

光・電子機能材料の 結晶構造、電子構造と機能設計

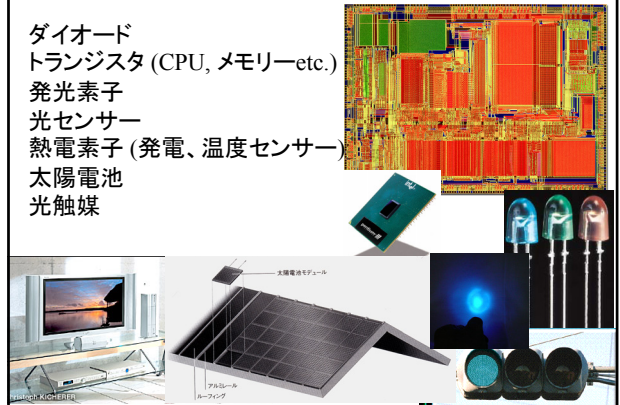
応用セラミックス研究所 神谷利夫

- ・電子導電性 — 半導体デバイス—
- ・光透明性、光学活性 — 光学デバイス—
- ・化学活性 — 触媒—

一般に「透明性」と「電子伝導性」は相反する
酸化物固有の特徴を活かしたアプリケーション

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



疑問に思うか？

多くの素子が半導体を使って作られている

- トランジスタ (CPU, メモリーetc.) : Si
- ダイオード、発光素子、光センサー: Si, GaAs, InP, GaN
- 太陽電池 : Si, SiGe, GaAs, Cu(In,Ga)Se
- 光触媒 : TiO₂

半導体の多く: 共有結合性(あるいは強い共有結合性)
酸化物 : イオン結合性、構造材料が多い?
透明導電体 : 酸化物
In₂O₃:Sn (ITO), SnO:F, ZnO:(Al,Ga)

- Q1: なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか?
- Q2: なぜ使われている多くの半導体は共有結合性なのか?
- Q3: なぜ酸化物には構造材料が多いのか? (<=本当か?)
- Q4: なぜ透明電極は酸化物なのか?

Siを基盤としたエレクトロニクスの課題

- ・狭いバンドギャップ(1.12eV)
 - × 高速不揮発メモリー
 - × 光回路との集積化 (非可視光発光)
 - × 高温動作、高出力動作
- ・微細化に伴う問題
 - 短チャネル効果
 - ゲート絶縁膜の薄膜化・リーク
 - Si基板の限界 (SOI etc)
- ・多機能化への要望

- ・フラッシュメモリー (現有プロセスの延長)
- ・量子効果、メソスコピックデバイス
- ・異種材料との集積化 FeRAM, High-K

新材料
酸化物が主役
になれるか?

なぜ透明酸化物半導体か?

Transparent Electronics

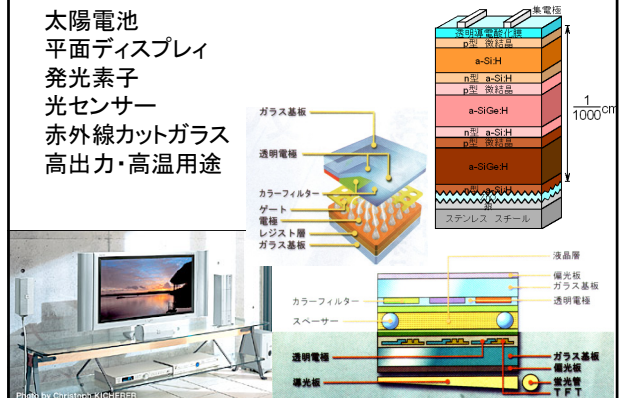


Transparent Oxide Semiconductors (TOSs)

- 大きいバンドギャップ ($E_g > 3.0 \text{ eV}$): 透明エレクトロニクス
- キャリア密度・極性の制御性 ($N_c < 10^{15} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)
- 高温・反応性雰囲気耐性
- 多様な機能
 - 構成元素、結晶構造の多様性
 - 材料への機能集積、結合機能の利用
- 乱雑構造中でも大きな移動度
 - a-Si:Hをしのぐアモルファス半導体の可能性
- 結晶構造中に包含される自然ナノ構造

