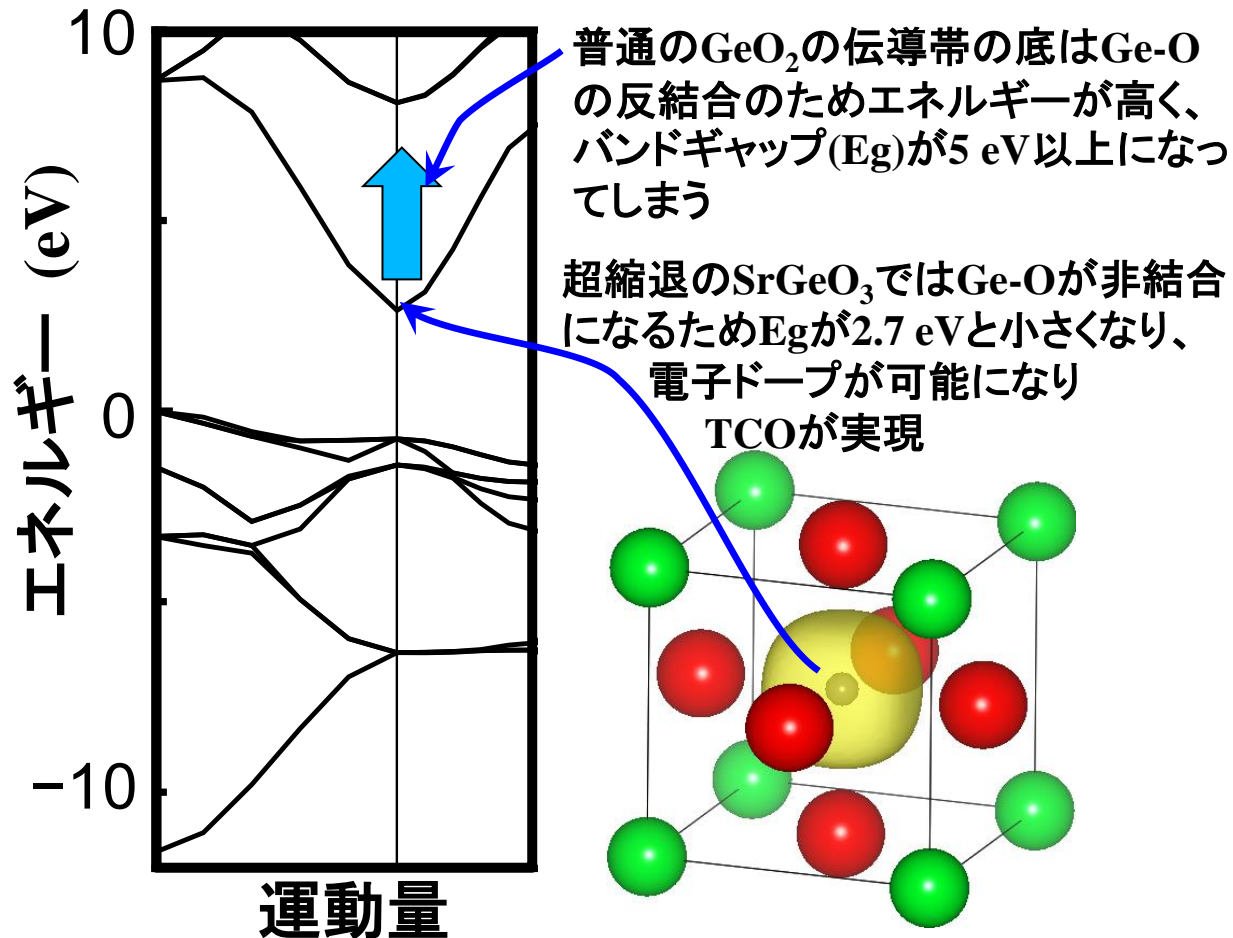
$\sigma_{DC}(RT) = 3 \text{ S cm}^{-1}$

電子伝導

立方晶ペロブスカイトの非結合CBM



立方晶ペロブスカイトの非結合CBM

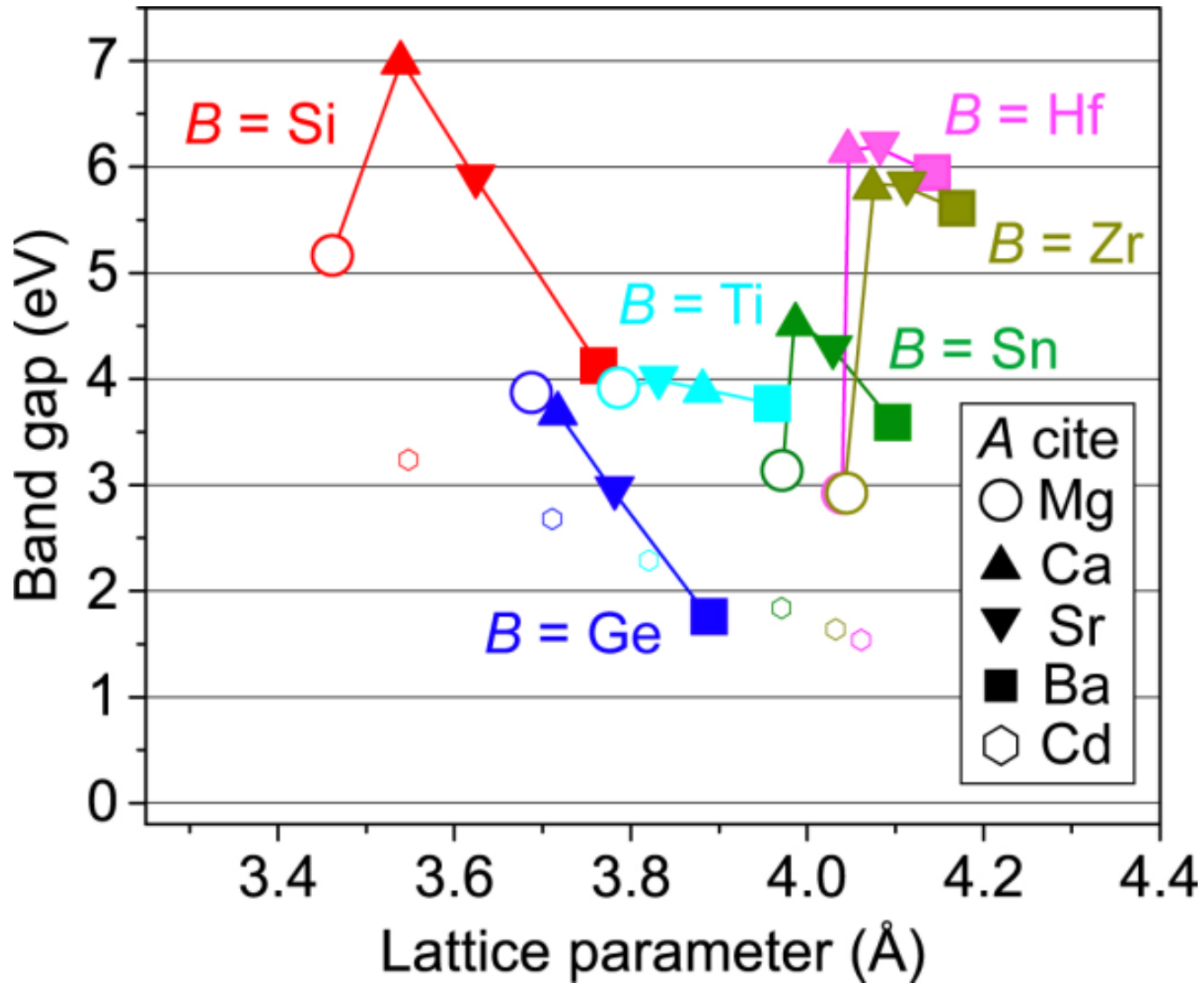


PBE0によるバンドギャップの計算値

		AP- GeO ₂	AP- SrGeO ₃	HP- GeO ₂	HP- SrGeO ₃
Exp.(E_{opt})	E _{g,ind}	(5.6)	(5.6-6)	(4-4.5)	2.70 (x=0) 2.80 (x=0.05)
	E _{g,dir}	5.1 eV (6.2)	> 5 eV (6.2-6.8)	(5.2-6.6)	3.45 (x=0) 3.70 (x=0.05)
Cal. (PBE0)	E _g	5.5	5.6	3.5	2.7
	E _{g,opt}	5.6	5.6	4.0	3.3

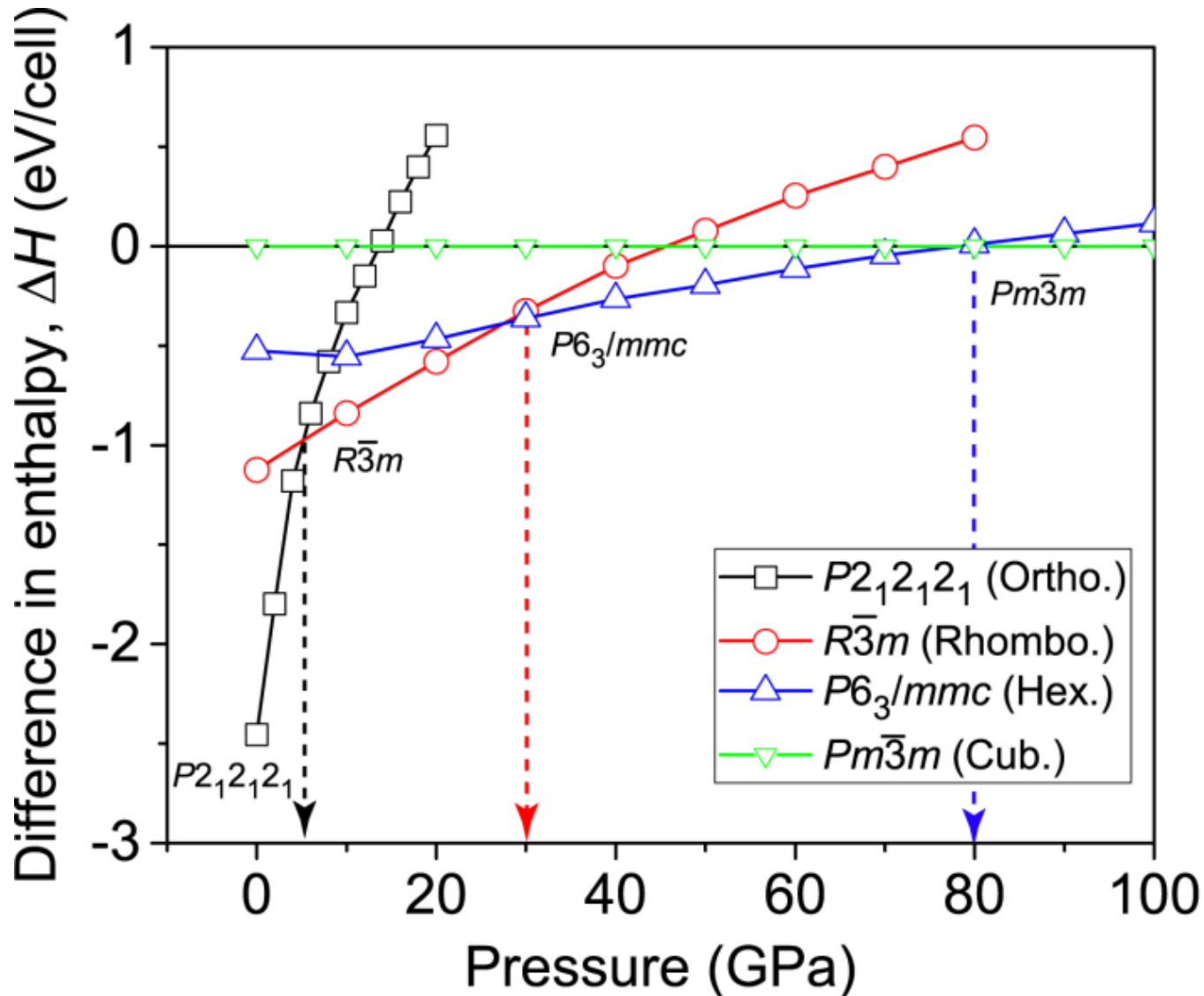
Si酸化物の半導体はできるか？

第一原理計算ですべての立方晶ペロブスカイト ABO_3 を計算
 $A = Ba$, $B = Si$ において予想外に小さなバンドギャップ



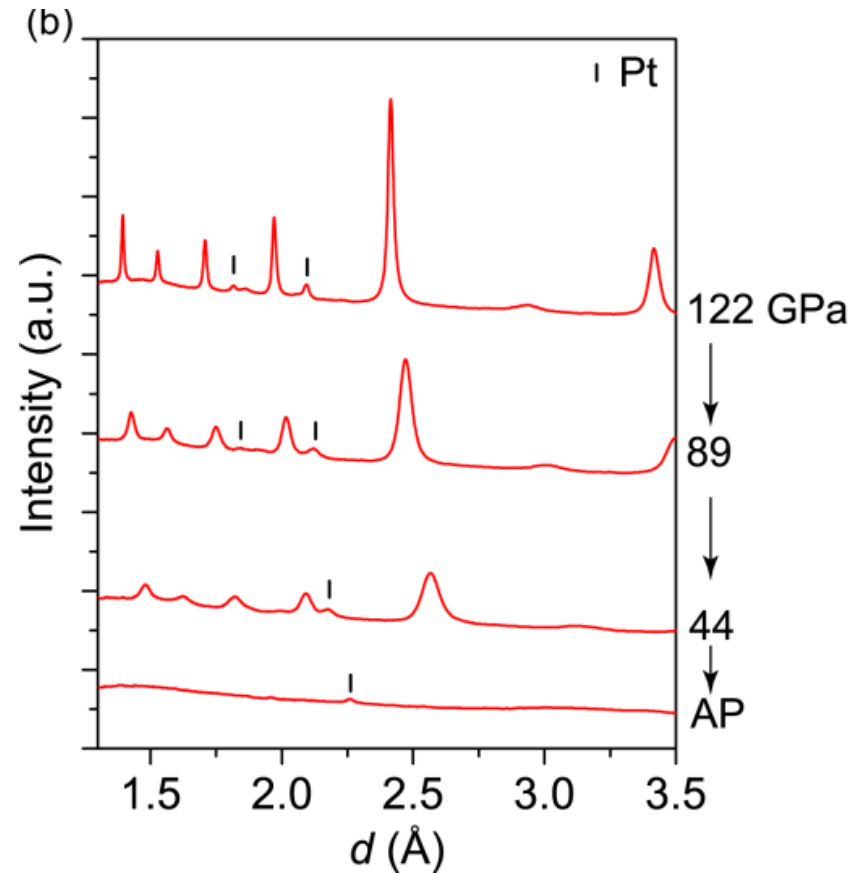
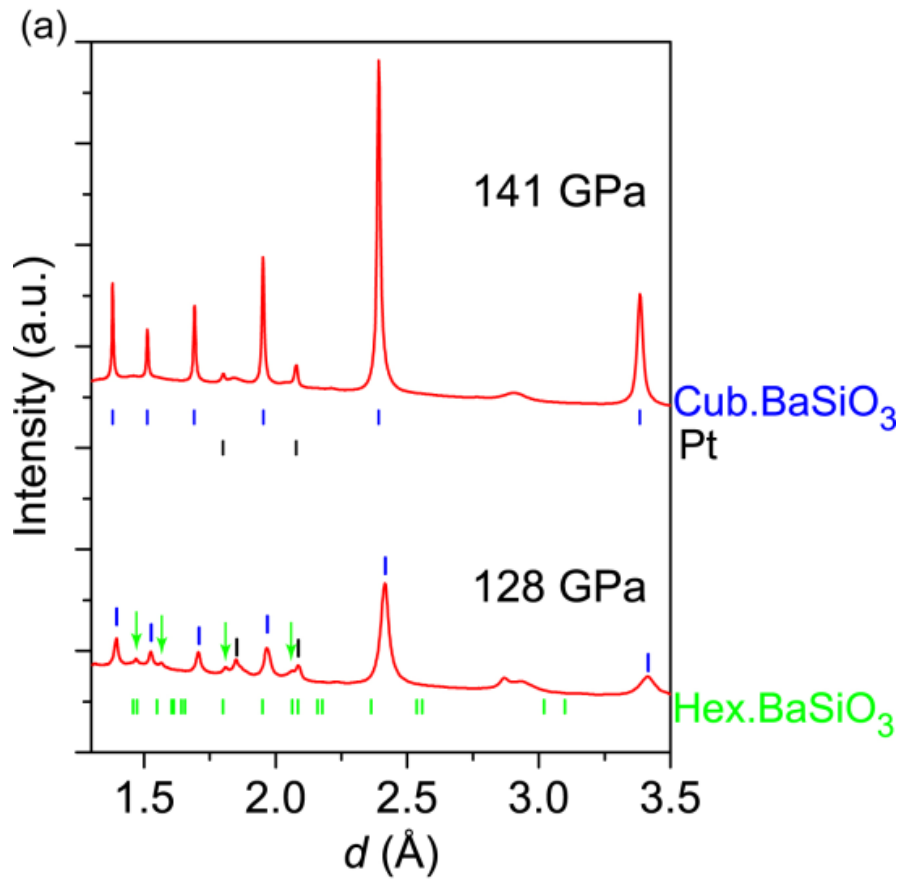
Si酸化物の半導体はできるか？

第一原理計算: 立方晶BaSiO₃ は 80 GPa以上で安定



Si酸化物の半導体はできるか？

高圧合成実験: 141 GPaで純粋な立方晶BaSiO₃
ただし常圧に戻すとアモルファス化



第一原理計算で何がわかったか

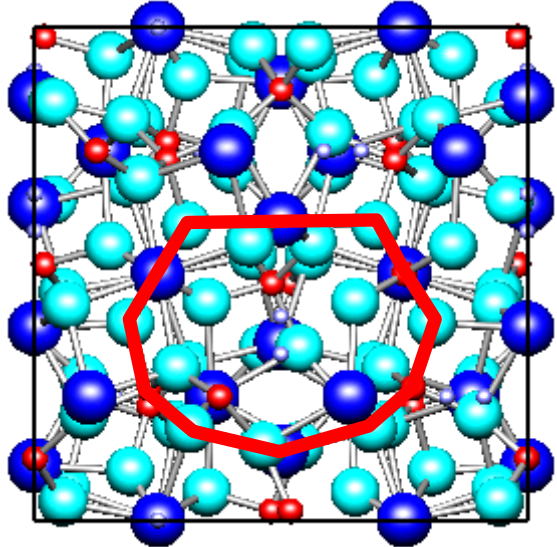
- 1 eV程度のバンドギャップは結晶構造でも簡単に換えられる
- GeO_2 や SiO_2 のバンドギャップが大きくて絶縁体なのは、元素の問題ではない
- 対称性の高い結晶構造を使うと、
Ge酸化物: $E_g \sim 2.7 \text{ eV}$
Si酸化物: $E_g \sim 4.0 \text{ eV}$
になり、新しい半導体になる可能性がある

まとめ

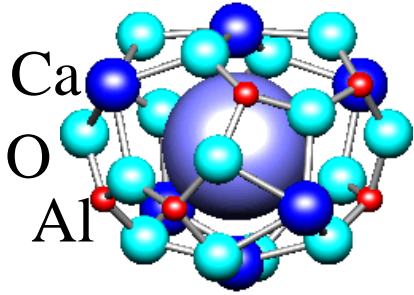
- 典型金属の酸化物半導体の電子構造
伝導帯: 金属イオンの非占有 s 軌道
アモルファス構造でも電子移動度が大きい
=> IGZO (a-In-Ga-Zn-O) トランジスタ
価電子帯: 酸素イオンの占有 2p 軌道
良い p型透明半導体を作るには工夫が必要
- バンドギャップは何で決まるか
- Si、GaN などと比べて、酸化物半導体にはどのような特長があるのか