透明電極: 透明導電性酸化物

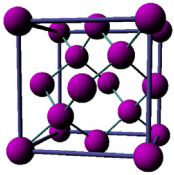
- 太陽電池
- 平面ディスプレイ
- 発光素子
- 光センサー
- 赤外線カットガラス
- 高出力・高温用途



半導体の結晶構造

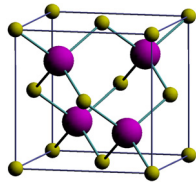
ダイヤモンド構造

Si
Ge
C(ダイヤモンド)



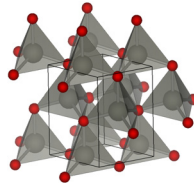
閃亜鉛鉱構造

GaAs
InP
(ZnSe)
(GaN)



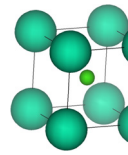
ウルツ鉱構造

GaN
ZnO

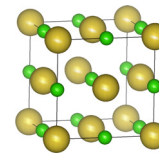


無機結晶の結晶構造

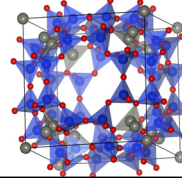
CsCl



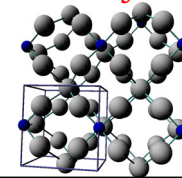
NaCl



ゼオライト



WO₃



結晶の電子構造: エネルギー帯

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

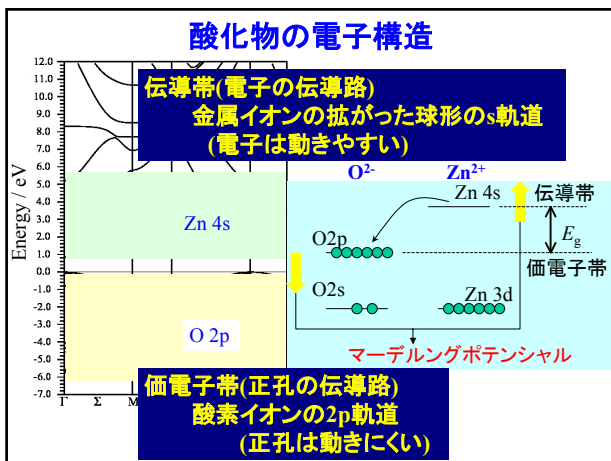
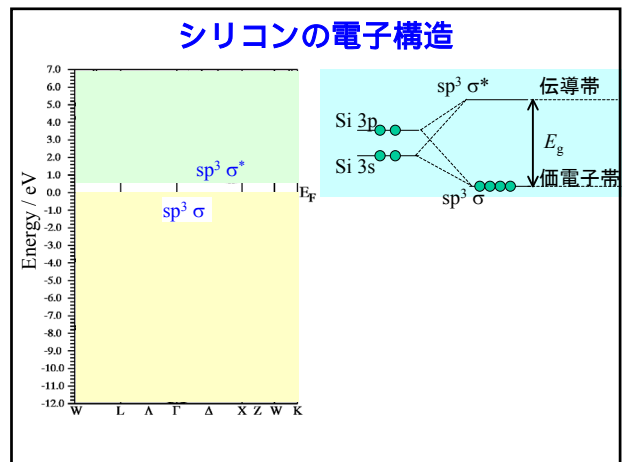
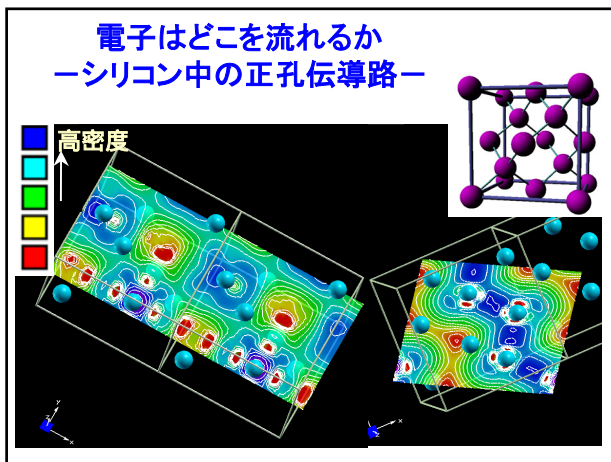
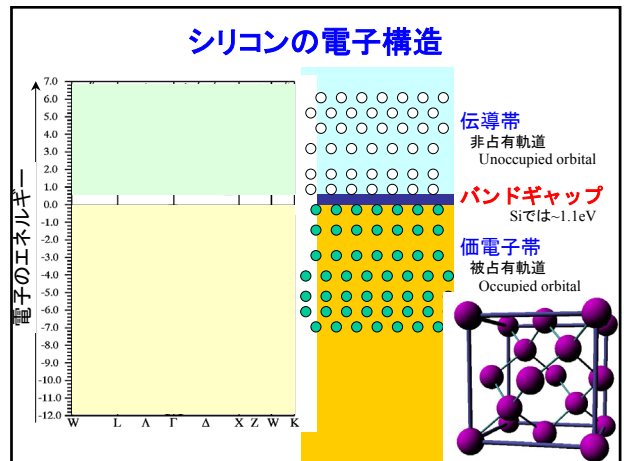
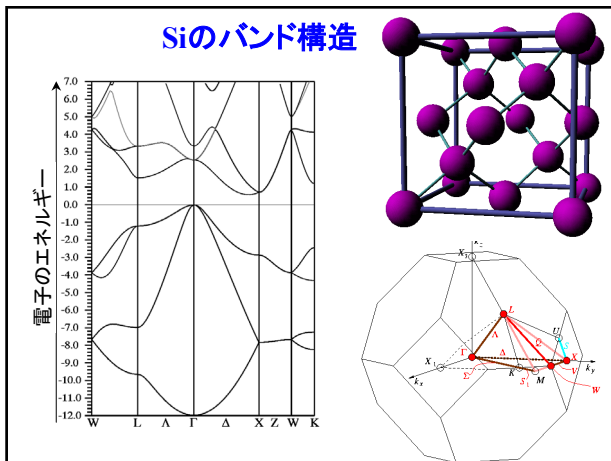
材料設計

- ・目的の物性を示す電子構造を設計する
- ・結晶構造を見直し、欲しい電子構造を持つ材料を探す/合成する
- ・電子構造と物性の関係を理解する
- ・直観的に、構成成分(イオン)、結晶構造から電子構造を推測する
- ・コンピュータシミュレーションを利用する

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

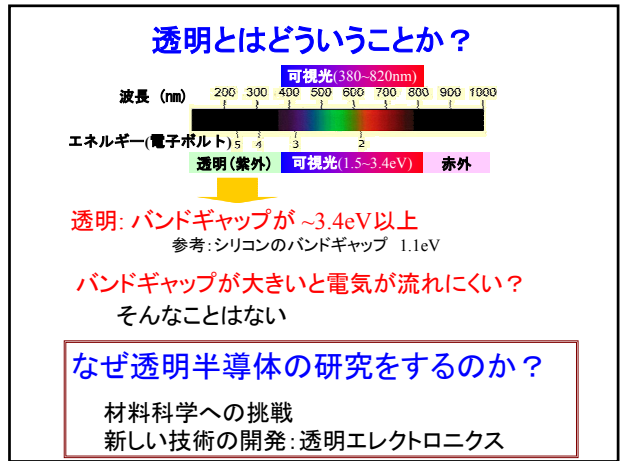
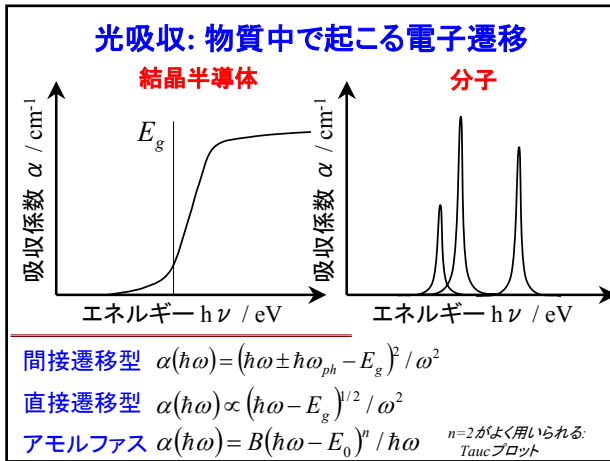
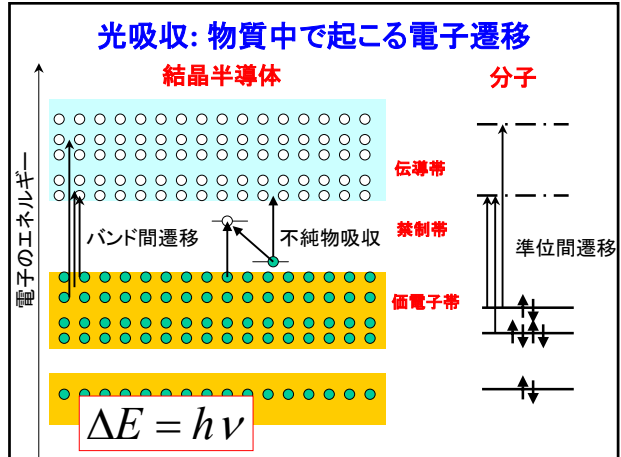