ナノポーラス結晶C12A7が創る機能

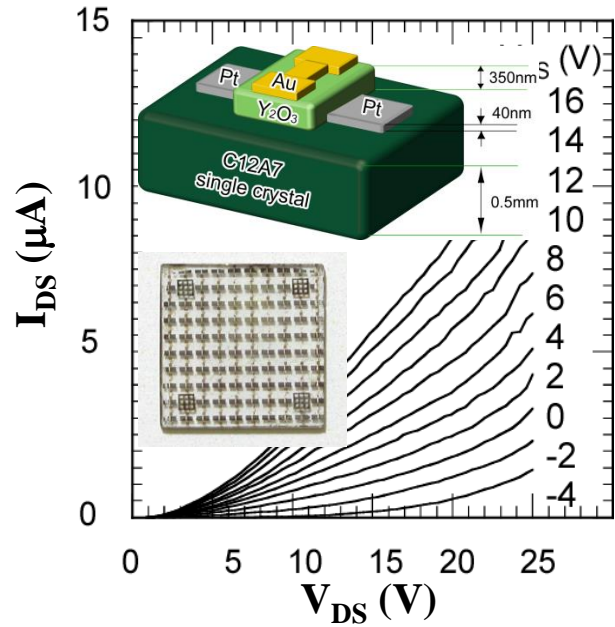
C12A7



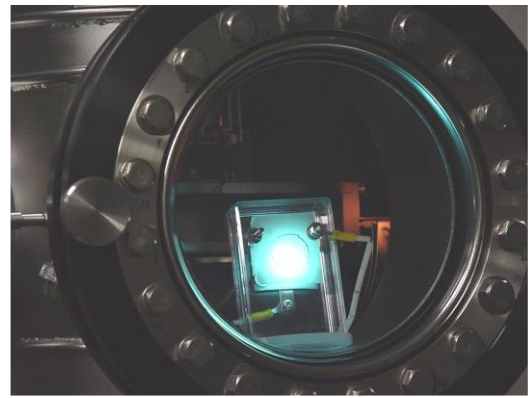
C12A7のかご構造



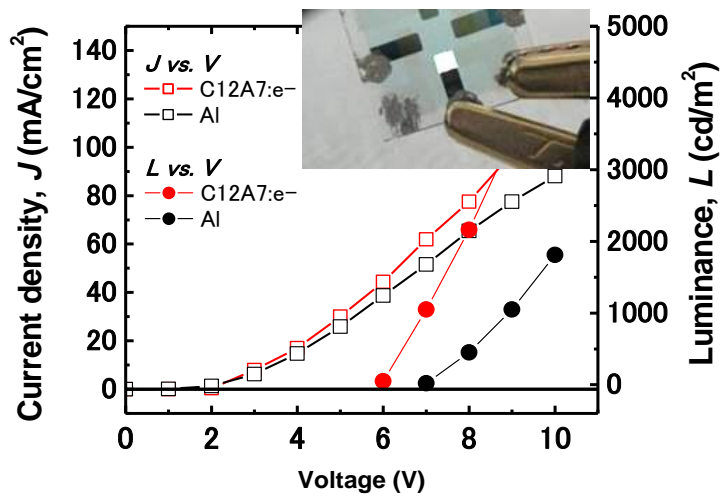
電界効果トランジスタ



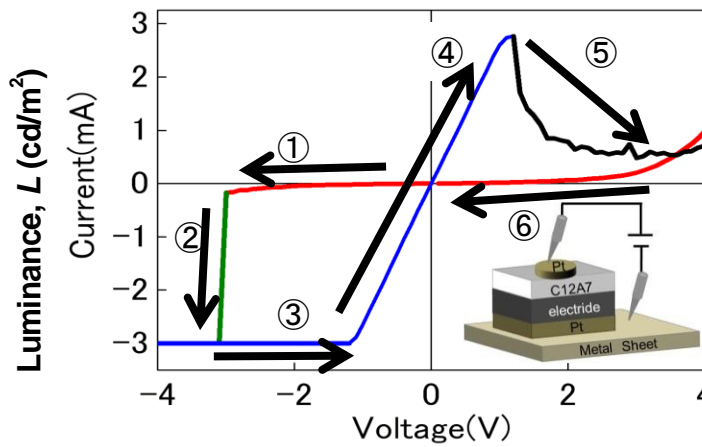
電子銃/FED



有機ELへの電子注入



抵抗メモリー効果



ディスプレイ用発光素子の課題

液晶

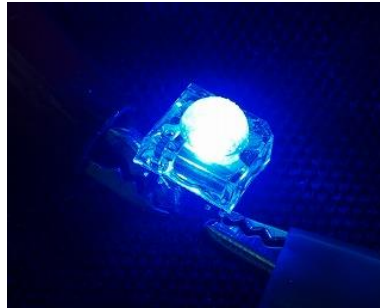
- ・バックライトが常時点灯:
低コントラスト比
消費電力を下げられない

無機半導体LED

- ・単結晶基板: 高コスト、小面積

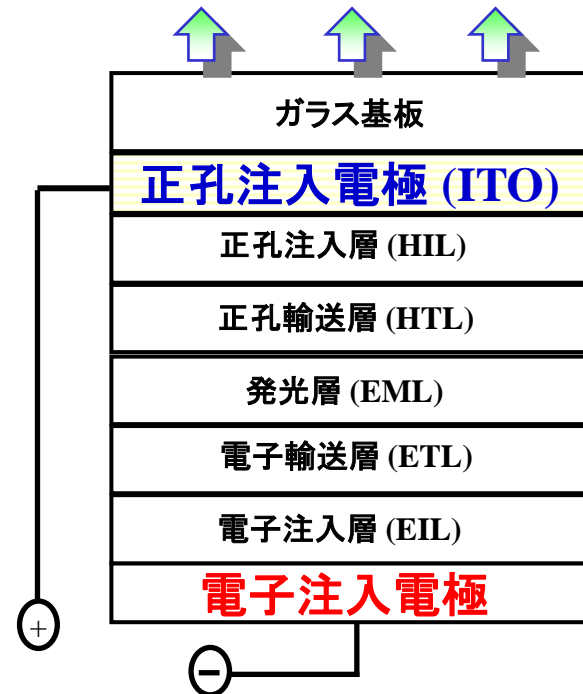
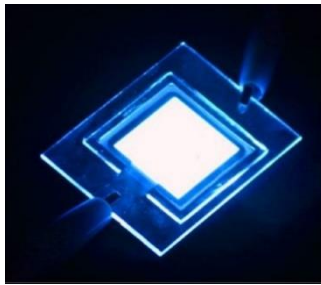
無機EL

- ・高電圧・AC駆動



有機EL

- ・寿命
- ・リソグラフィの自由度





Inorganic Thin film Phosphor	E_g (eV)	Temperature (°C)
$Y_2O_3:Eu$ [1]	6	500 ~700
$ZnGa_2O_4:Mn$ [2]	4.7	500~700
$a-Y_{1-x}Eu_xCa_4O(BO_3)_3$ [3]	6	500
$Gd_2O_3:Eu$ [4]	5.9	600
$GaN:Eu$ [5]	3.4	800 (Epitaxial)
$ZnS:(Cu,Al)$ [6]	3.7	650

[1] S. Yi, J. Bae, B. Moon, J. Jeong, J. Park, . Kim, Appl. Phys. Lett. **81**, 3344 (2002).

[2] Yong Eui Lee, David P. Norton, John D. Budai, Appl. Phys. Lett. **74**, 3155 (1999).

[3] H. Sano, T. Matsumoto, Y. Matsumoto, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **86**, 021104 (2005).

[4] S.-s. Yi, J.S. Bae, K.S. Shim, J.H. Jeong, J.-C. Park, P.H. Holloway, Appl. Phys. Lett. **84**, 353 (2004)

[5] J. Heikenfeld, M. Garter, D.S. Lee, R. Birkhahn, A. J. Steckl, Appl. Phys. Lett. **75**, 1189 (1999).

[6] J. Kim, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, Thin Solid Films **18**, 559 (2014).

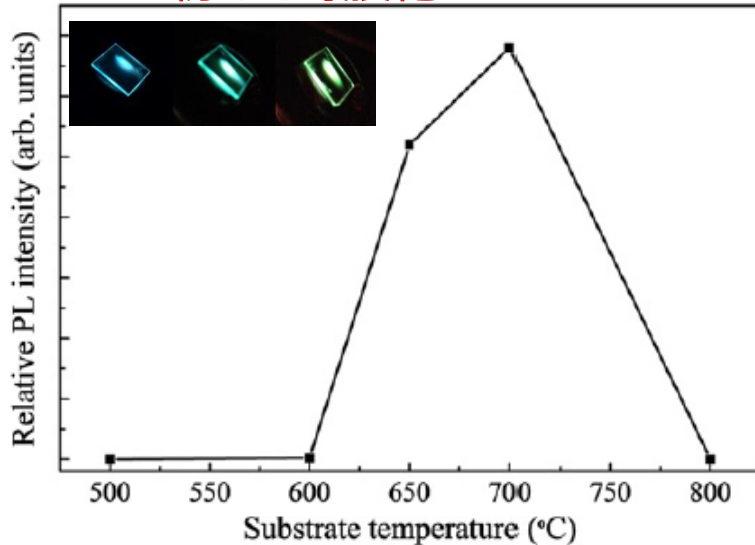


無機蛍光体薄膜の課題とAOSのメリット

ZnS:(Cu,Al)

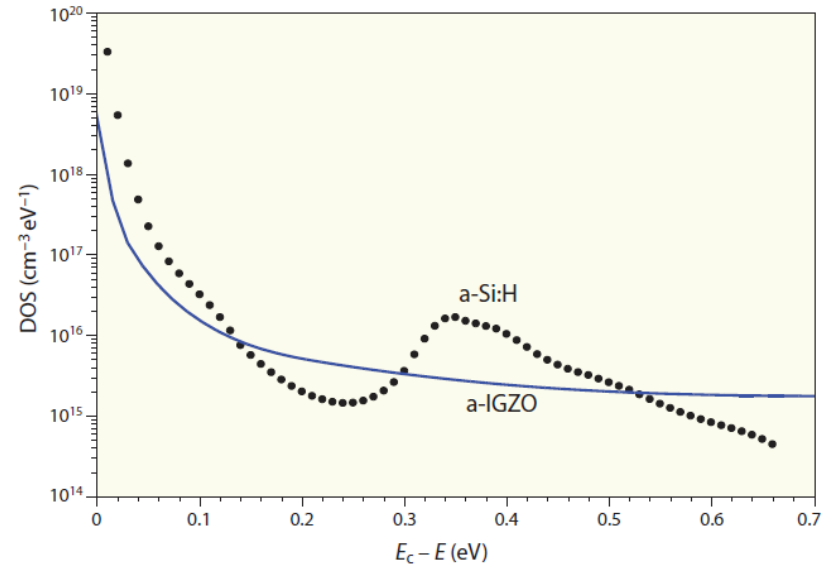
ブラウン管、粉末で利用

=> 初めて薄膜化



J. Kim et al, Thin Solid Films (2014)

アモルファス酸化物半導体



T. Kamiya and H.Hosono, NPG Asia Mater. (2010)

- 高温プロセスの必要性
- 格子歪みや欠陥に敏感

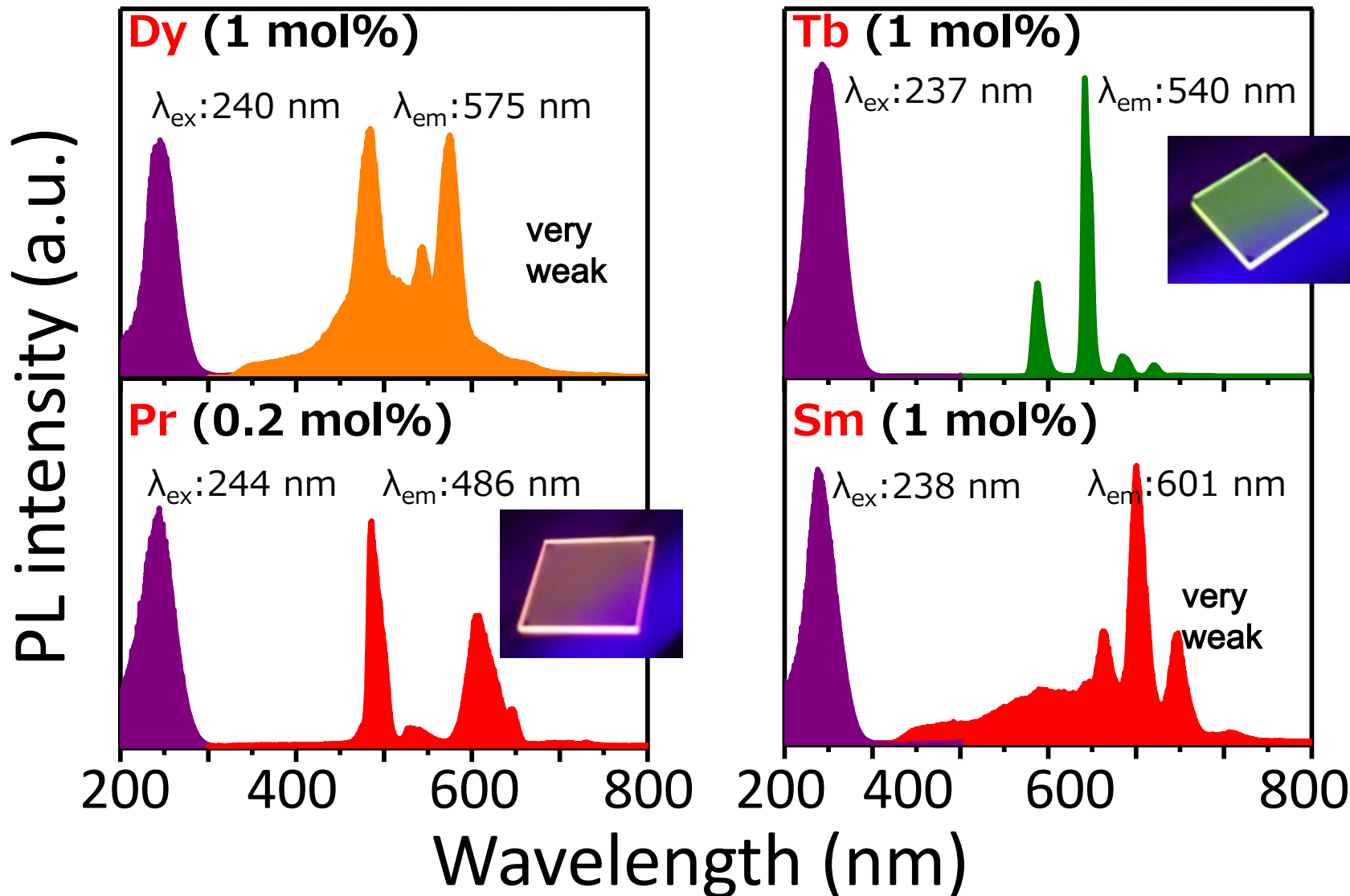
- アモルファスなので格子歪の問題がない
- 低い欠陥密度
- 低温作製でも良好なTFT

アモルファス酸化物が新規発光層の候補

他の希土類をドーブしたa-GaOx薄膜

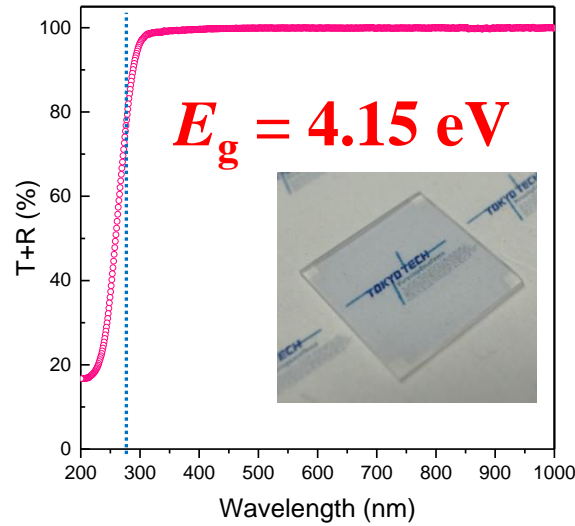
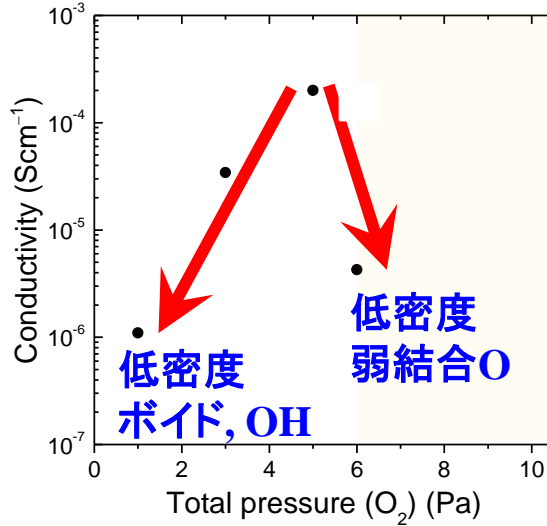


ガラス基板, 室温成膜, 非熱処理

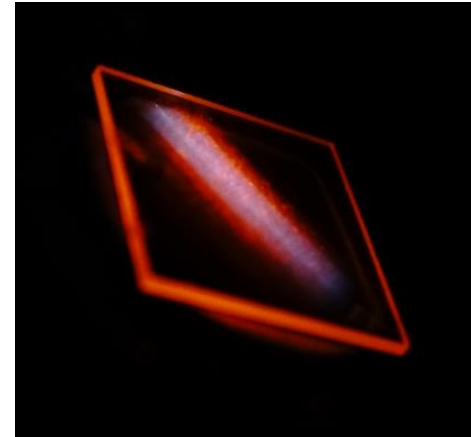
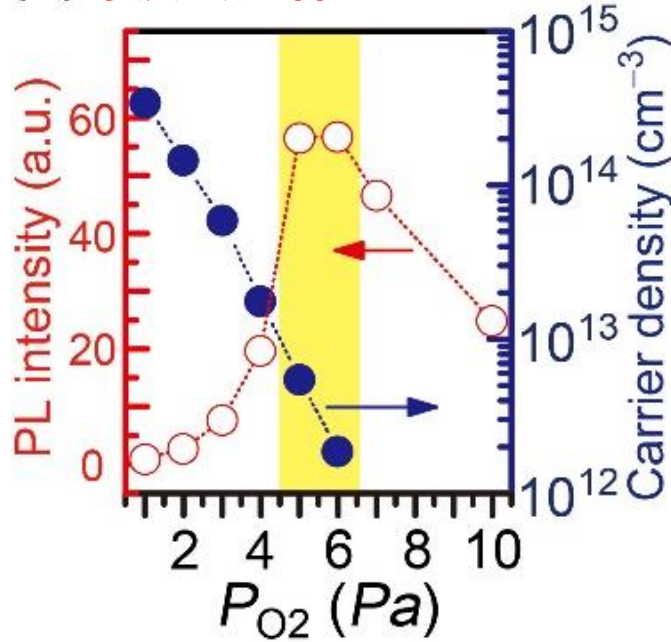


材料を知り、新材料・デバイスを創る

超ワイドギャップアモルファス酸化物半導体



室温でできる薄膜蛍光体



全無機有機EL

伝統的酸化物が新機能材料に

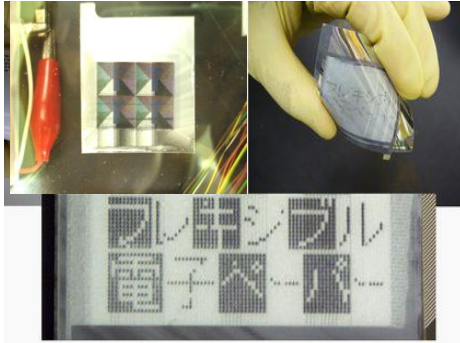
● ガラスの革新 (アモルファス酸化物半導体:AOS): 有機ELディスプレイ

‘ガラス’に水素イオンを注入することで高性能半導体・トランジスタを実現

凸版印刷: 電子ペーパー LG電子: フレキシブル有機EL

Samsung SDI:
12.1”有機EL

Samsung電子:
15”LCD



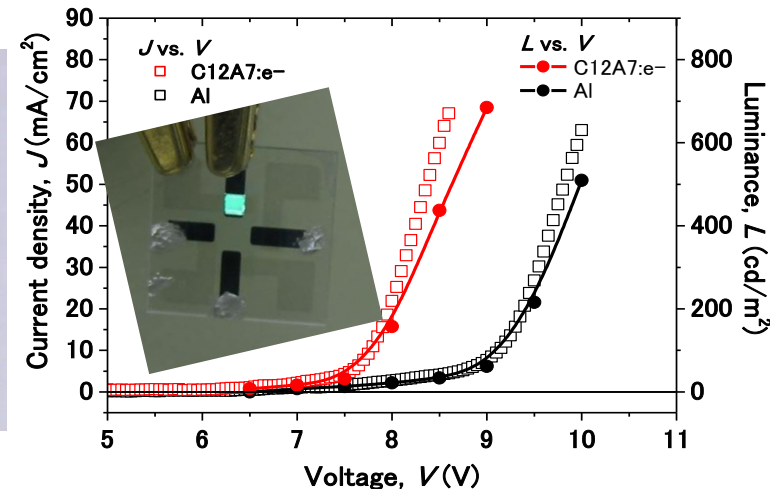
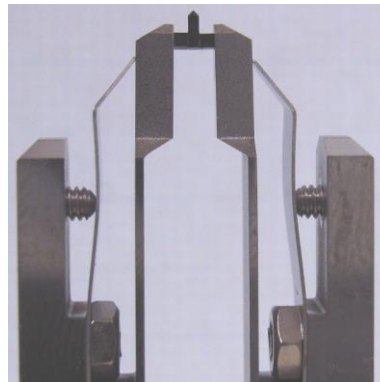
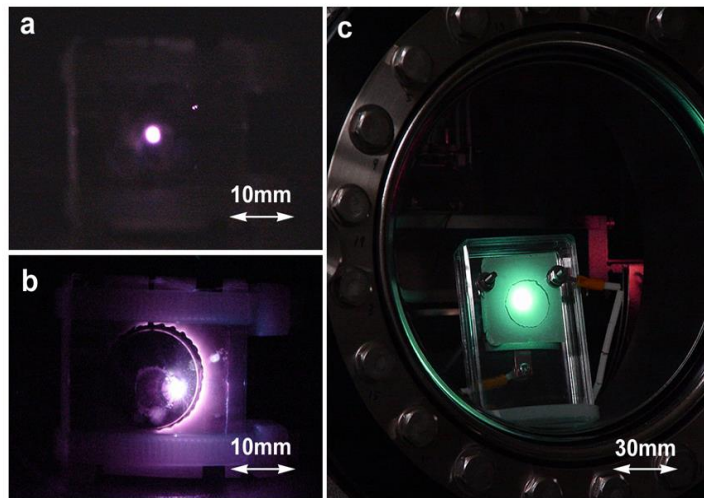
● セメントの革新 (C12A7): 元素戦略

‘セメント’にアルゴン・水素イオンを注入することで高機能金属を実現

電界放射型発光素子(電子銃)

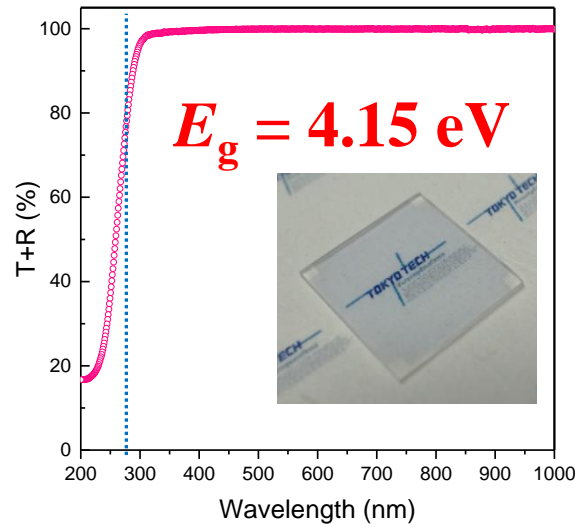
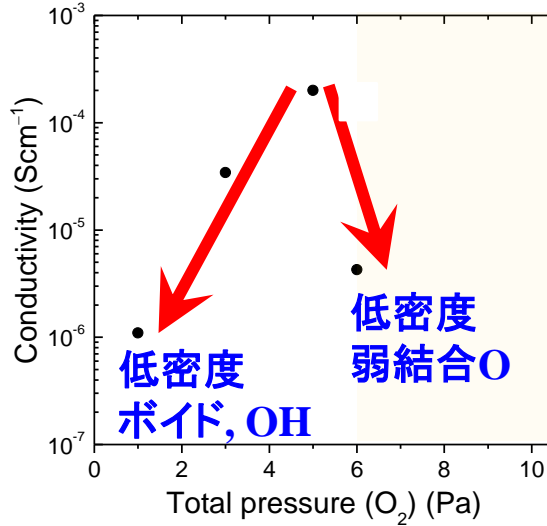
アドバンテスト: 電子銃

有機EL素子(電子注入電極)

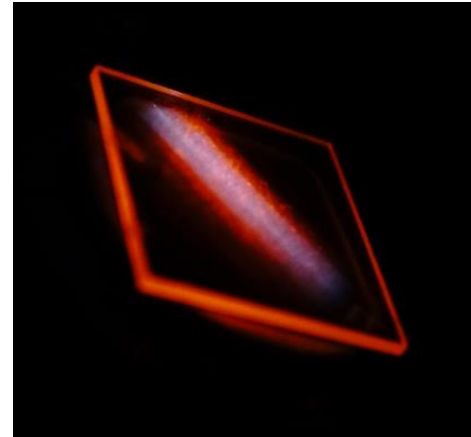
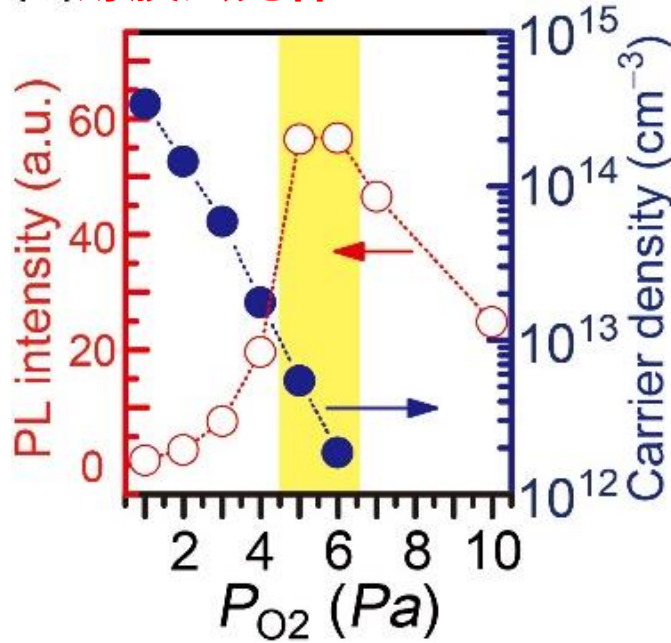


材料を知り、新材料・デバイスを創る

超ワイドギャップアモルファス酸化物半導体



室温でできる薄膜蛍光体



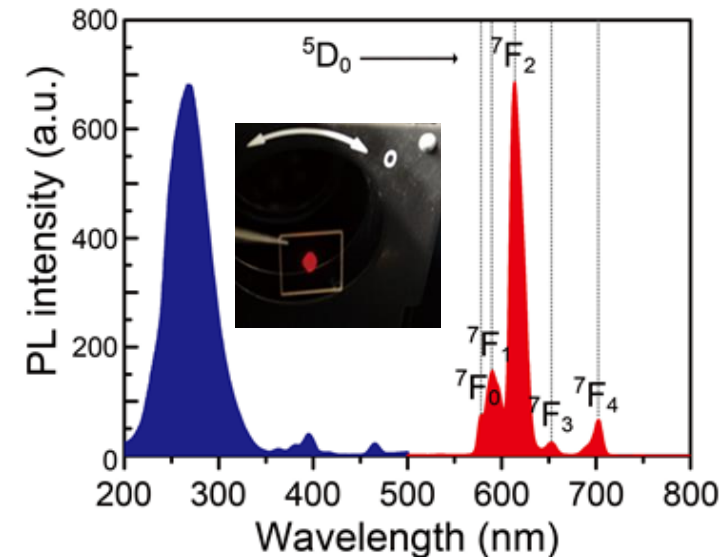
全無機有機EL

まとめ

AOS (IGZO, IMO): 室温で作成しても欠陥が少ない
AOS固有の欠陥を考慮することが重要

- 低 P_{O_2} : Auger再結合、酸素不足による捕獲準位
- 高 P_{O_2} : 弱結合酸素による非発光再結合
TFTの最適値の約2倍の P_{O_2} (5 ~ 6 Pa)
- 熱処理により発光強度改善:
500°C以上で水素 (H_2O) の枯渇により劣化

- 始状態: Eu^{3+} 4f upper band
- 励起状態: CBM付近 (4.6 eV)
電荷移動 $\Rightarrow Eu^{3+} \ ^5D_0$
- 終状態: $Eu^{3+} \ ^7F_2$ (614 nm)

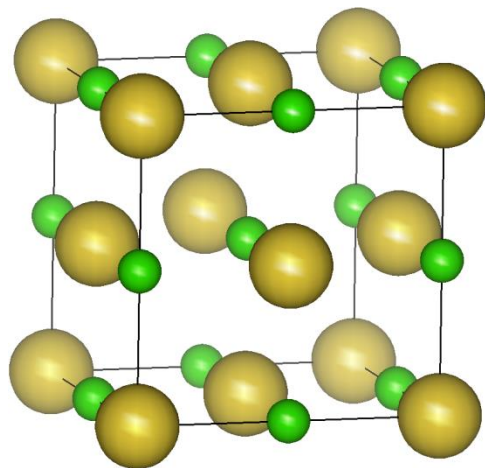


Kim et al, AIP Adv. 6, 0151026 (2016))

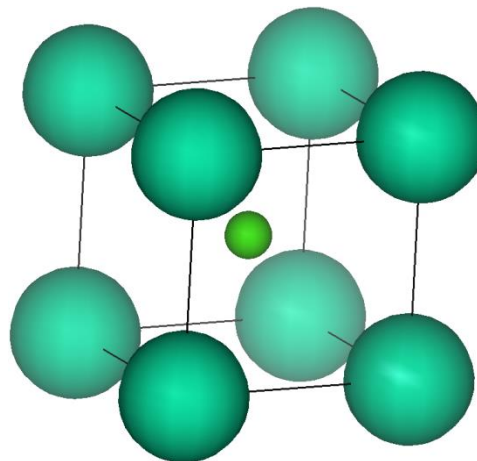
Kim et al, Thin Solid Films, online published) ^

無機結晶の結晶構造

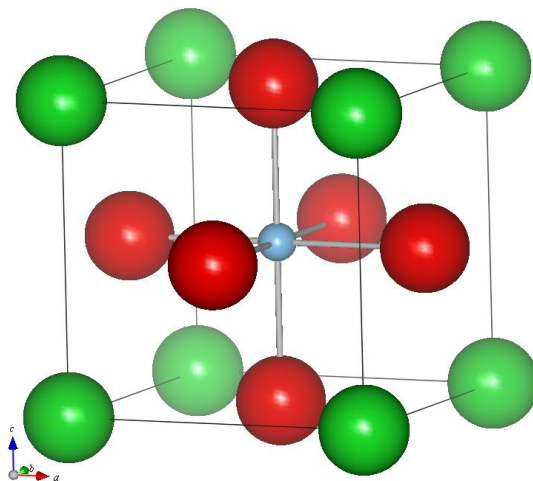
NaCl(塩)



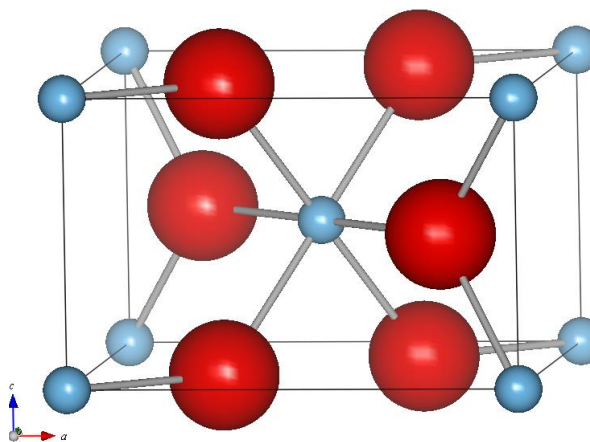
CsCl(塩)



BaTiO₃(強誘電体)



SnO₂(透明導電体)



背景：従来の無機蛍光体



ブラウン管

<http://ascii.jp/elem/000/000/323/323488/>



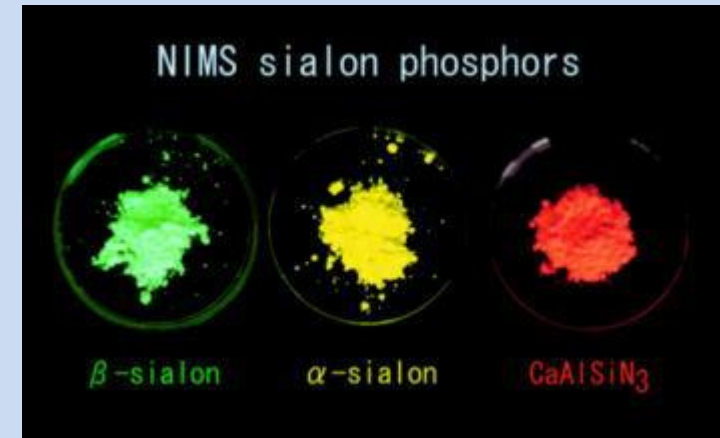
AC無機EL

Keithley DMM
7500



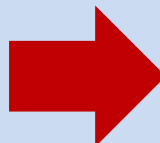
LED用蛍光体

NIMS
<http://www.nims.go.jp/news/press/2005/03/p200503230.html>



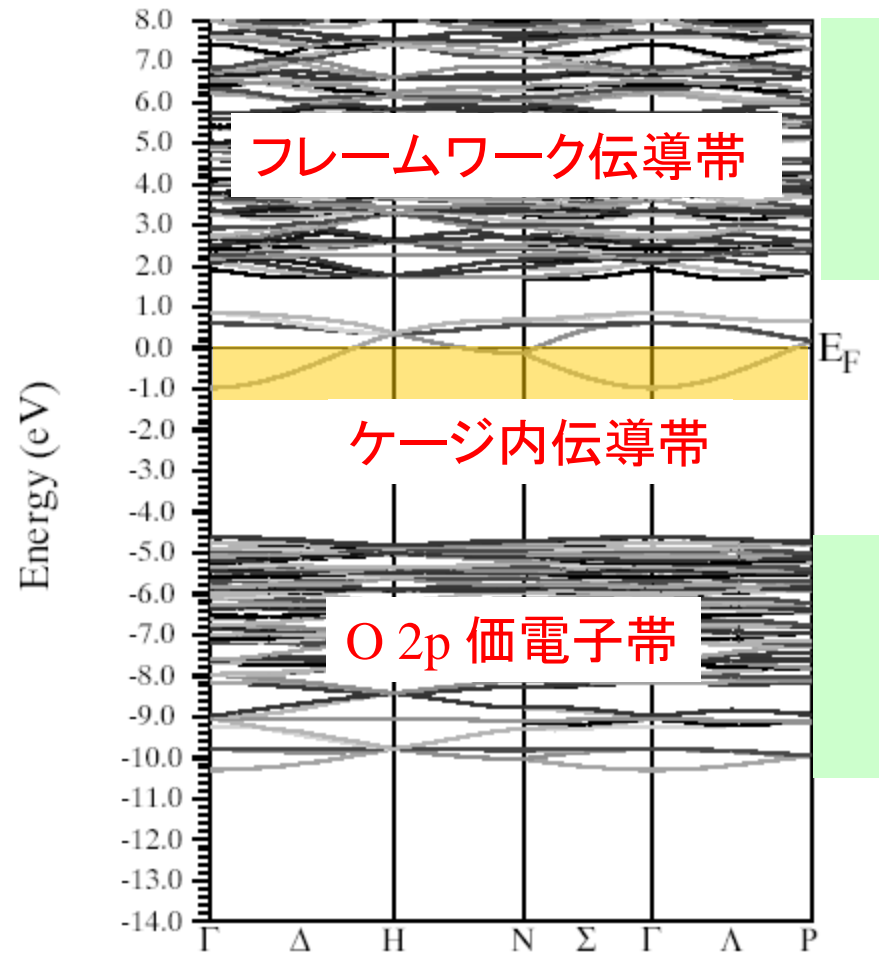
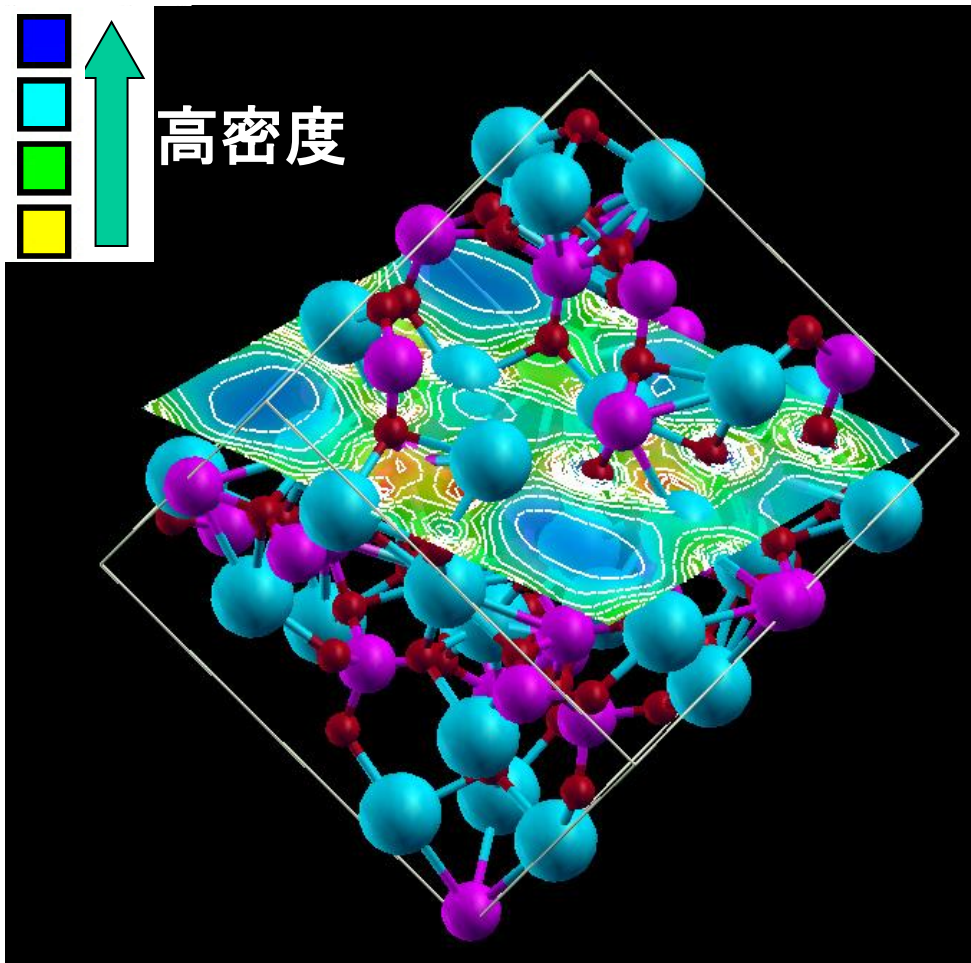
従来の無機蛍光体は粉末で使われている

- 格子ひずみや欠陥による発光特性の劣化
- 高温プロセスによる作製

 無機蛍光体薄膜の作製はごく少数

C12A7:e⁻のナノかご中の酸素の欠損

包接自由酸素イオンを電子と交換



電気伝導度 >100 S_{cm}⁻¹

Calculated by WIEN2k

S. Matsuishi, Y. Toda et al. Science **301**, 626 (2003)

Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi et al. Adv. Mater. **16**, 685 (2004)

移動度

電子の運動方程式

定常状態:

$$m^* \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} \right) = -e\mathbf{E} \quad \mathbf{v} = -\frac{e\tau}{m^*} \mathbf{E}$$

$$|\mathbf{v}| = \mu E$$

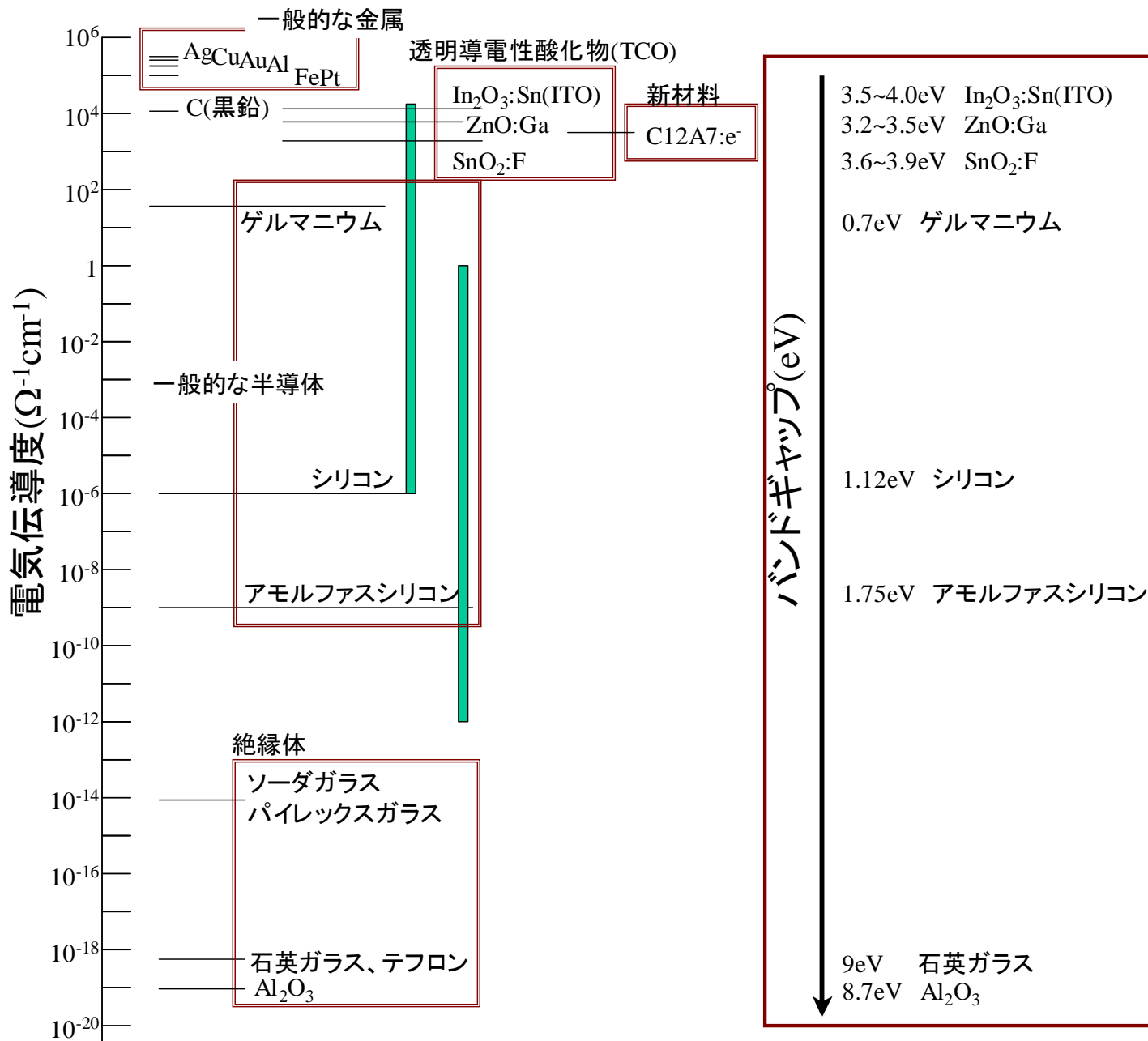
$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

大きい移動度:
小さい有効質量
長い運動量緩和時間

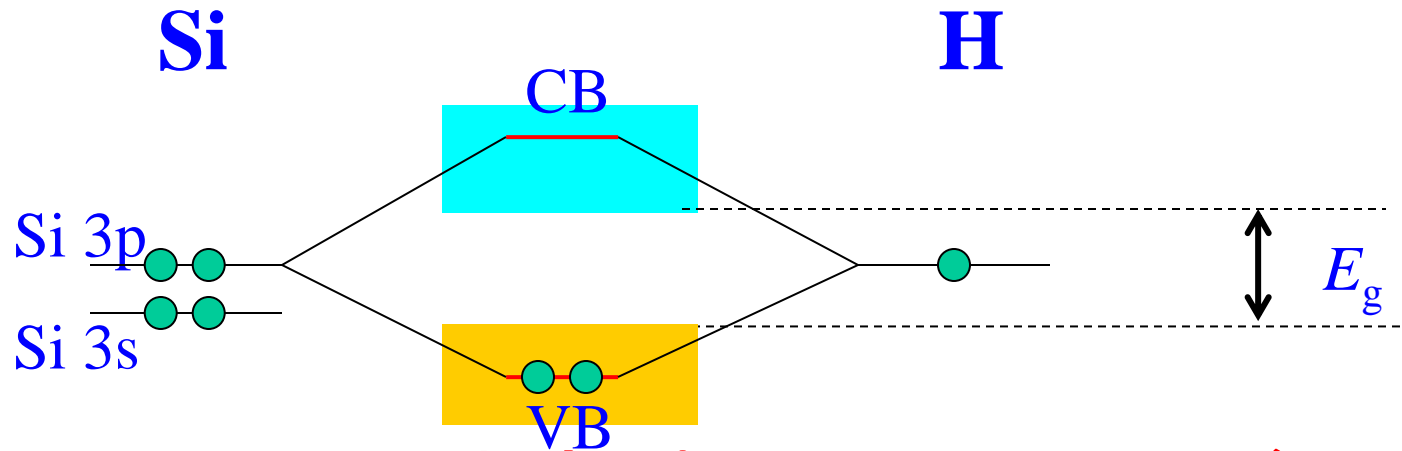
$$\sigma = en\mu$$

cf. (室温) Si $\mu_e = 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ $\mu_h = 450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 $\tau_e = 2.5 \text{ ms}$
ZnO $\mu_e = 200 (\sim 400) \text{ cm}^2/\text{Vs}$

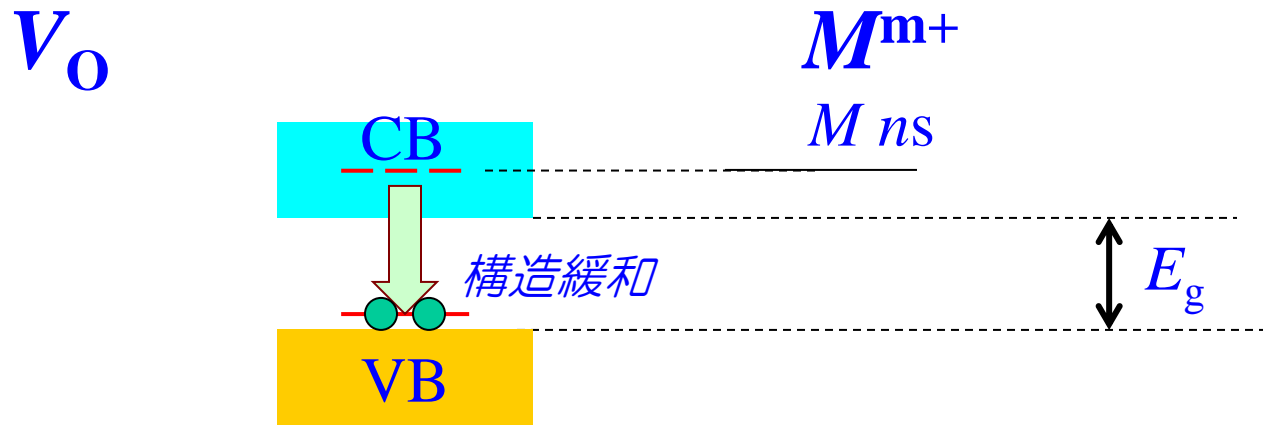
電気伝導度



電子構造と非結合準位



水素パッシベーションが必要
(ミッドギャップ準位を 10^{16} cm^{-3} 以下に低減)