酸化物の電子構造の特徴

1. 陰イオンのp軌道が価電子帯を形成
2. 陽イオンのs軌道が伝導帯を形成
3. Madelungポテンシャルが大きいので、バンドギャップが大きい
4. 拡がった軌道 — Sn, In, Cdなどの ns ($n \geq 4$) 軌道 — が伝導帯を形成するため、移動度が高い。
5. 価電子帯は局在化の強いO2p軌道なので、正孔の移動度が小さい

H	He											Hg					
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

透明ということ



化学ポテンシャル (フェルミ準位) の制御

なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか?

- バンドギャップが適度に小さい
室温近傍の熱エネルギー 26meV
太陽光の光エネルギー (可視光: 380-760nm, 1.6-3.3eV)
よって、適度な量の電子・正孔を作ることができる
- 正孔と電子の濃度を人為的に変えることができる
「フェルミエネルギー E_F 」の制御

* Siのバンドギャップ 1.1eV
室温で生成されるキャリアの確率: 10^{-9} $\leftarrow \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$
電子濃度 $\sim 10^{10}\text{cm}^{-3}$
波長が1100nm以下の赤外光、可視光の光を利用できる

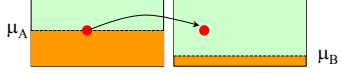
* バンドギャップが3eVあったら???
室温で生成されるキャリアの確率: $\sim 10^{-25}$

化学ポテンシャル(フェルミエネルギー)とは？

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$$

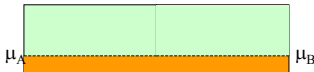
ある粒子を1つ系に加えるのに必要な仕事
ある粒子を系から1つ取り除くのに必要な仕事

違う化学ポテンシャルの物質を接合したら...



$$\Delta G = -\mu_A + \mu_B < 0$$

$\mu_A = \mu_B$ になるまで、物質移動が続く



つまり
 $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$
は何を意味しているか？

キャリアドーピング

真性半導体

$n_e = n_p = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$

$E_F \sim \frac{E_V + E_C}{2}$

n型半導体

$n_e \sim N_D \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$

自由電子

p型半導体

$n_p \sim N_A \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)$

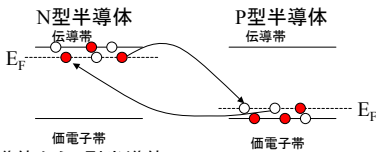
自由正孔

$E_C - E_V = 45 \text{ meV}$
 $N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
 $N_c \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
 $\sigma = e N_D \mu_e = 320 \text{ S/cm}$
 $(\mu_e = 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs})$

$E_F = E_V + kT \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right)$

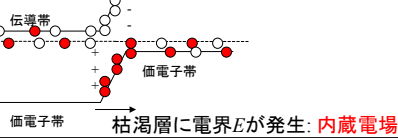
異なる半導体の接合

フェルミ準位の異なる半導体の接合を作ると...