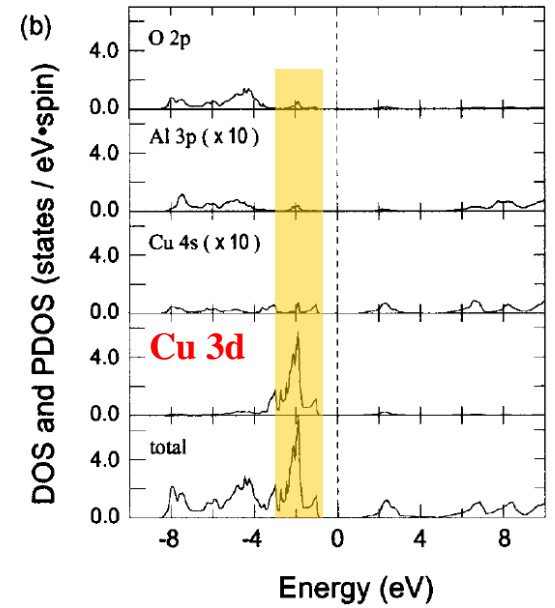
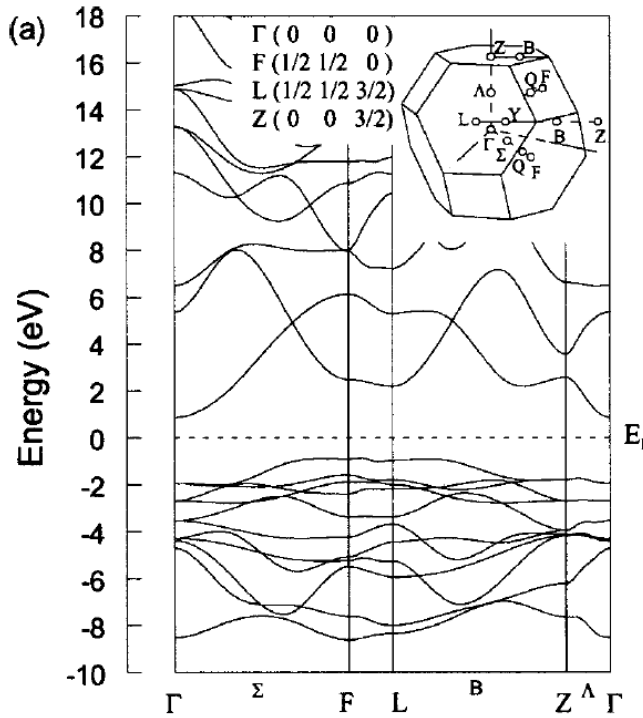
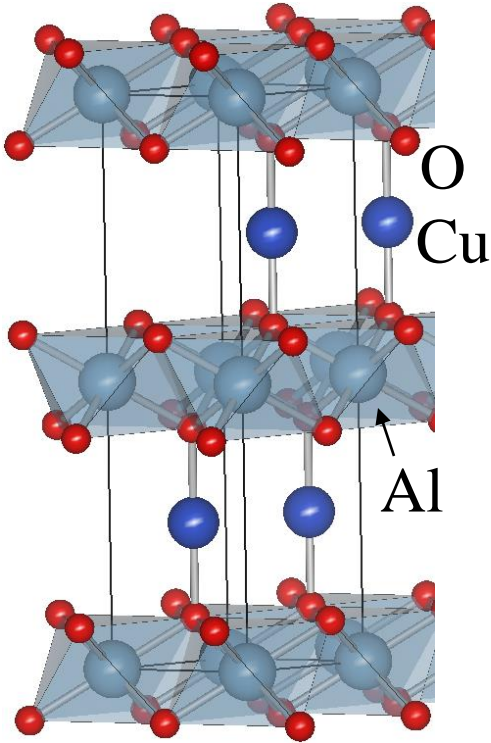


パッシベーションは必ずしも必要ない

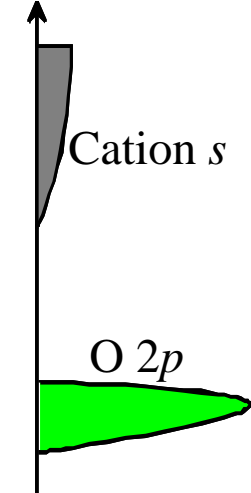
p型透明酸化物半導体

直線状O-Cu-O構造:

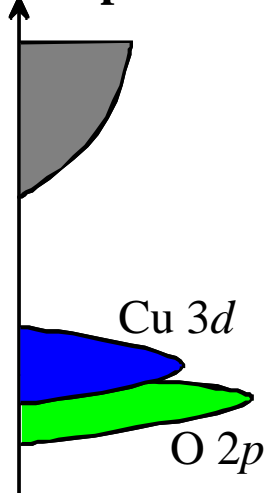
$\text{CuAlO}_2, \text{SrCu}_2\text{O}_2$



n型TOS



Cu^+ 基p型TOS

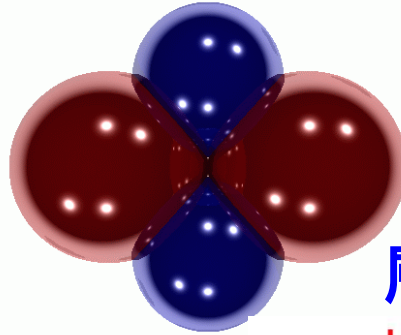


H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi,
 H. Hosono, Nature **389**, 939 (1997)
 H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawzoe, H. Hosono, N. Hamada,
 JAP **88**, 4159 (2000)

よりよいp型酸化物の探索：層状酸硫化物

O 2p より広がった陰イオンの軌道を利用：

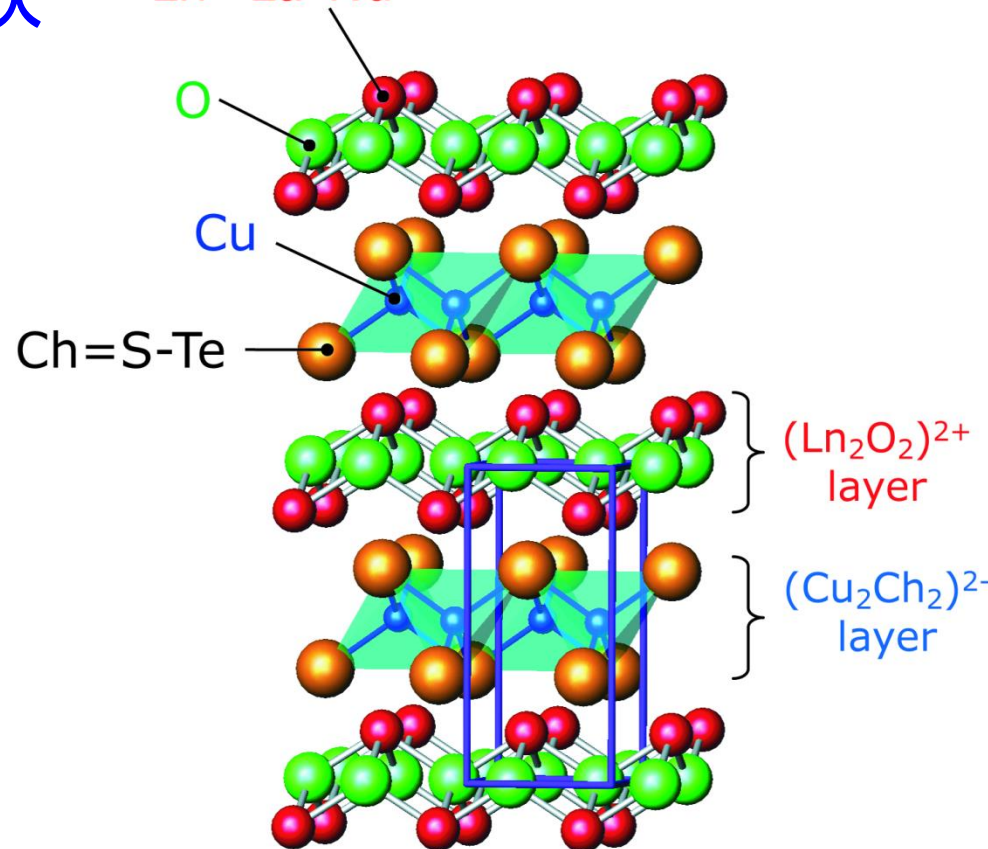
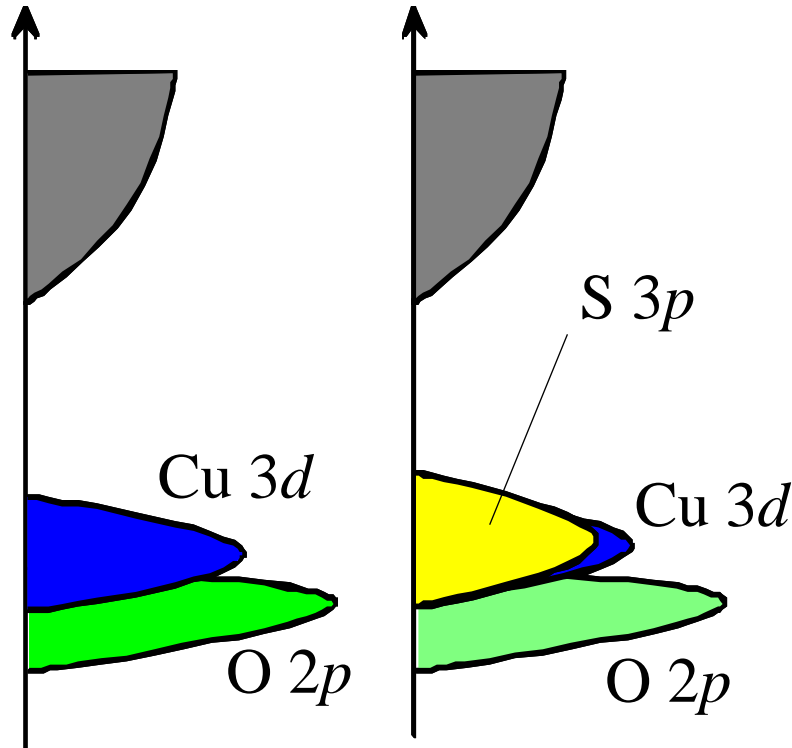
強い混成軌道をつくる



層状酸硫化物：LnCuOCh

Ln=La-Nd

Cu⁺基p型TOS カルコゲンイオンの導入



K. Ueda, h. Hosono, JAP **91**, 4768 (2002)

K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, H. Hosono, APL **77**, 2701 (2000)

p型透明酸化物半導体

直線状O-Cu-O構造:

Cu₂Oのバンドギャップ~2 eV

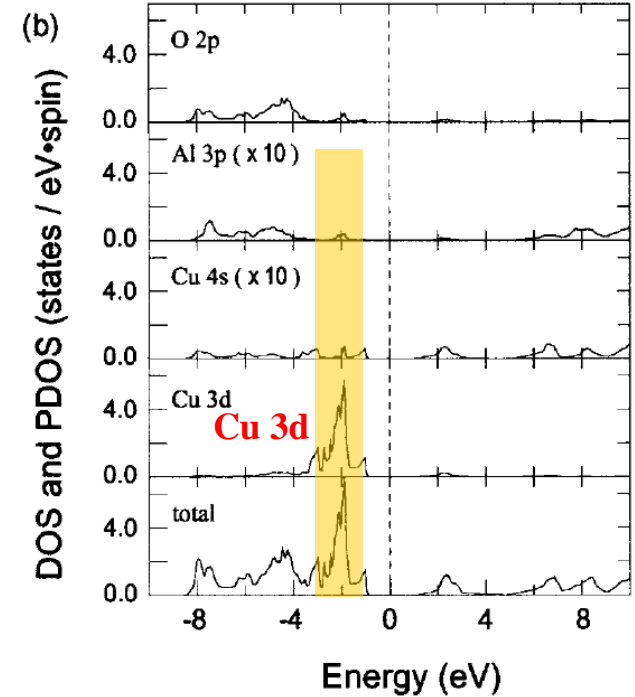
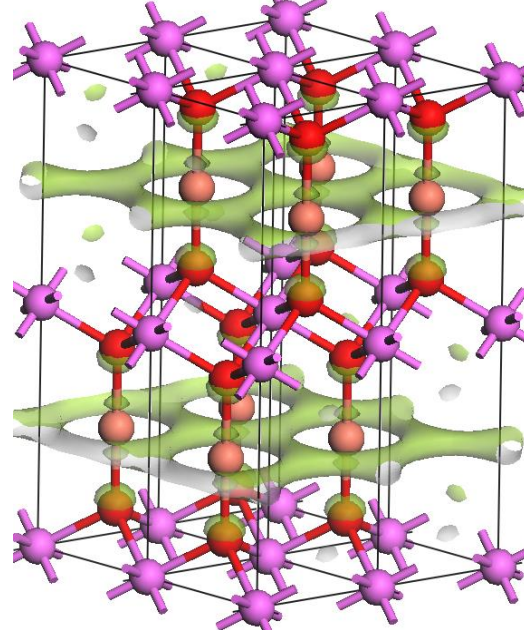
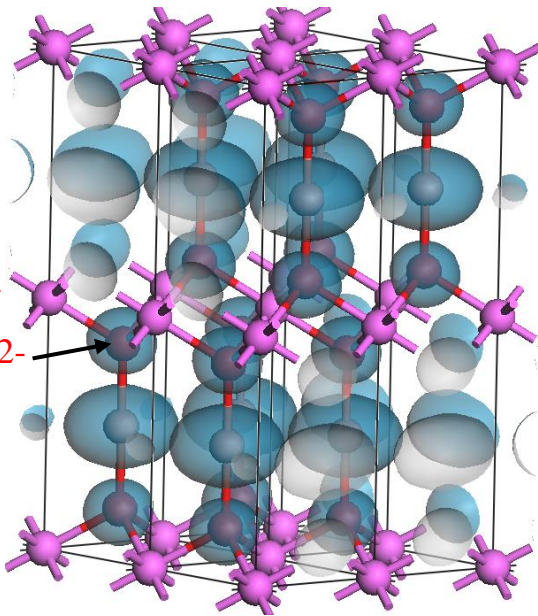
層状構造

CuAlO₂ (デラフォサイト型), SrCu₂O₂

$\sigma=0.1\text{S/cm}$

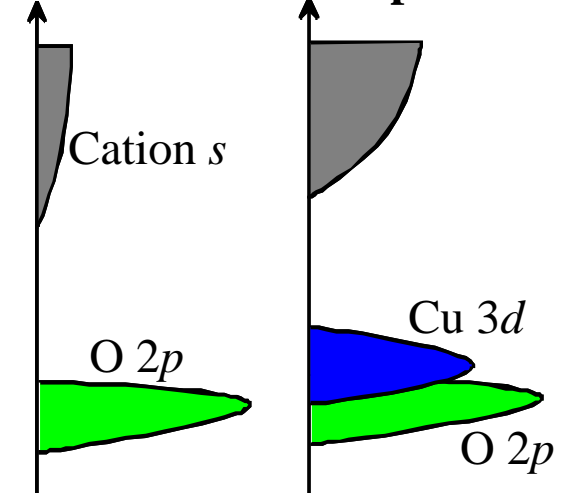
HOMO

LUMO



n型TOS

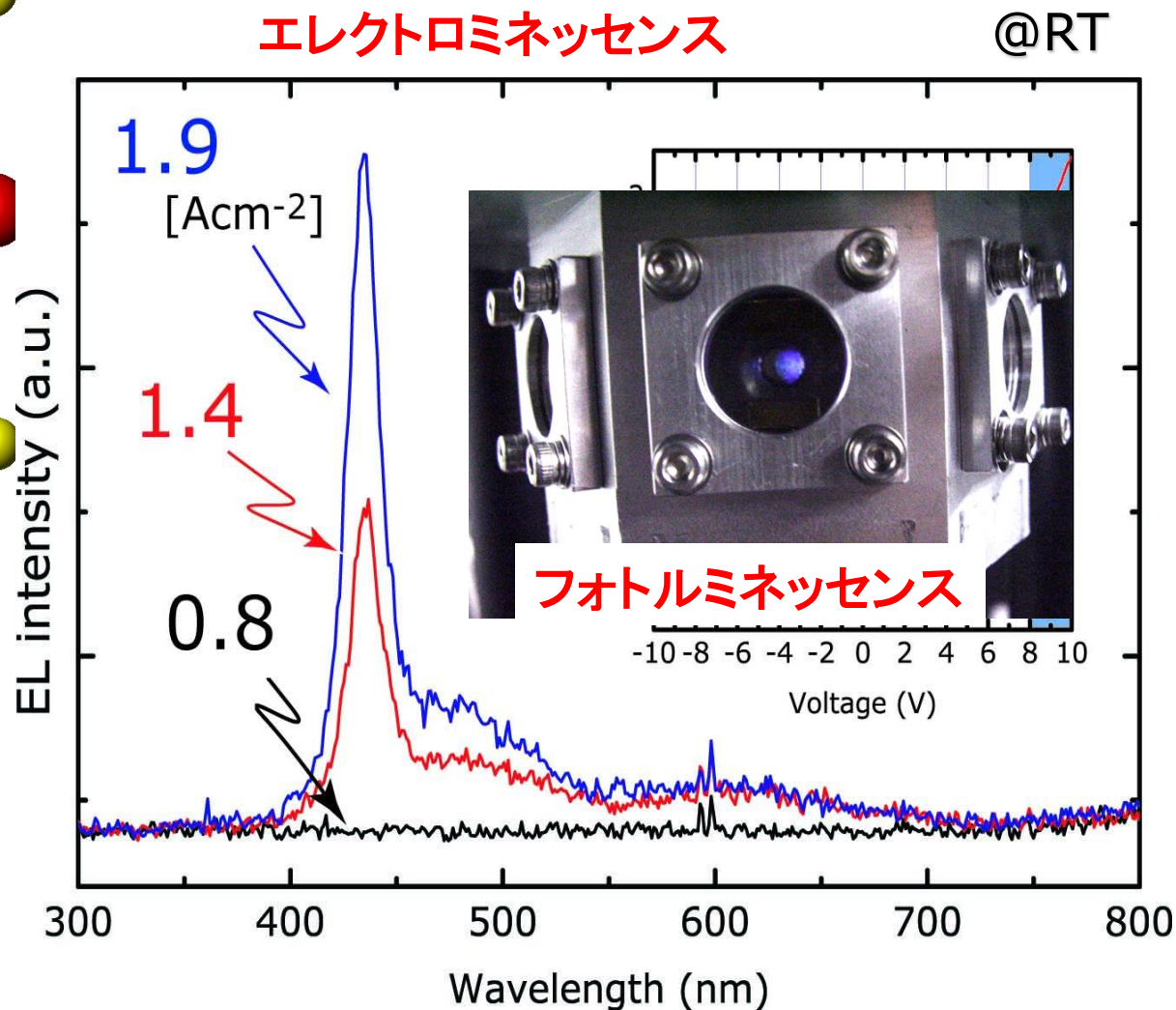
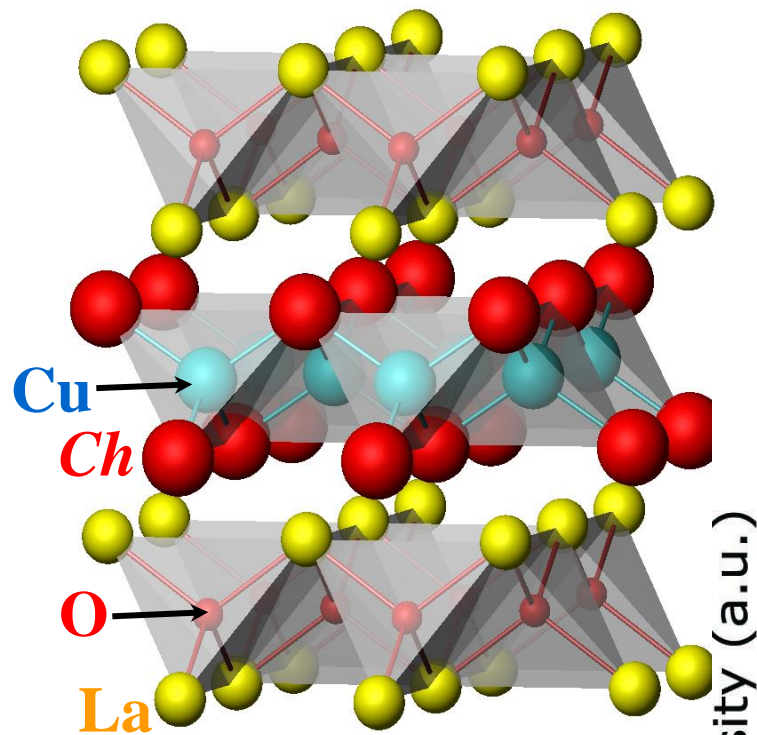
Cu⁺基p型TOS