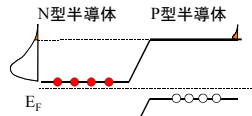


電子がN型半導体からP型半導体に
正孔がP型半導体からN型半導体に
移動する

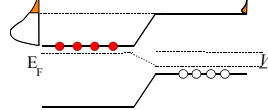
P/N接合



P/N接合ダイオードの電流-電圧特性



$$n(N) = N_c \exp\left(-\frac{\phi_p - V}{kT}\right) \quad n(P) = N_c \exp\left(-\frac{\phi_p}{kT}\right)$$



$$J(V) \propto n(N) - n(P) = N_c \exp\left(-\frac{\phi_p}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]$$

異なる化学ポテンシャルの材料の接合を作ると...

濃度, 電荷, 電界分布などを不均質に変えることができる

→ 電圧, 電流(エネルギー)をとりだせる？

例: 温度勾配を作ると電圧が発生する

熱起電力

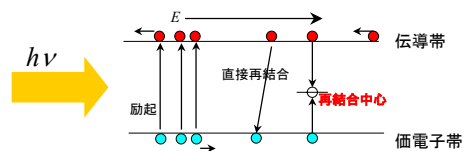
例: 過剰キャリアを光で生成し、内蔵電界によって
収集する

P/I/N型アモルファスシリコン太陽電池

光触媒

完全な平衡状態: 死んだ状態

半導体に光を入射すると...

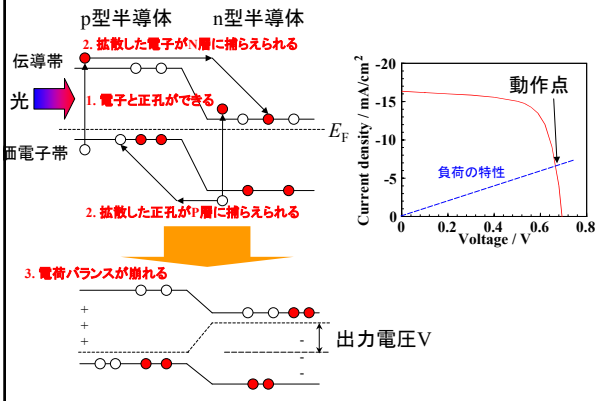


$$\cdot \text{光励起}(F) \text{と再結合}(\tau) \quad \frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} + F\eta$$

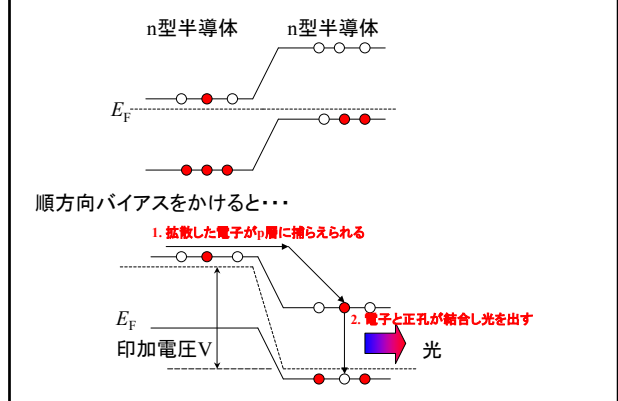
定常状態における光生成キャリア数
= 量子効率と寿命で決定される $\Delta n = F\eta\tau$

光伝導体に必要とされる特性
長い光キャリア寿命 => 少ない再結合中心

太陽電池の発電原理(P/N接合)



発光ダイオード(p/n接合)



どうやって化学ポテンシャルを変えるか?

- 温度 (熱電効果)
- 圧力(濃度) (濃淡電池)
- 他のエネルギー(重力、電場、磁場 etc..)
- **不純物ドーピング**
例: Siに少量のPを混ぜる: E_F を増大
Bを混ぜる: E_F を減少
適当なエネルギー準位を持つ不純物を探す

化学ポテンシャルとフェルミエネルギー

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

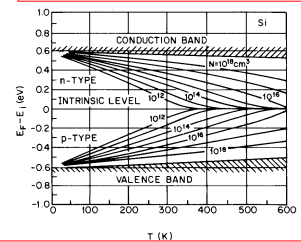
N型半導体 (電子)

$$E_F = E_C + kT \ln \left(\frac{N_D}{N_C} \right)$$

P型半導体 (正孔)

$$E_F = E_V - kT \ln \left(\frac{N_A}{N_V} \right)$$

シリコンでは、 $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (1ppm以下) の不純物ドーピングによって化学ポテンシャルをバンドギャップ全域で変えることができる