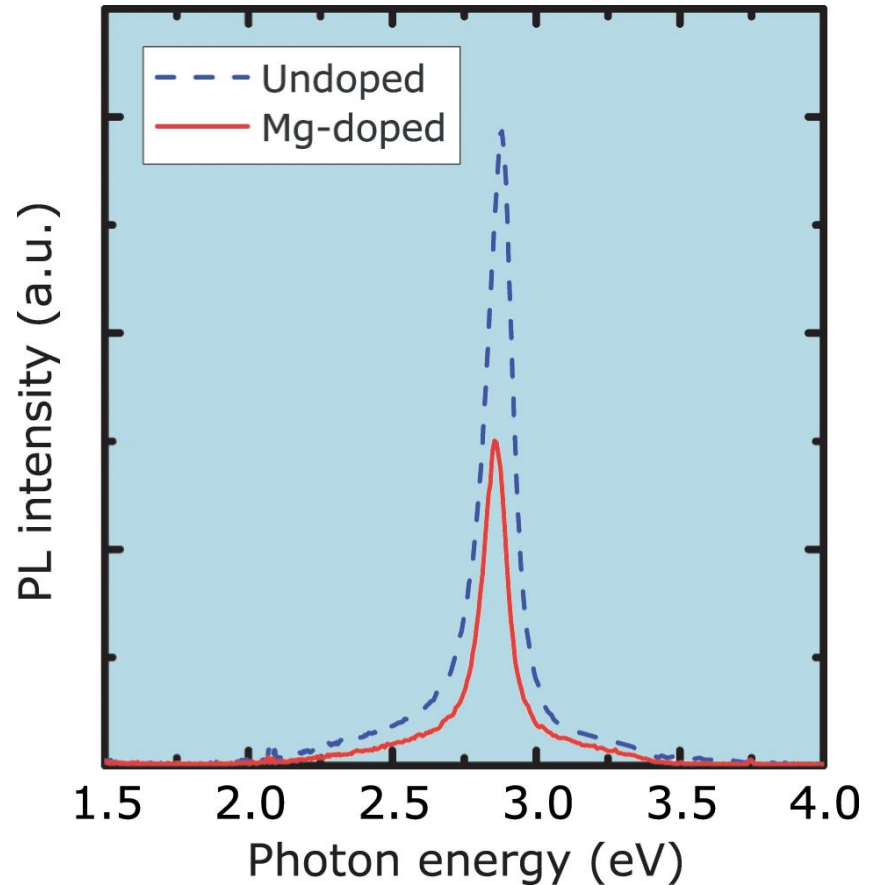
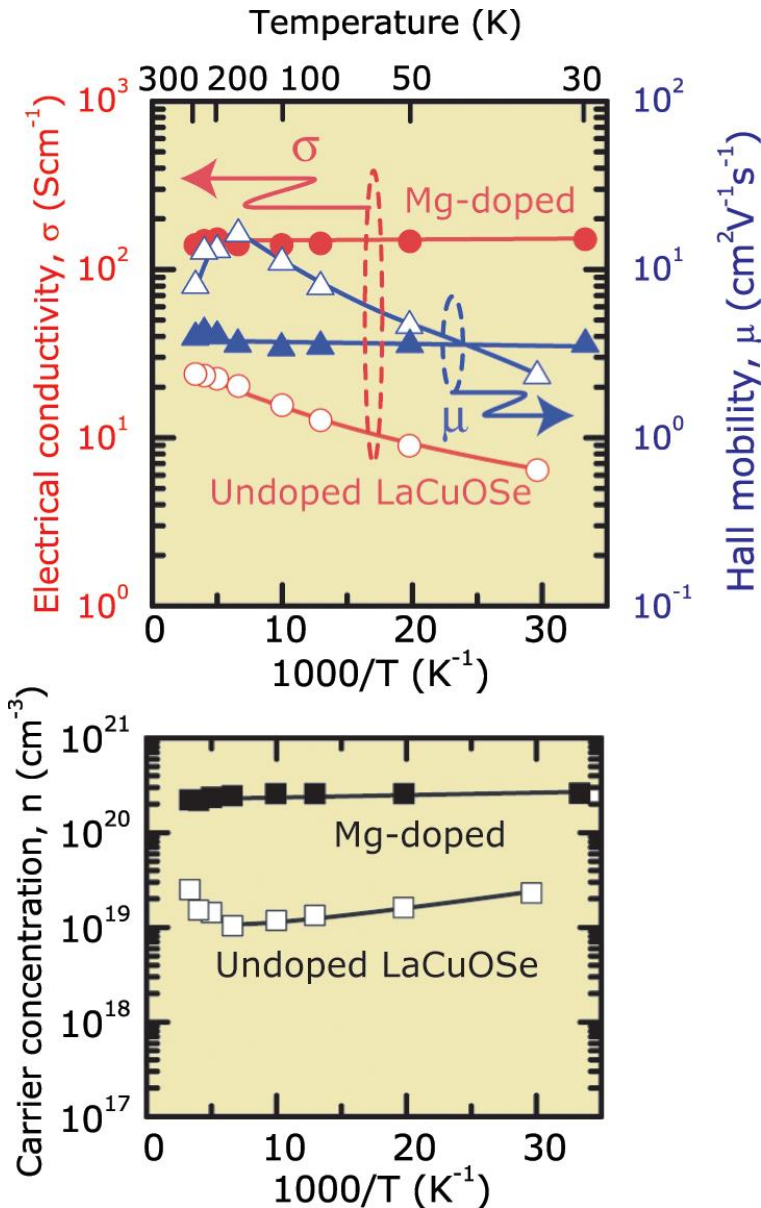
H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature **389**, 939 (1997)

H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawzoe, H. Hosono, N. Hamada, JAP **88**, 4159 (2000)

新しいp型半導体が青く光る: LaCuO(S,Se)



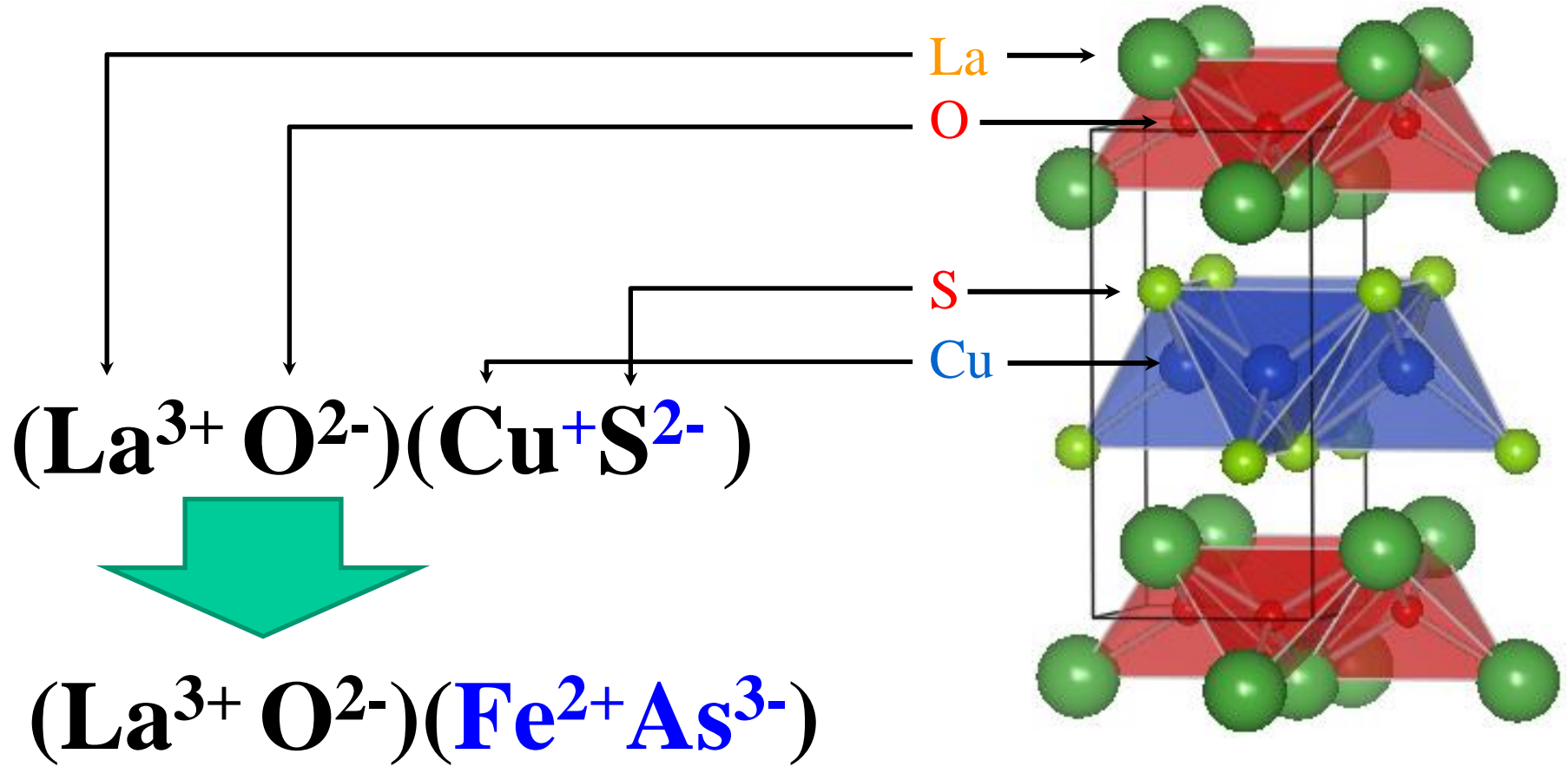
LaCuOSe, LaCuOSe:Mgの伝導・発光特性



高正孔濃度試料中でも
大きい移動度、強い発光

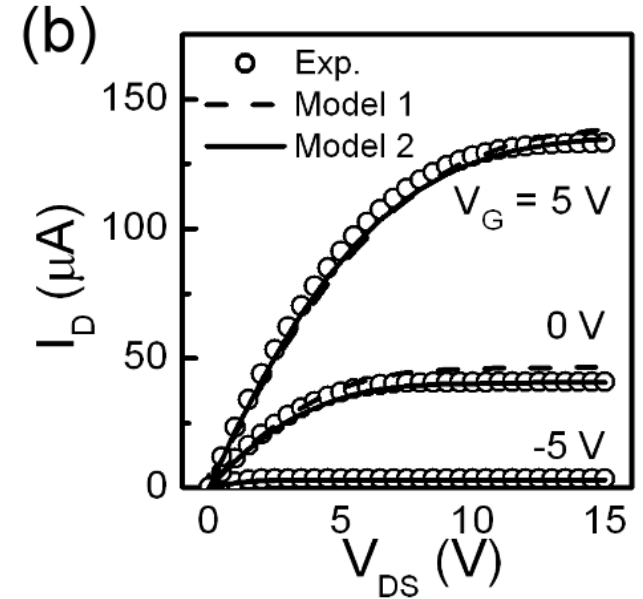
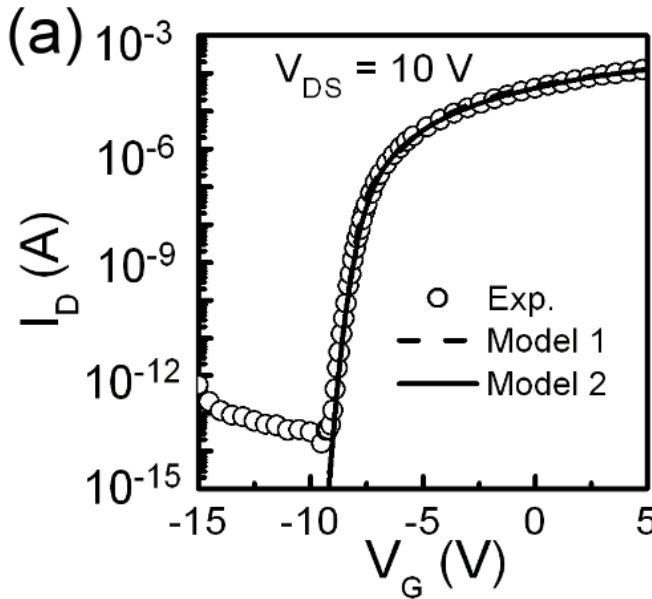
同じ結晶構造でイオンを置き換えてみる

同じ価数、大きさのイオンは交換しやすい

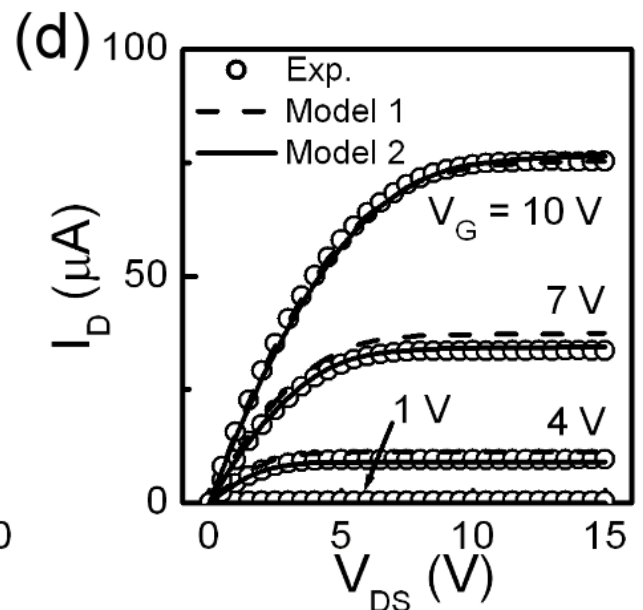
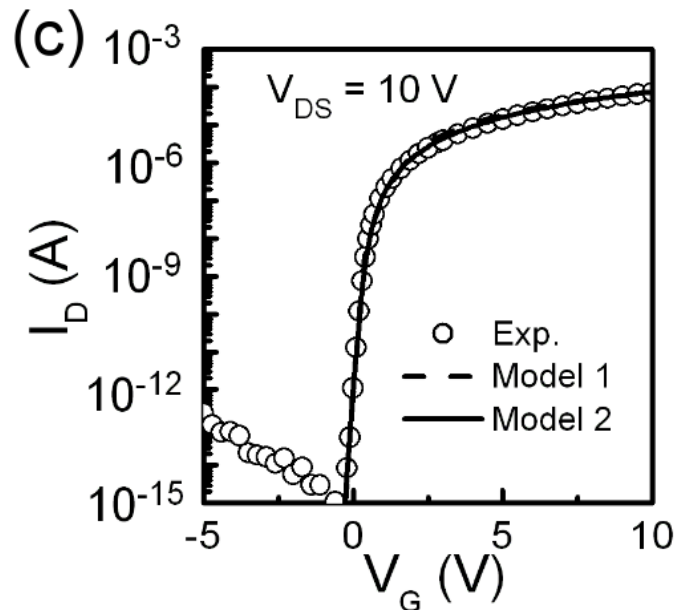


原理から考えよう: デバイスシミュレーション

Depletion型



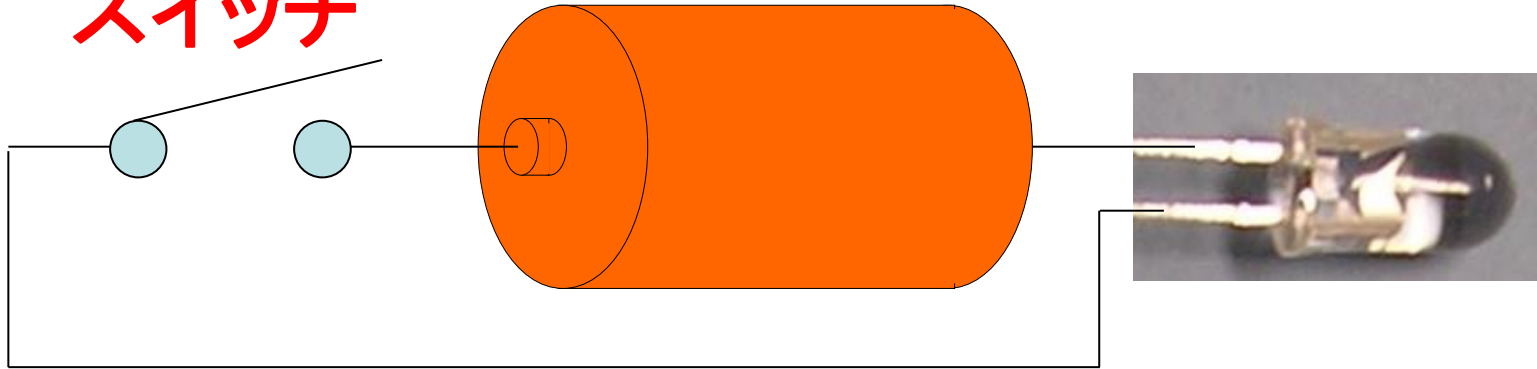
Enhancement型



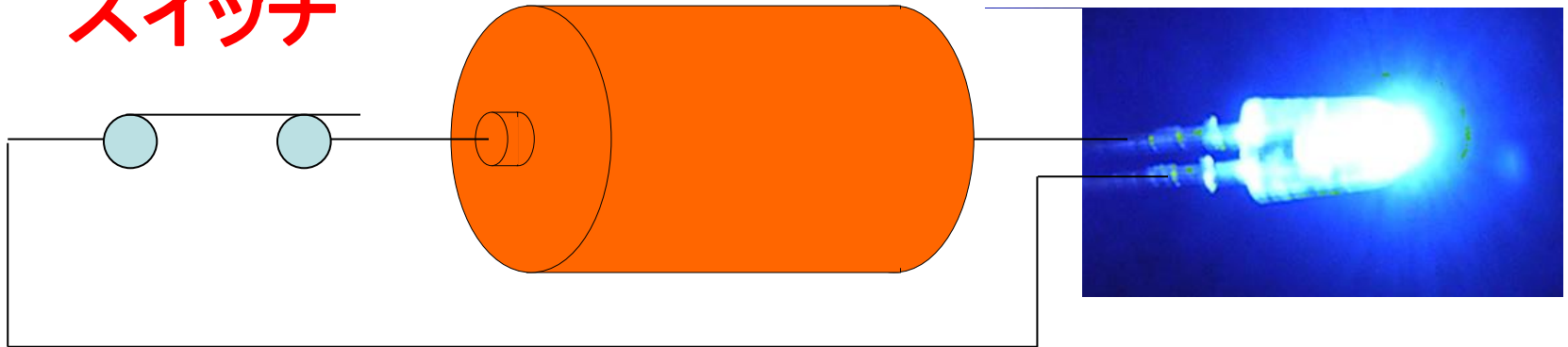
トランジスタ

電気でオン・オフを切り替えるスイッチ

スイッチ

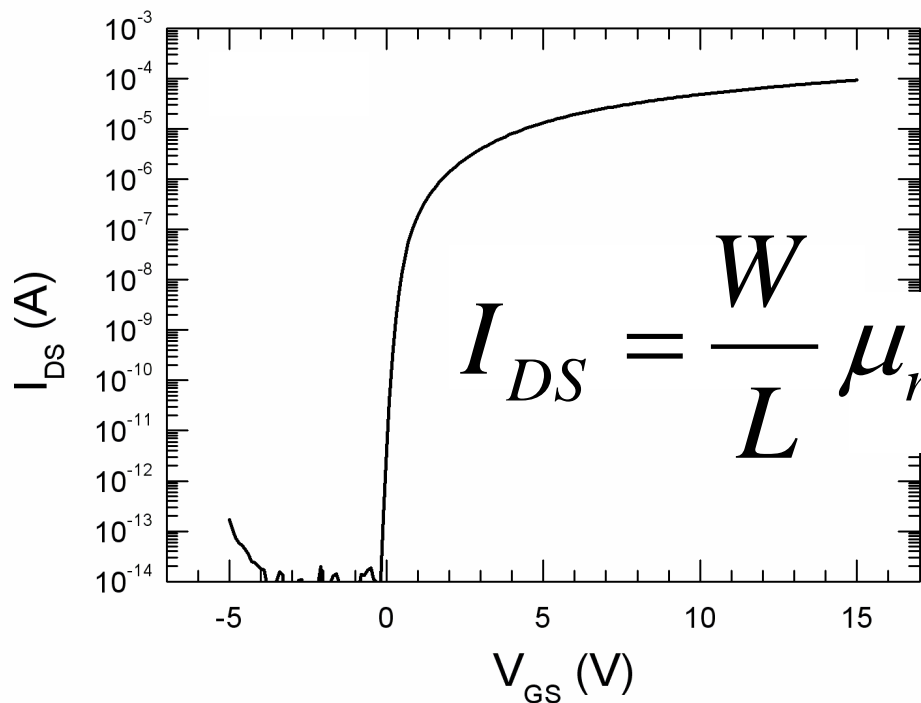
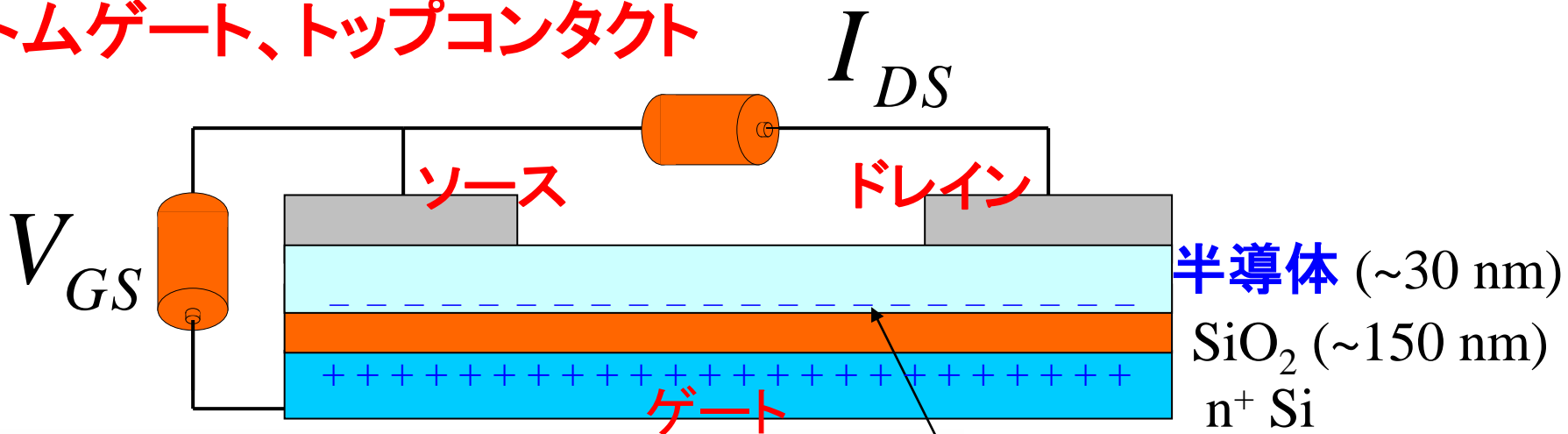


スイッチ



TFTの構造と動作原理

ボトムゲート、トップコンタクト



$$Q_{ind} \approx C_g (V_{GS} - V_{th})$$

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{mobile} C_g (V_{GS} - V_{th}) V_{DS}$$

理想的な場合

有機ELディスプレイ

サムスン

Galaxy S III GALAXY Note Edge



Nexus 6

Everdisplay

GreenOrange (青橙)
VOGA V1



LG G Watch R
プラスチックOLED



AUO

ASUS ZenWatch?