金属ではキャリア密度が大きすぎる
微量量のドーピングでは化学ポテンシャルは動かない

つまり

- バンドギャップが大きい材料でも、**適度な大きさの E_D, E_A** を持つドナー/アクセプターをドーピングできれば、キャリアを生成できる (半導体として機能材料に使える)
- **化学ポテンシャル**を制御できれば、絶縁体から半導体、金属まで伝導特性を変えられる

$$E_F - E_V, E_C - E_F \gg kT \quad \text{絶縁体}$$

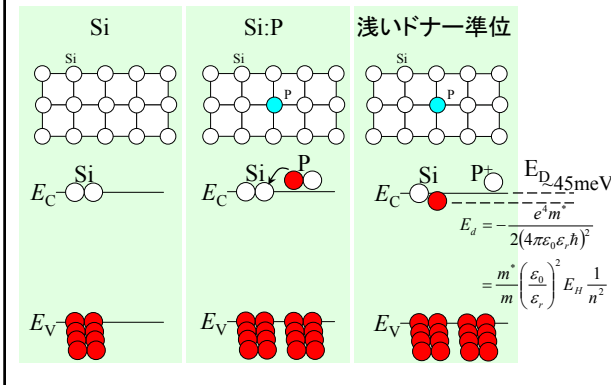
$$E_F - E_V, E_C - E_F \sim kT \quad \text{半導体}$$

$$E_F < E_V, E_C > E_F \quad \text{縮退半導体(金属的伝導)}$$

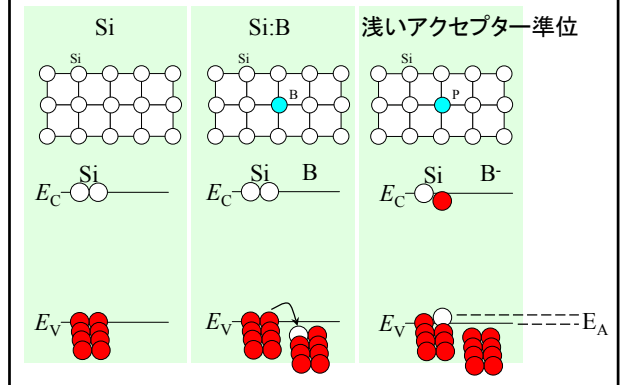
注: 金属ではバンドギャップは無い
 $E_V = E_C = E_F$

キャリアドーピング

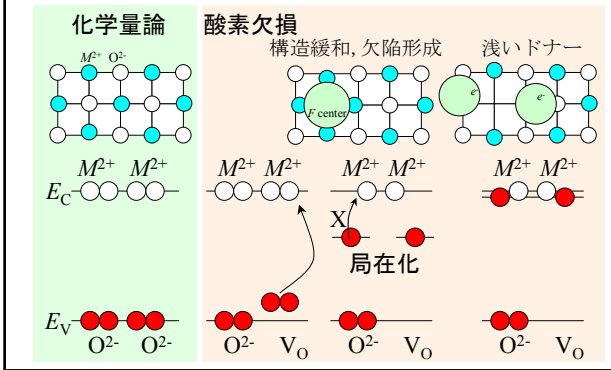
シリコンへのn型ドーピング



シリコンへのp型ドーピング

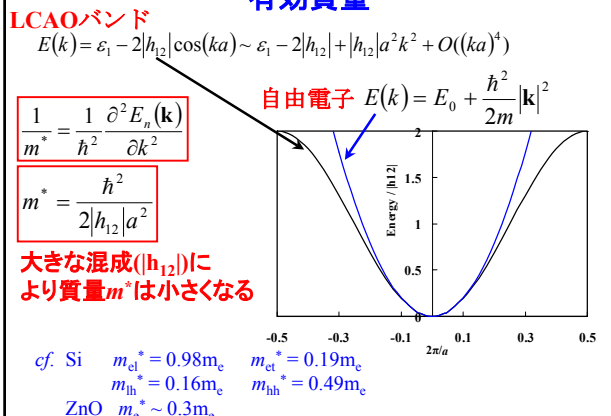


酸素欠損によるキャリア生成とトラップ



高移動度材料を設計する

有効質量



移動度

電子の運動方程式

$$m^* \left(\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} \right) = -eE$$