各種ディスプレイの特性

	CRT	LCD WOLED	OLED (RGB)	QLED	Mirasol	Pixtronix	電子 ペーパー
大きさ	50型まで	G10	G6	LCDと同じ?	5.7型	7型	7型 大型実証
厚さ、 重さ	×	○	◎	○	○	○	◎
消費電力	△	○ ◎ (反射型)	?	○(LCDより良い)	◎ (反射型)	○ (LCDより良い)	◎ (反射型)
色域	◎		◎	◎		◎	×
動作速度	◎	△	◎	△	◎	◎	×
製造コスト	◎	◎	×	◎	?	?	◎

TFTの比較

Taken from J.K. Jeong, Samsung SDI/Inha Univ, M.C. Sung, LG Electr.
2nd Oxide TFT Workshop (2007), IMID2009

	a-Si:H TFT	Poly-Si TFT	Amorphous Oxide TFT
Generation	>10G	6.5G(LTPS)/8G(HTPS)?	8.5G
Channel	a-Si:H	ELA LTPS/SPC HTPS	a-InGaZnO ₄
TFT Mask Steps	4 – 5 / 6 – 7	5 – 9	4 – 6
Mobility (cm²/Vs)	< 1	30 – 100 (or larger)	1 – 30 (100?)
TFT uniformity	Good	Poor/better	Good
Pixel TFT	NMOS	PMOS, CMOS	NMOS (CMOS?)
Pixel circuit (OLED)	Simple / Complex (1T+1C / 4T+2C)	Complex (ex. 5T+2C)	Simple (2T+1C) 実用化は数 Tr
Cost / Yield	Low / High	High / Low	Low / High
TFT reliability	Poor	Good	Good
V_{th} shift	>30 V	< 0.5 V	< 1 V
Light stability	Bad	Good	Better than a-Si
Circuit integration	No	Yes	Yes
Process T	150 – 350°C	250 – 550°C	RT – 400(600)°C
Display Mode	LCD, OLED(?)	LCD, OLED (small size)	LCD, OLED, E-paper
Substrate	Glass, metal, (plastic)	Glass, metal, (plastic)	Glass, metal, plastic

先端ディスプレイの トランジスタに必要な特性

- 多くの電流を流せる:
 - 有機ELなら数 μA (移動度 $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上)
- 2m以上のガラス基板上に作れる
 - 温度は 300°C 以下
- 同じ特性のデバイスを作れる
- 長い間使っても特性が変わらない
 - 電圧変化で $\ll 1 \text{ V}$ 、実際は $< 0.1 \text{ V}$

できれば

- 曲げても壊れない
- プラスチック上に作れる

トランジスタに要求される特性

松枝博士 (AUO) 資料より

1. 電子ペーパー

低温、低コスト作製

性能は重要ではない

リーク電流も重要ではない: E-Ink自身がメモリー機能を持つ

2. 液晶ディスプレイ

適度に低い作製温度 ($\sim 300^{\circ}\text{C}$), 低コスト

性能は重要ではない

アモルファスシリコン、有機トランジスタも使える
リーク電流は低い方がいい

3'. 巨大／高速 ($\geq 480\text{ Hz}$) / 非メガネ 3D LCD

高い性能が必要

3. 有機ELディスプレイ

高い性能、非常に高い安定性が必要

4. フレキシブルディスプレイ

低温 ($\ll 200^{\circ}\text{C}$) で作製, 曲げても動作する

電子構造の重要性

酸化物：多様な**元素**、**結晶構造**

多様な機能：**化学**、**電子**、**光**、**磁気**

- ・**化学反応** : 電子の**授受**
 - ・**電子機能** : 電子の**移動**、**分布**の変化
 - ・**光機能**(吸収・発光) : 電子の準位間**遷移**
 - ・**磁気機能** : **スピン**配列
-
- ・**材料の機能** : **電子構造**と密接に関係している
 - ・**電子構造** : **結晶構造**・**組成**によって決まる

材料研究と計算材料科学

・材料開発と計算

- ・機能の起源を知る
- ・理解の役にたてる
- ・安定な構造かどうかを確認する
- ・仮想的な構造の物性を確認する
- ・理想的な構造の物性を知る

・アモルファス酸化物の構造と欠陥

・イオン性物質中のナノ空間が持つ電子構造と機能

・ルーチンで解決できない問題

- ・不整合相、固溶系、臨界現象
- ・電子相関、バンドギャップ、ギャップ内準位
- ・界面の構造

透明で電子活性な材料をつくるには？

~~教科書の絶縁体の定義~~

~~バンドギャップが大きい物質の電気伝導度は小さい~~

電子伝導性

キャリア濃度と移動度

(ドーピングのしやすさと有効質量、散乱時間)

なぜバンドギャップが大きいと高い電子伝導が得られにくいのか？

キャリアが不安定になる

(格子緩和、欠陥生成などにより動けなくなる)

電子構造をうまく設計すれば、

大きいバンドギャップと

高効率キャリアドーピング

が両立する

IV族、化合物半導体の電子構造

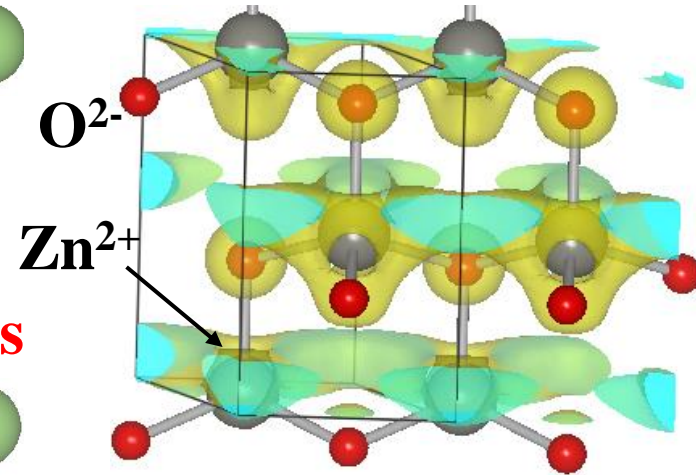
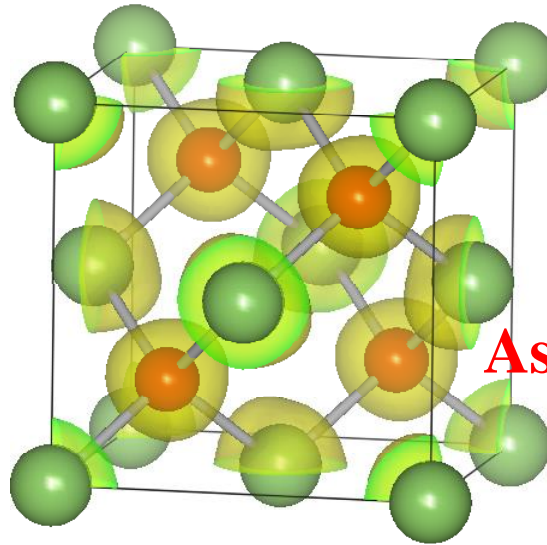
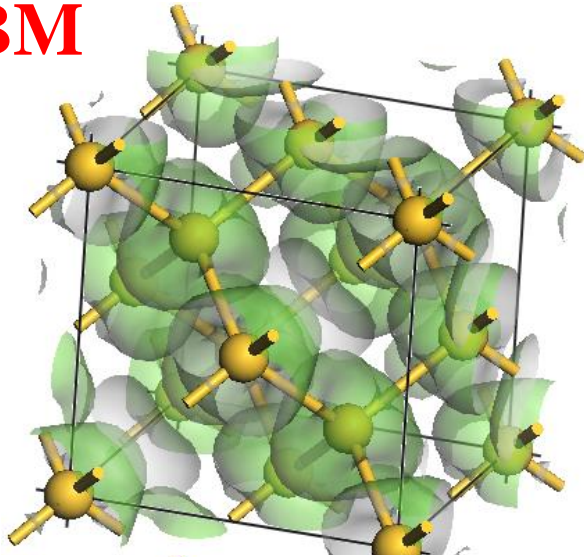
VASP
DFT
PBE96

Si

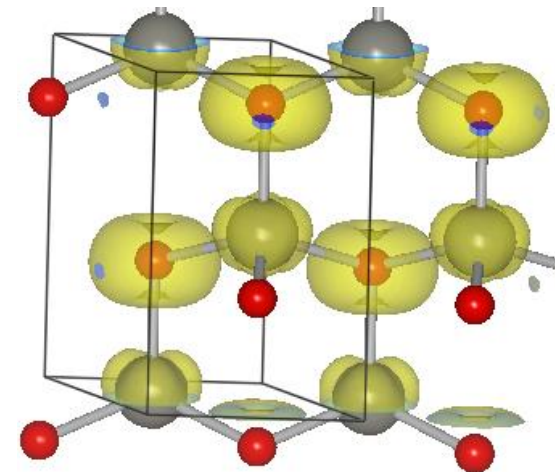
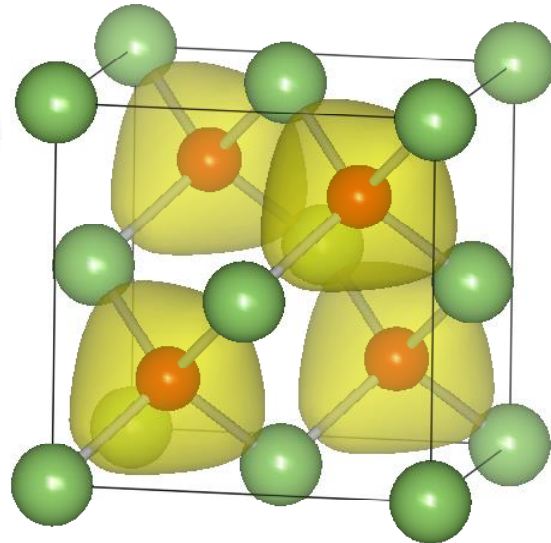
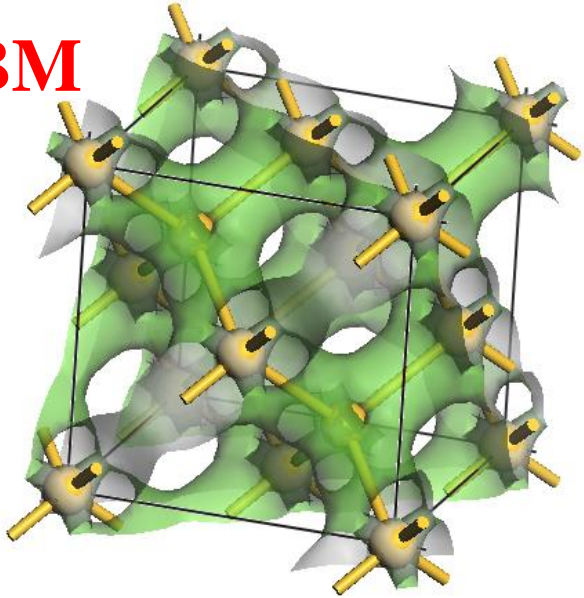
GaAs

ZnO

CBM



VBM



AOSとして報告されている組成

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	** 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109									

In – Zn – Sn – Ga – O

酸化物透明導電体として報告されている元素:

In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3

MgIn_2O_4 etc. (TiO_2)

最近: 安定性も考慮し、a-In-Ga-Zn-Oに収束しつつある
Al-Sn-Zn-O (ETRI) etc.など新材料の研究も進んでいる

透明導電性酸化物 (TCO) の主構成元素

電子は陽イオンの上を動く: 酸化物導電体はほとんどn型

良いTCO元素: 重金属イオン ($n \geq 4$)

In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , CdO , MgIn_2O_4 etc. (TiO_2)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	** 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109									

波動関数の大きさ
LUMO orbital radius
(STO)

	I Ib	III b	IV b
3		Al^{3+} 113 pm	Si^{4+} 92 pm
4	Zn^{2+} 154 pm	Ga^{3+} 127 pm	Ge^{4+} 108 pm
5	Cd^{2+} 180 pm	In^{3+} 149 pm	Sn^{4+} 126 pm

一般的なバンドギャップ制御の法則

- **金属イオン: 伝導帯 (CBM) を形成**
 - 周期表で左側へ: CBMが深くなり、 E_g 小
 - 周期表で下側へ: CBMが深くなり、 E_g 小
 - CBMが拡がり、高移動度n型酸化物
- **陰イオン: 価電子帯 (VBM) を形成**
 - 周期表で左側へ: VBMが浅くなり、 E_g 小
 - 周期表で下側へ: VBMが拡がり、高移動度p型酸化物
- **VBMに金属イオンの軌道をいれる**
 - d^{10} 遷移金属: Cu^+ 、 Ag^+
 - s^2 重金属 : Sn^{2+} (Pb^{2+} 、 Bi^{2+} は $6s^2$ のため軌道が深い)

(酸化物の) バンドギャップの決定要因

	VBM	CBM	E_g	例
格子定数 ↑				MgO > CaO > SrO > BaO
Madelung ↓	↑	↓	↓	MgO < Al ₂ O ₃ < SiO ₂ CaO < CaF ₂
バンド幅 ↓	↓	↓	↑	CuAlO ₂ > Cu ₂ O
O-O混成 ↓	↓	→	↑	
M-O混成 ↑	↓	↑	↑	SiO ₂
非結合化	↑	↓	↓	BaSnO ₃ < SrSnO ₃
3d/4d ↑	↑	→	↓	ZnO < (SnO ₂ , Ga ₂ O ₃)
カチオン 周期 ↓	→	↓	↓	MgO > CaO > BaO Al ₂ O ₃ > Ga ₂ O ₃ > In ₂ O ₃
カチオン 族 →	→	↓	↓	(MgO < Al ₂ O ₃ < SiO ₂)
アニオン 周期 ↓	↑	→	↓	酸化物 > カルコゲナイド 窒化物 > ニクタイト
アニオン 族 →	↓	→	↑	フッ化物 > 酸化物 > 窒化物
アモルファス化	↑	(→)	↓	a-InGaZnO ₄ < c-InGaZnO ₄

法則から得られる結論？

- Zn^{2+} は $4s^0$ 、 In^{3+} 、 Sn^{4+} は $5s^0$
ZnOは In_2O_3 より悪い酸化物半導体？
- $\text{Zn} \Rightarrow \text{Ga} \Rightarrow \text{Ge}$ の順でCBMは浅くなる？
- $\text{Ge} \Rightarrow \text{Si} \Rightarrow \text{Al}$ の順でCBMは浅くなる
Ge, Si, Al基半導体は作れない？
- アルカリ土類金属イオンのCBMは浅い？

2017/10/10 先進材料概論 レポート課題

A4一枚程度で以下の1～3について述べよ

- ・ 内容の正確さ、現実性などは問わない
- ・ 奇抜なアイデアは高く評価する

1. 「こんなものがあったら便利・うれしい・おもしろい」と思うものを一つ挙げよ
2. それを実現するために必要な材料の特性について述べよ
3. その材料を実現するために、
どのような研究・実験・工夫をしないといけないと思うか

提出方法

方法: MS-WordあるいはPDFファイルにして、
メールで kamiya.t.aa@m.titech.ac.jp に送る

期限: 2017/10/16 (月)

酸化物（セラミックス）の特徴は？

1. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

2. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

3. 構造材料としてしか使えない

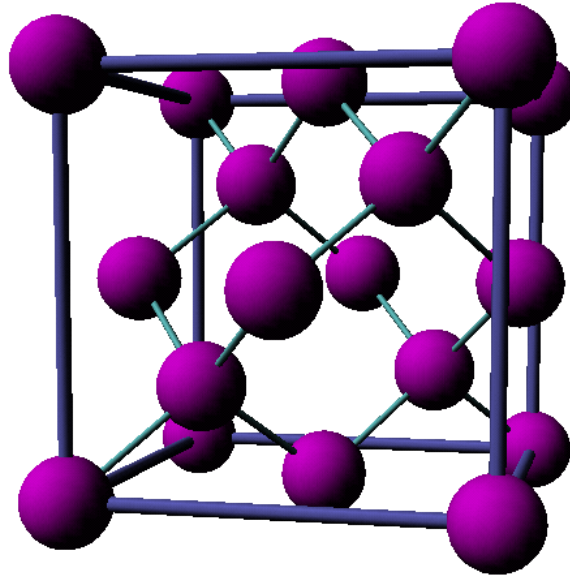
使い方によってはSiよりも優れた
半導体デバイスを作れる

4. 自然ナノ構造をもつ結晶がたくさん ナノ構造を利用した新機能開発

半導体の結晶構造

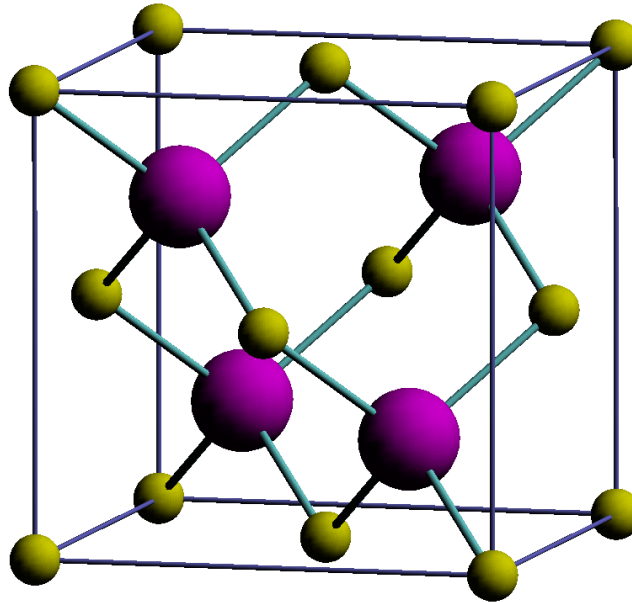
ダイヤモンド構造

シリコン
ダイヤモンド
ゲルマニウム



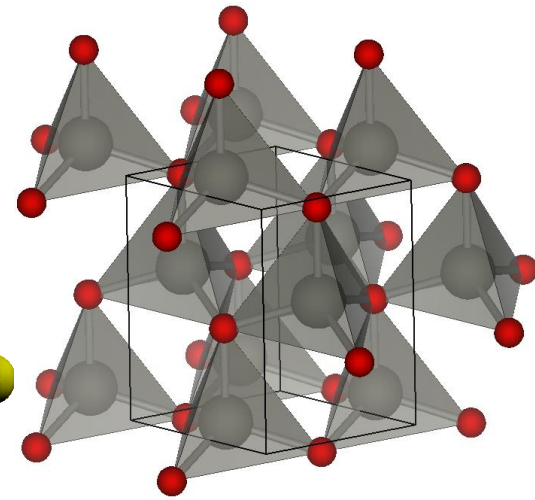
閃亜鉛鉱構造

ガリウム砒素
窒化ガリウム
りん化インジウム
硫化亜鉛



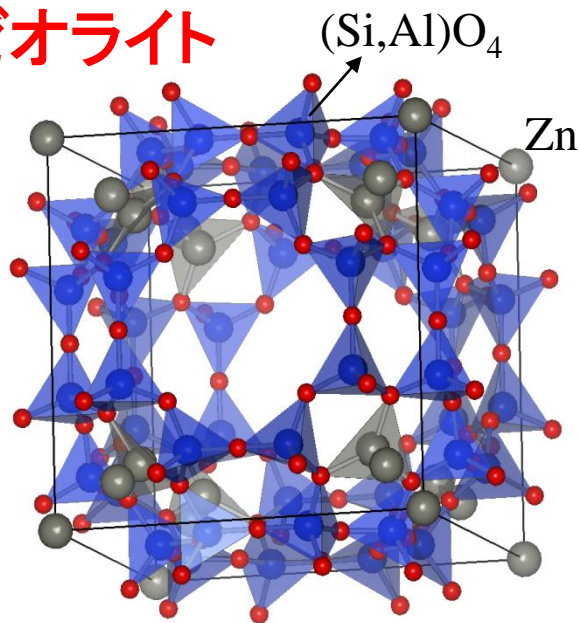
ウルツ鉱構造

酸化亜鉛

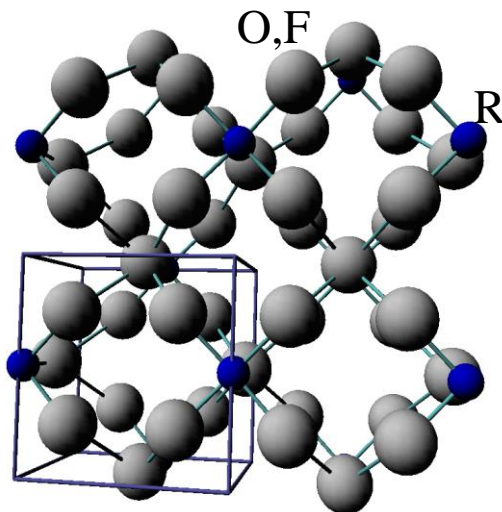


酸化物結晶中の自然ナノ構造

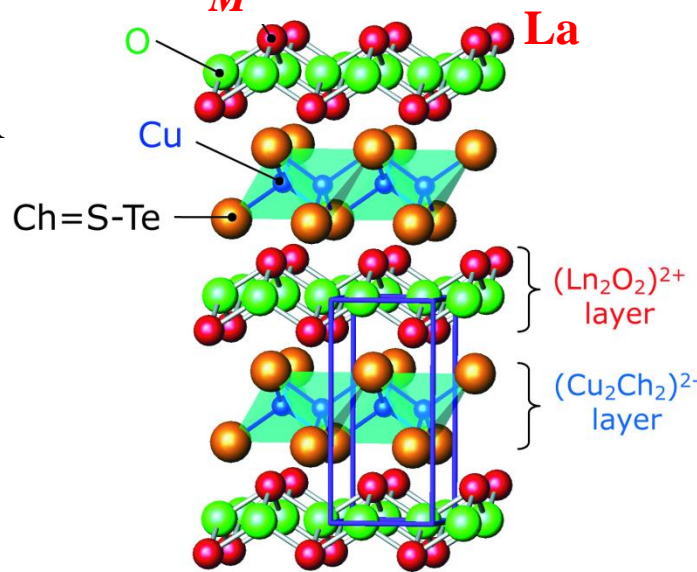
ゼオライト



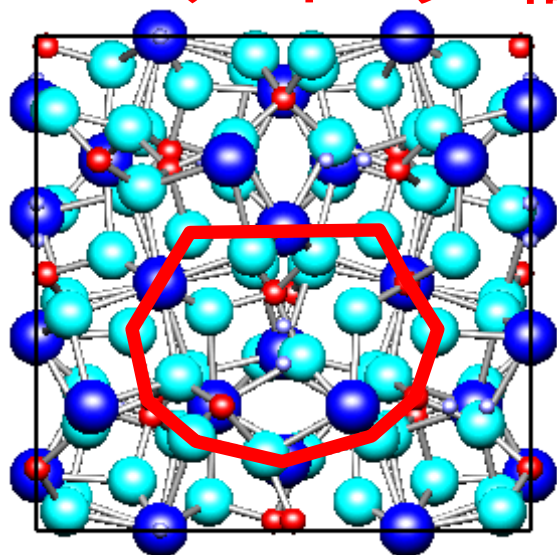
WO_3



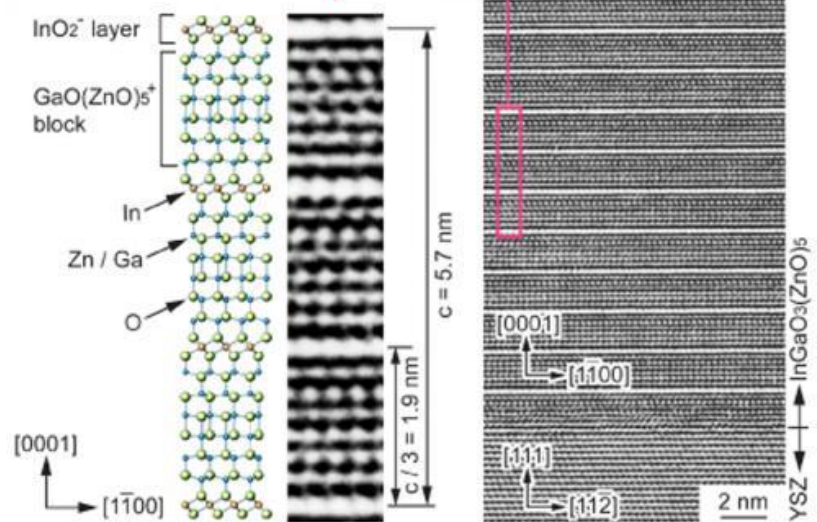
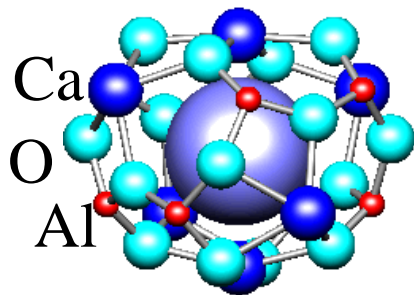
LnT_MAX



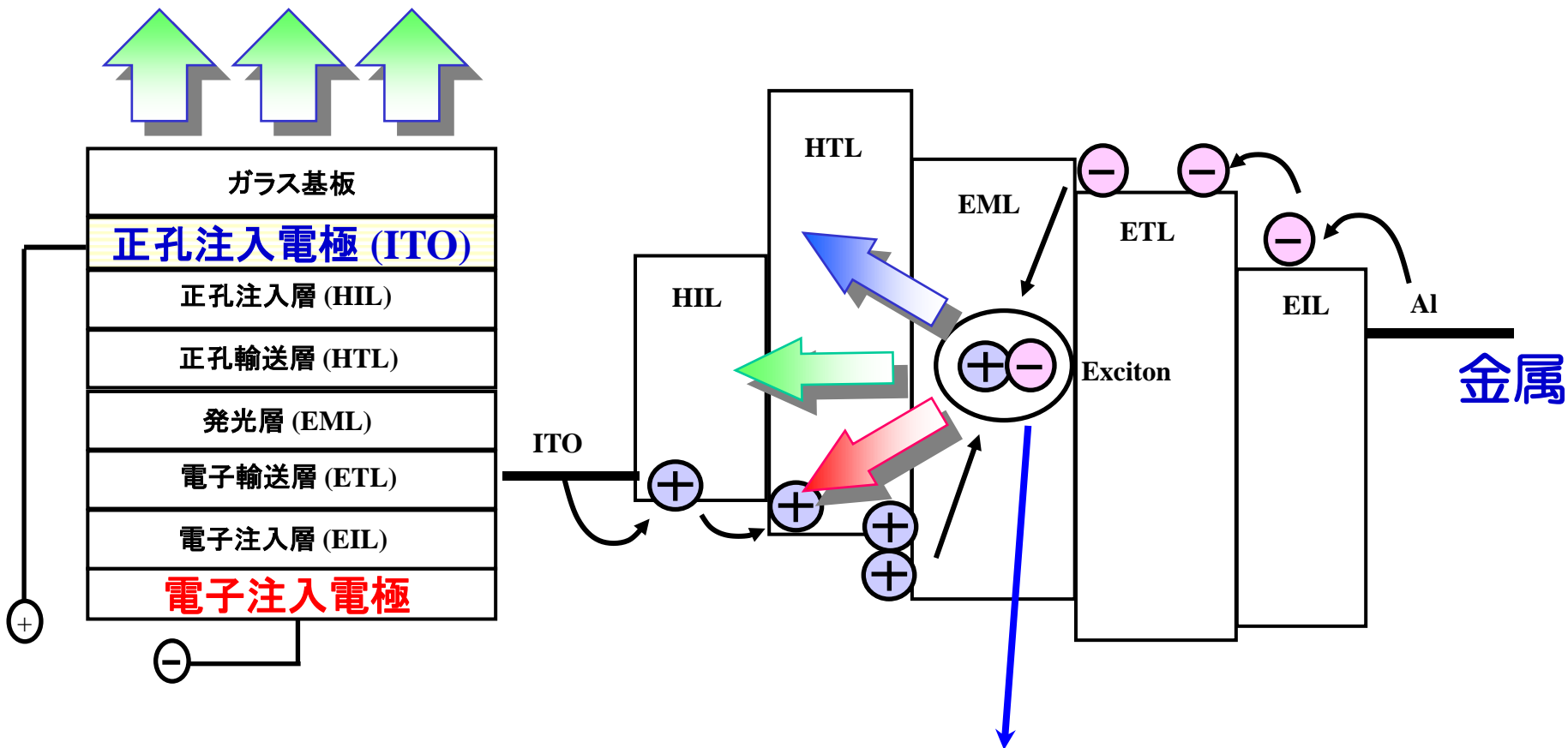
ナノポーラス結晶 C12A7



$\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$



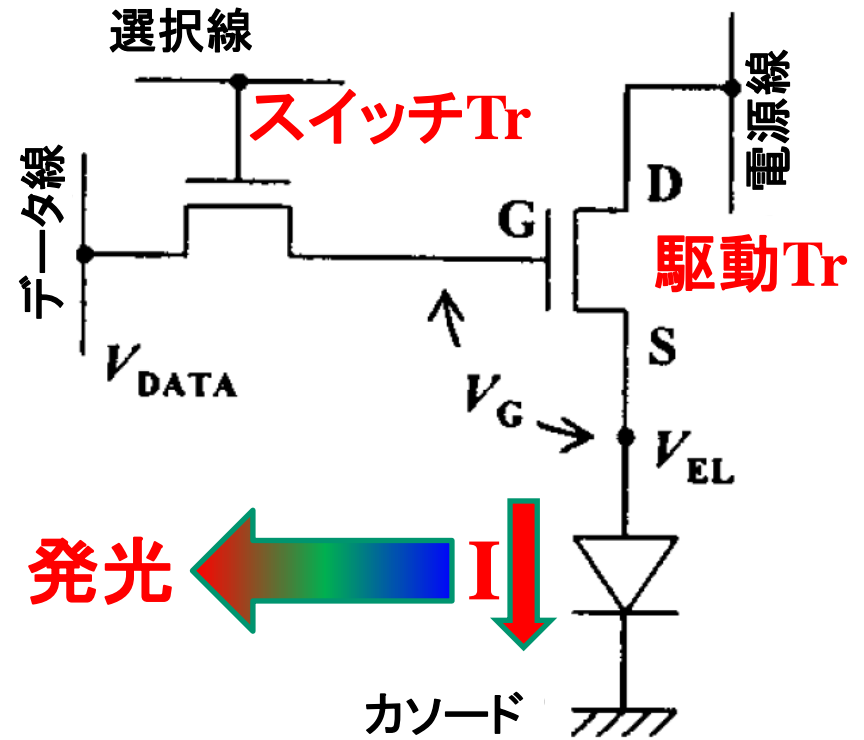
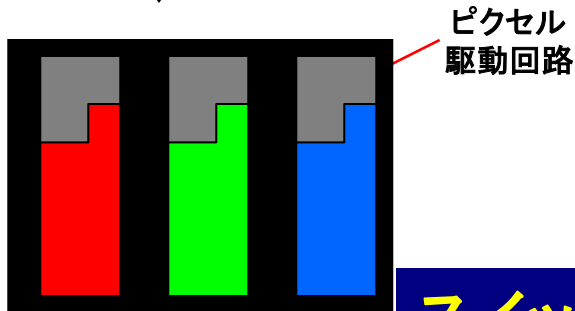
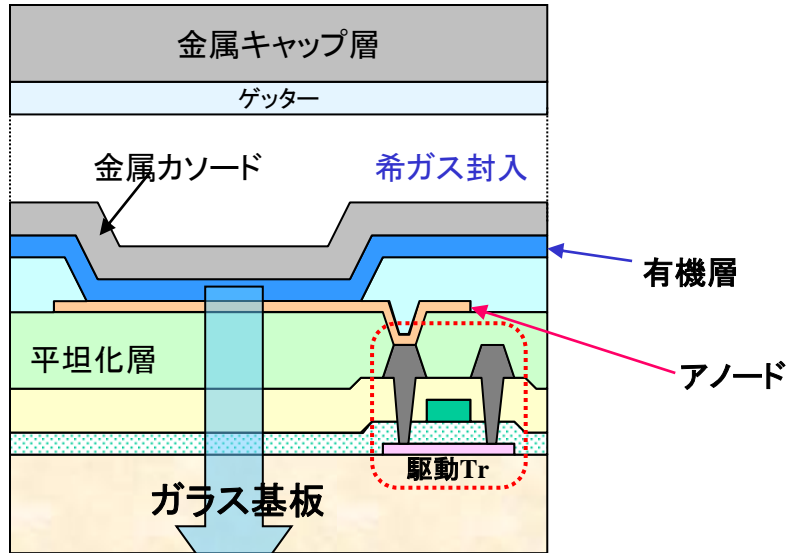
有機ELの構造と動作原理



電子と正孔をぶつけると光が出る

OLEDの駆動回路

2Tr駆動回路



スイッチングTr: 駆動Trへの電圧を変えるだけ
駆動Tr: 発光に必要な電流を供給
高い電流駆動能、TFT移動度 ($> 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)

有機ELの問題

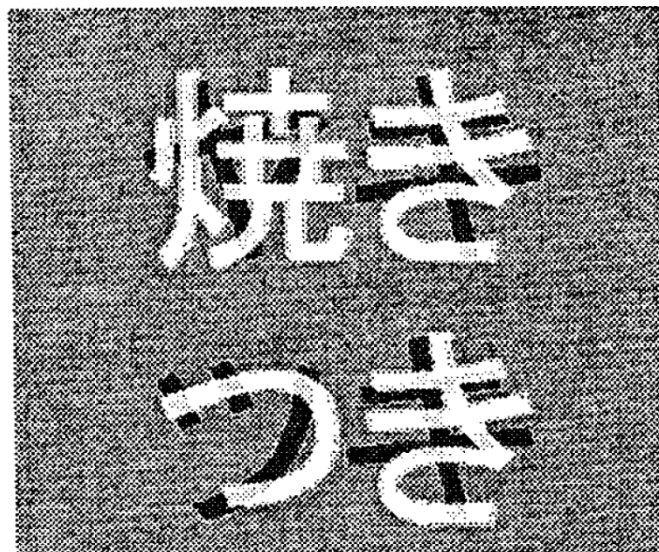
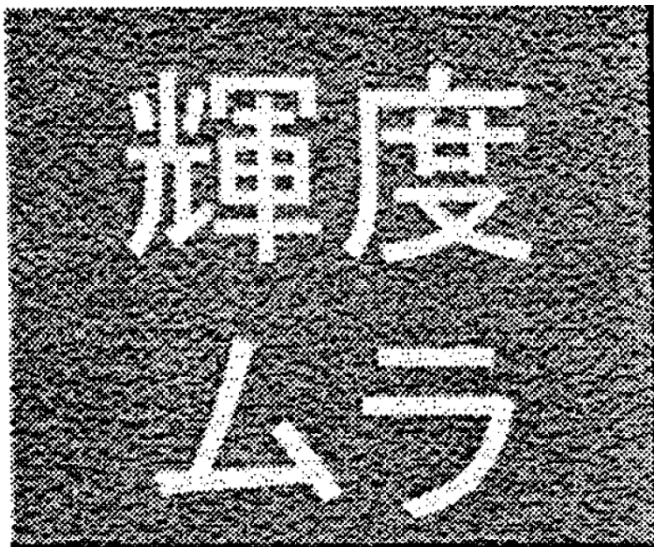
Jae Kyeong Jeong et al., Inha Univ, IMID2009, 50-3

発光強度

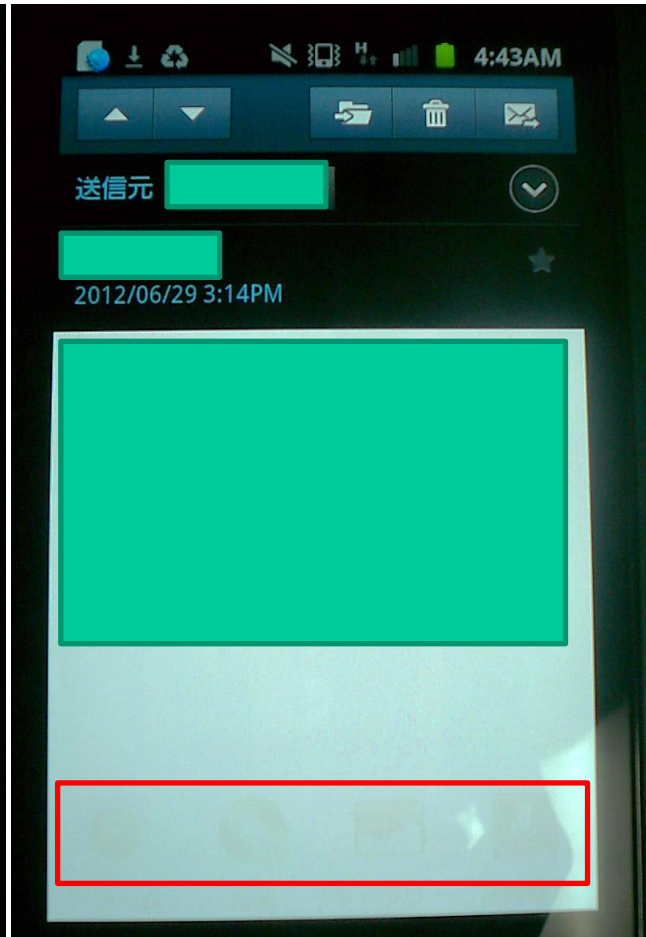
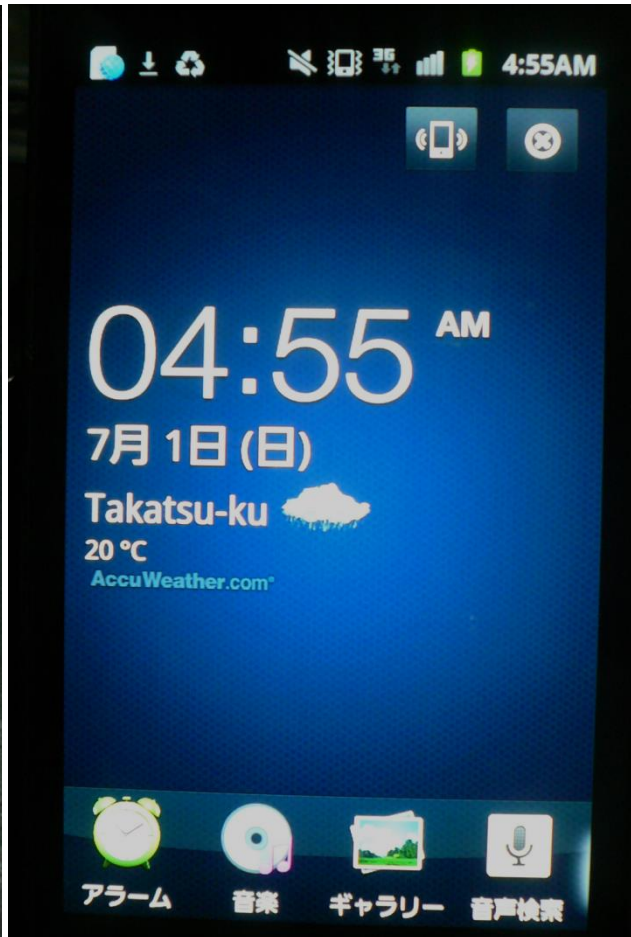
実効電圧の自乗 $(V - V_{th})^2$ に比例

閾値電圧 V_{th} が $0.1 V$ ばらつくとも

発光強度が 16% 変わる



OLEDの焼き付き



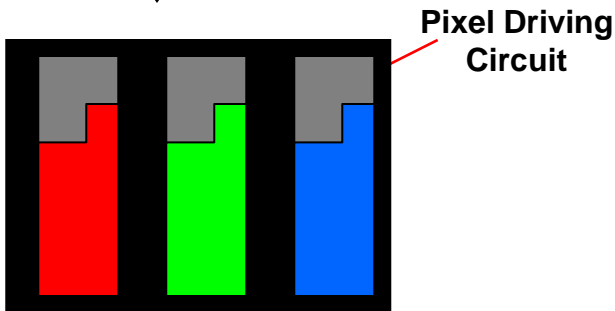
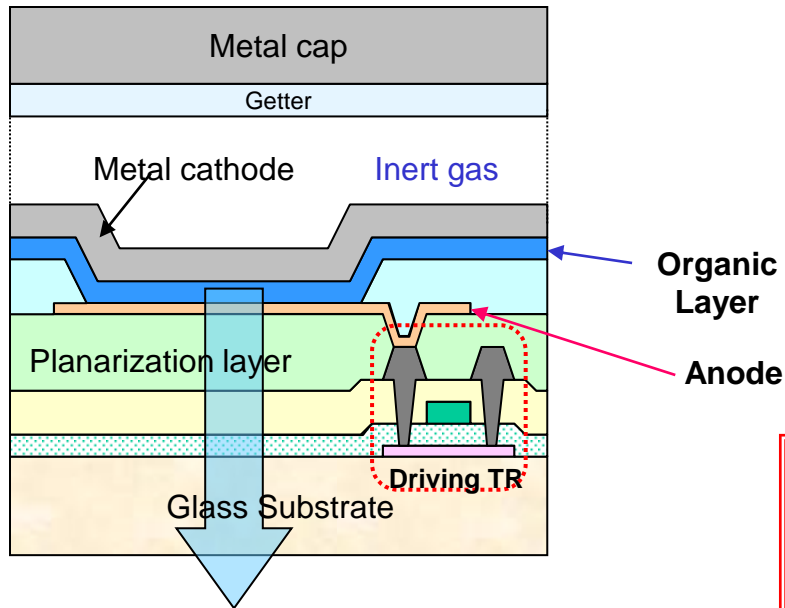
画質
コスト
解像度

○
×
×

消費電力
重量・厚さ
耐衝撃

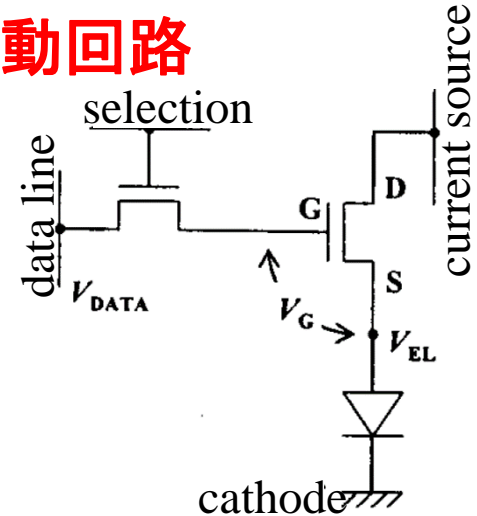
?
- (<< ガラス・バッテリー)
- (耐摩耗損傷?)