定常状態:

$$v = -\frac{e\tau}{m^*} E$$

$$|v| = \mu E$$

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

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 $\mu_c = 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ $\mu_h = 450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 $\tau_c = 2.5 \text{ ns}$
 ZnO $\mu_c = 200 (\sim 400) \text{ cm}^2/\text{Vs}$

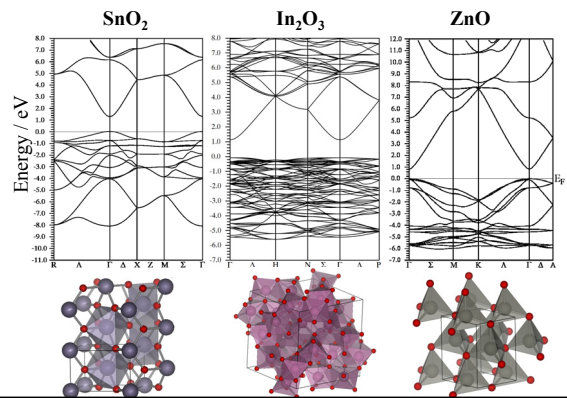
いかにして高い電気伝導度を実現するか？

$$\sigma = en\mu$$

1. 移動度 $\mu = e\tau / m^*$
有効質量 \rightarrow 大きな混成により m^* 小
運動量緩和時間

2. キャリア密度 n
ドーピング濃度
活性化エネルギー
トラップ密度
自己補償効果 (構造緩和)
 \rightarrow CBM準位を下げる
VBM準位を上げる

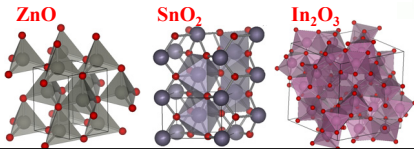
透明酸化物半導体の電子構造



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
陽イオン $\phi(x_m)$ 陰イオン $\phi(x_n)$
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)
3. 陽イオンと陰イオンの強い混成軌道をつくる
透明p型酸化物の発見(1997): CuAlO₂



なぜ透明酸化物ではp型化が難しいのか

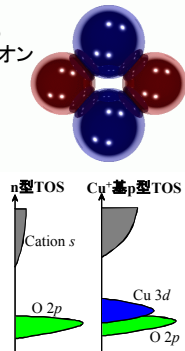
- 価電子帯上端をつくるO 2pの局在性が強い
- バンド分散が小さい: 重い正孔
- VBM準位が深い: 正孔が不安定
- (自己補償効果が起こりやすい)