OLEDピクセルの補償回路

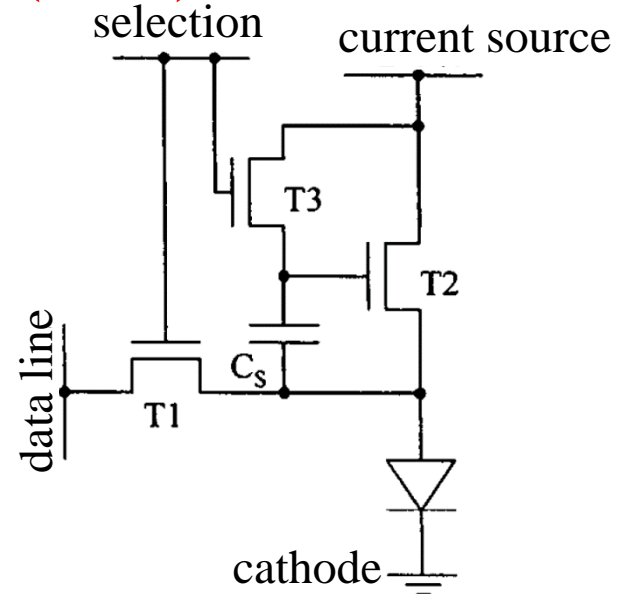


開口率 $\ll 30\%$

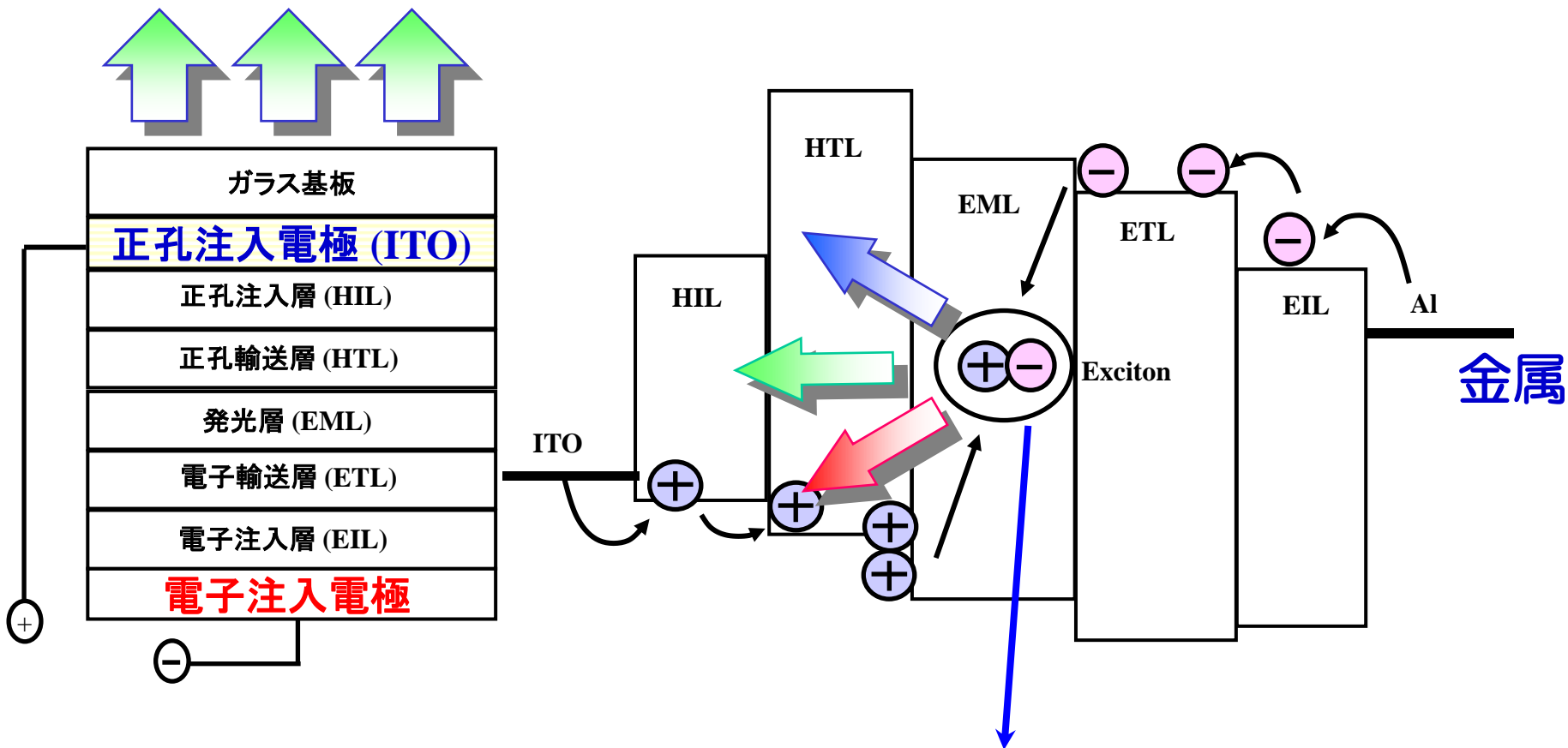
2Tr駆動回路



補償回路($\geq 3Tr$)

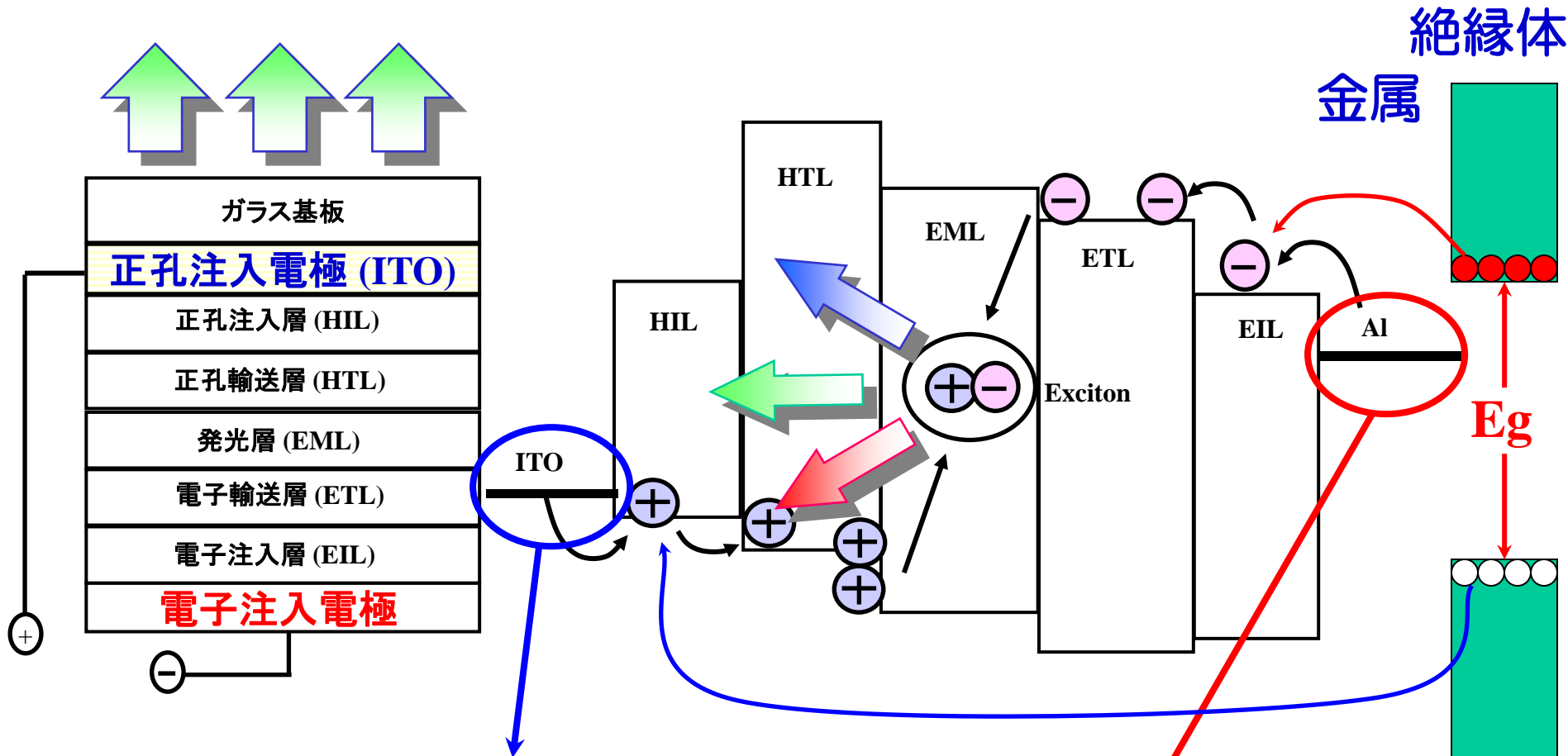


有機ELの構造と動作原理



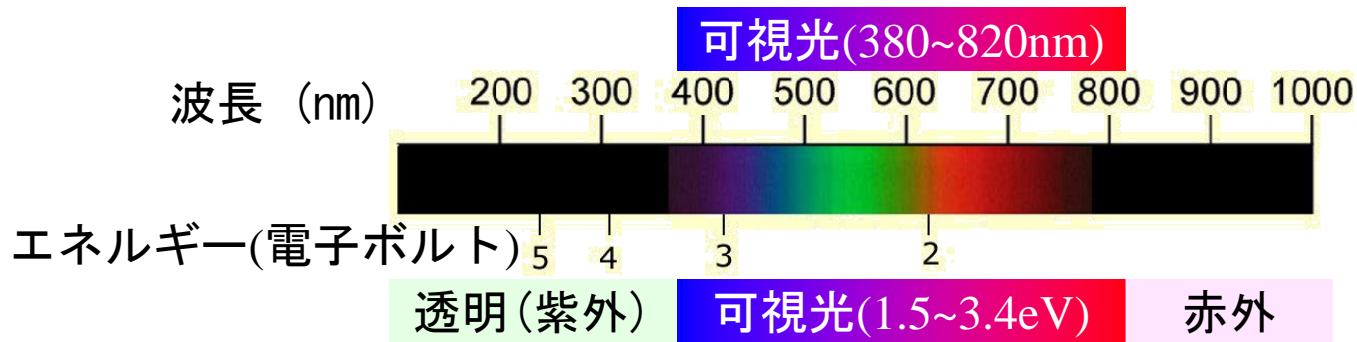
電子と正孔をぶつけると光が出る

有機ELに必要とされる材料は？



正孔のエネルギーが低い：正孔が不安定
電子のエネルギーが高い：電子が不安定

透明な半導体は難しい



透明: **バンドギャップ**が 3電子ボルト以上

	バンドギャップ	電子の数
シリコン:	1.1	10^{10}

不透明だから半導体になる

ZnO:	3.4	10^{-6}
------	-----	-----------

酸化物なんて
半導体になるはずがない！！

12CaO·7Al₂O₃ (C12A7)の結晶構造

電気絶縁体 ($E_g > 7 \text{ eV}$)

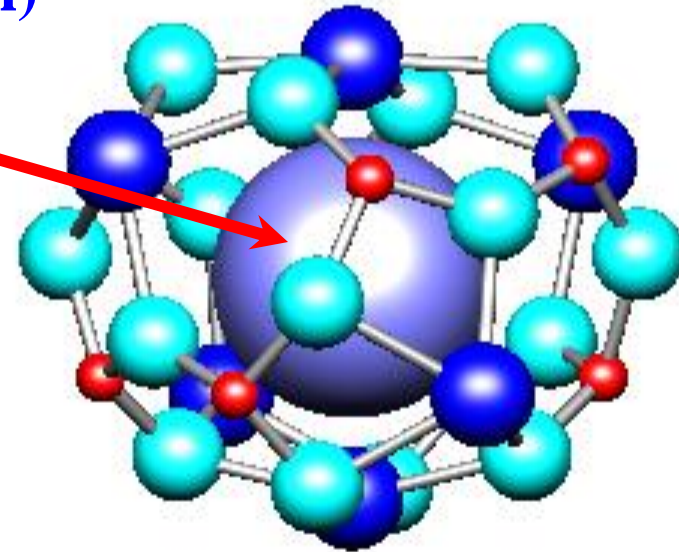
$$\sigma < 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$$

何の特別な機能は無い!

アルミナセメントの構成原料

正に帯電したケージ(籠) (~0.4 nm)

自由酸素イオン(O²⁻)



自由O²⁻イオンを置き換える



O⁻, H⁻, e⁻, etc.

新しい機能

C12A7:O⁻

C12A7:H⁻

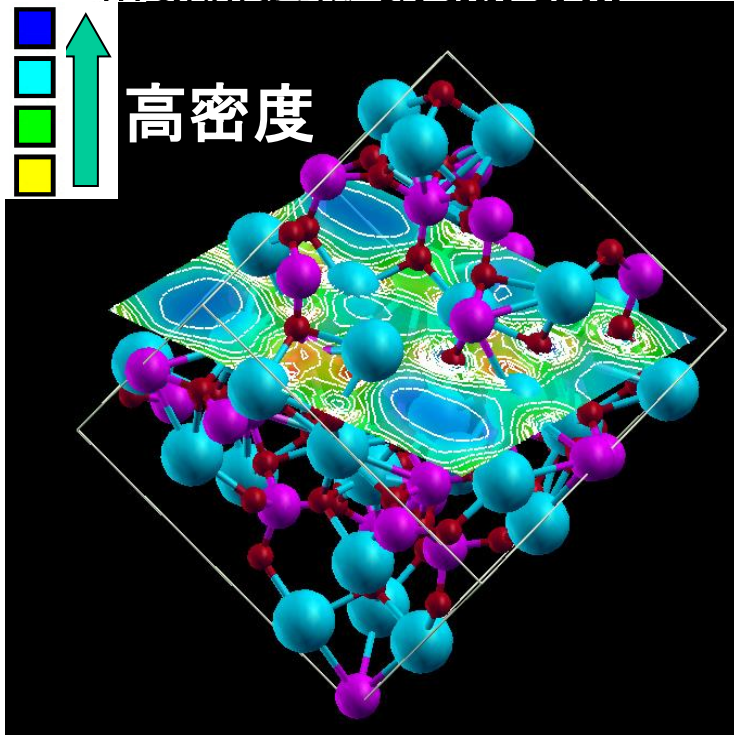
C12A7:e⁻

C12A7:e⁻の電子構造

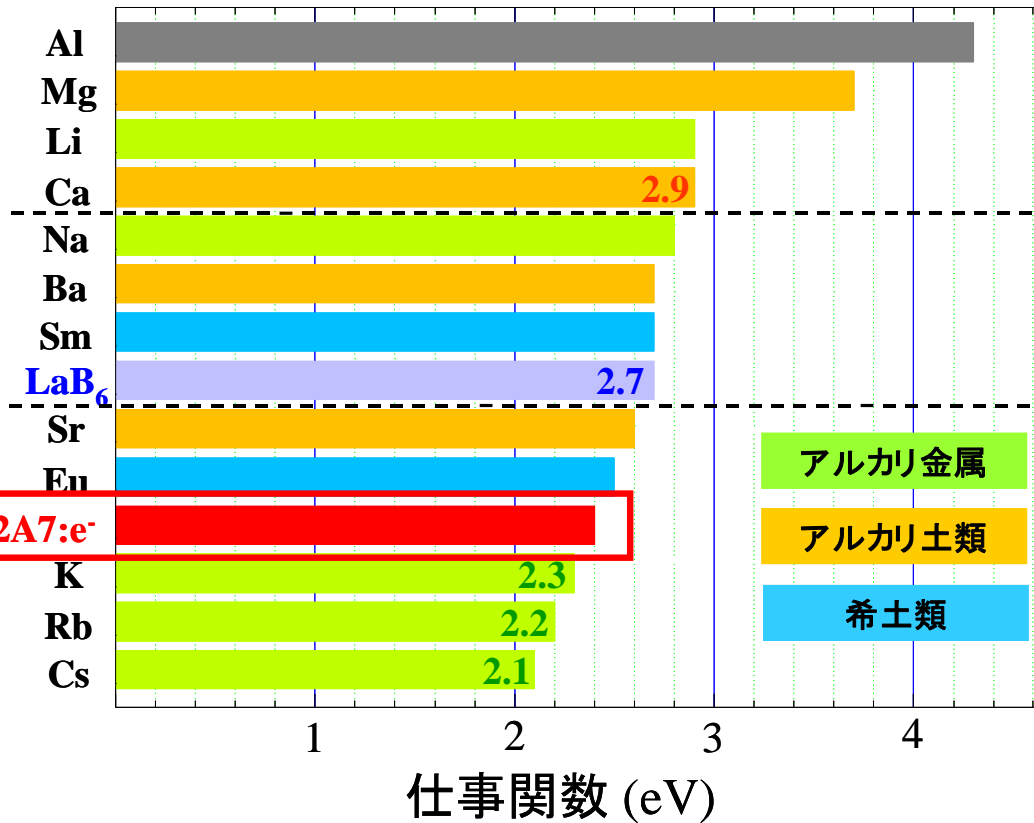
C12A7:e⁻

包接自由酸素イオンを電子と交換

電気伝導度 ~ 1500 S_{cm}⁻¹



仕事関数: ~ 2.4 eV
化学的に安定



電子伝導性を持つC12A7の機能

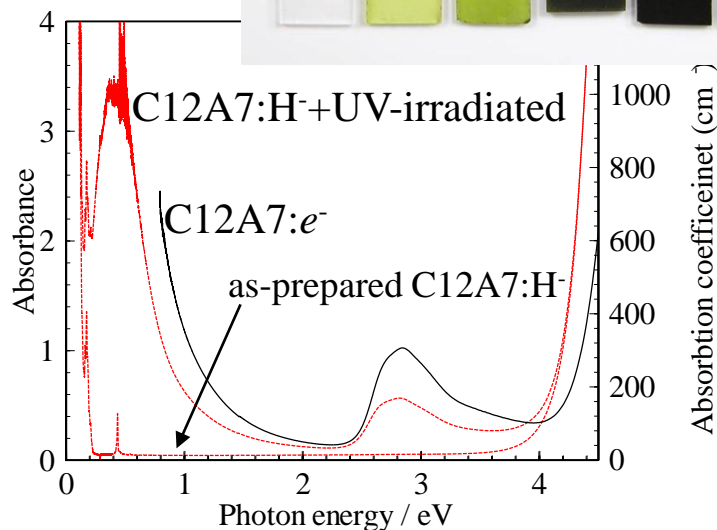
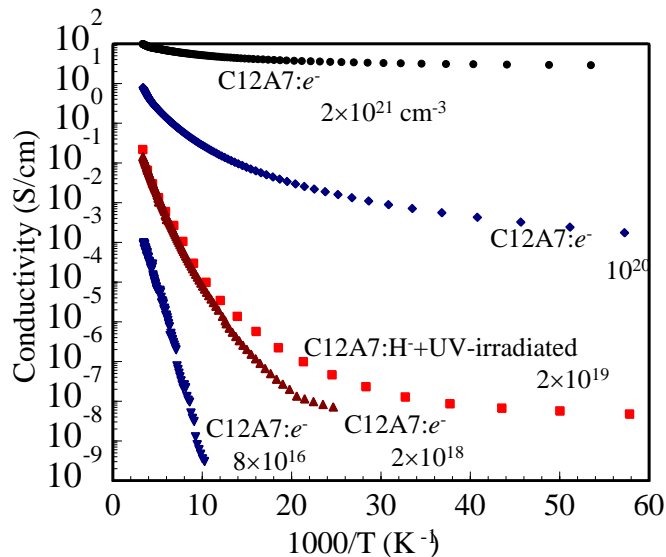
紫外光照射による電気絶縁体 - 伝導体転化 / キャリア密度 =>

着色



C12A7:H-

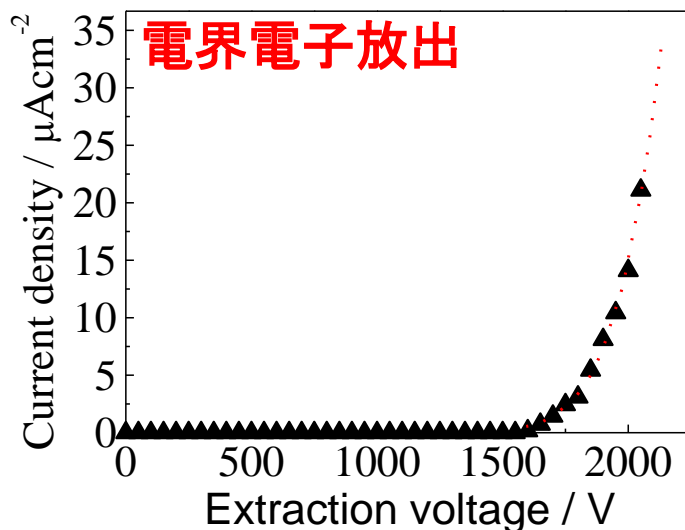
Nature (2002)



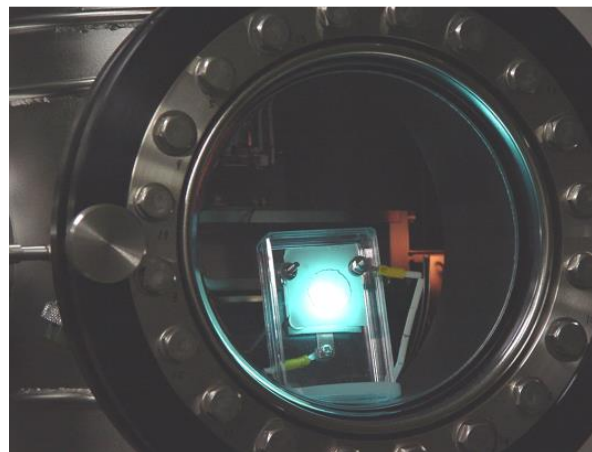
C12A7:e-

Science (2003)

Adv. Mater. (2004)



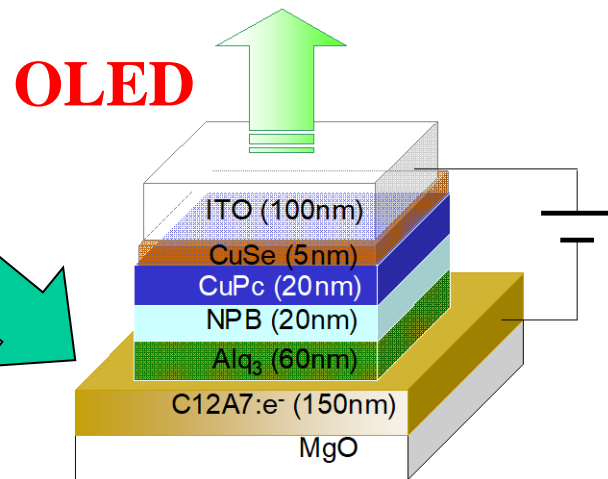
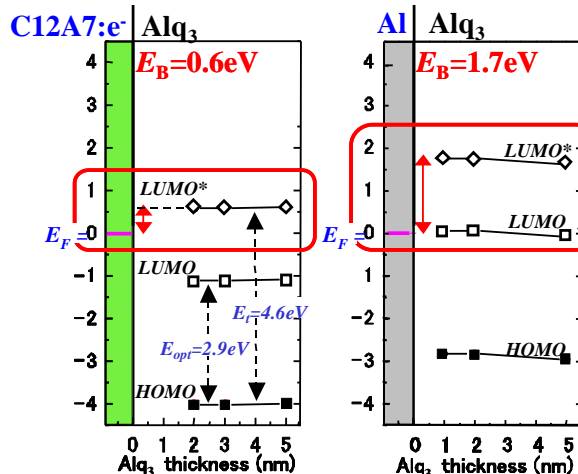
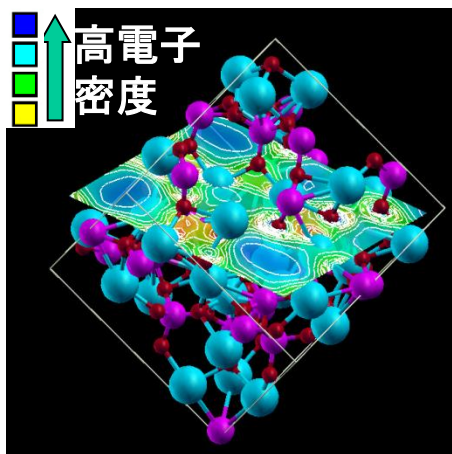
電界電子放出



有機ELのキャリア注入電極

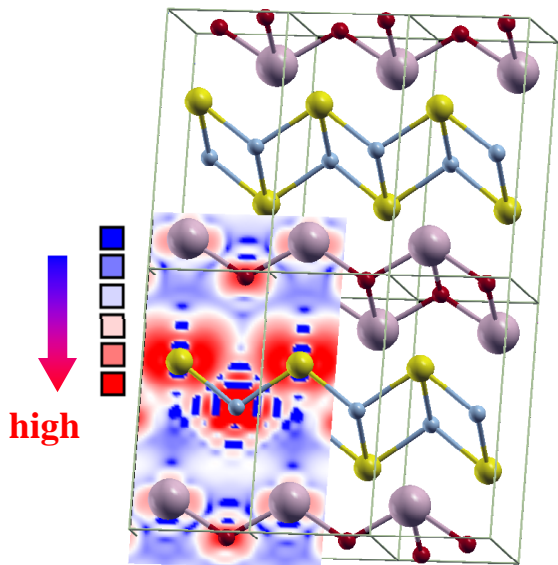
C12A7:e⁻ (n型金属, 低仕事関数 2.4eV)

電子注入障壁 (Alq₃): **<0.7eV**



LaCuOSe:Mg, Cu_xSe

(p型金属, 高仕事関数: 5 eV)



正孔注入電極 (NPB/CuPC): **<0.4eV**
Ohmic的