p型透明酸化物半導体の設計

陽イオンと陰イオンの強い混成軌道をつくる
O 2pに近いエネルギー準位を持つ陽イオン
可視光領域に吸収がない

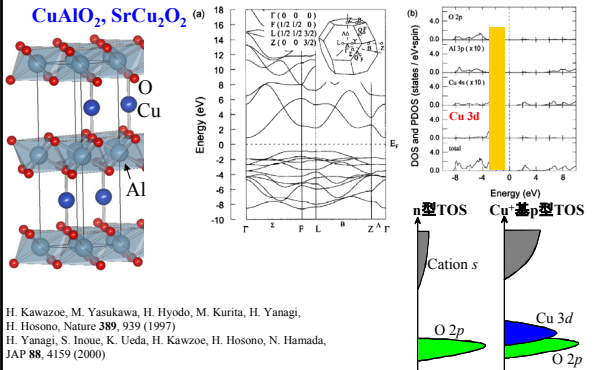
価電子帯にCu⁺ 3d¹⁰を導入

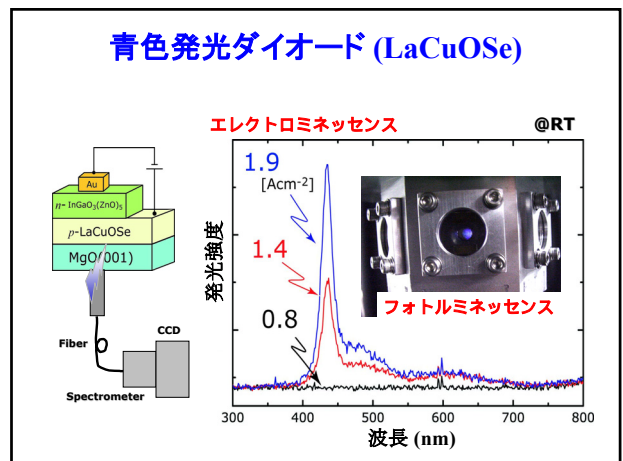
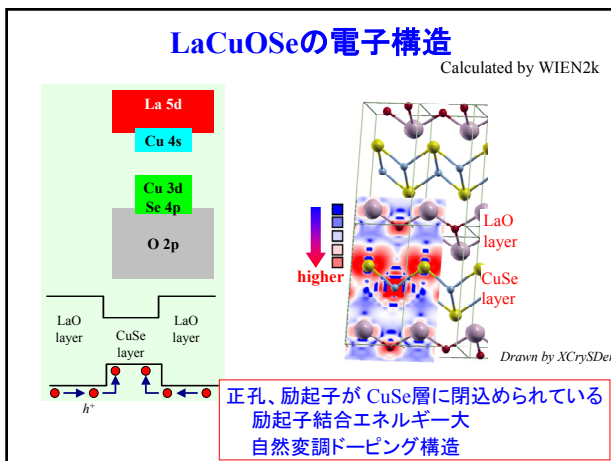
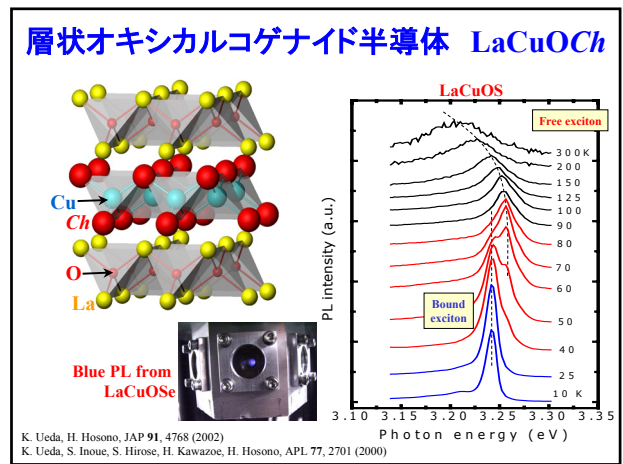
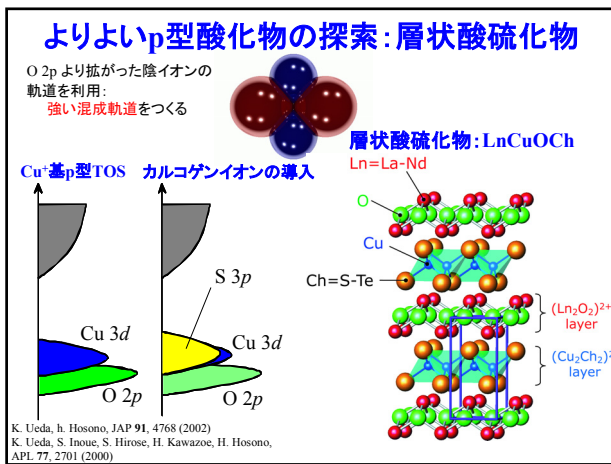
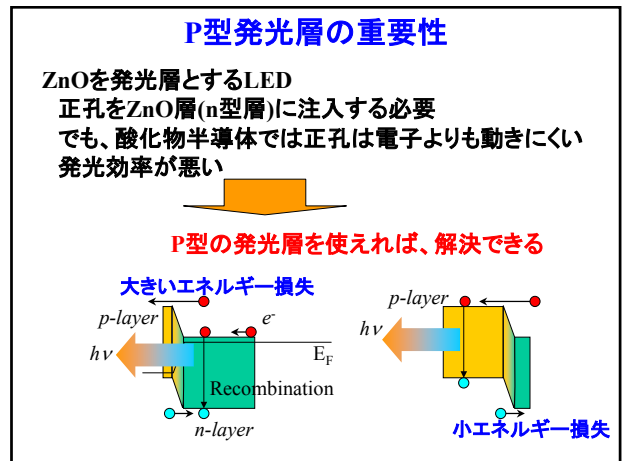
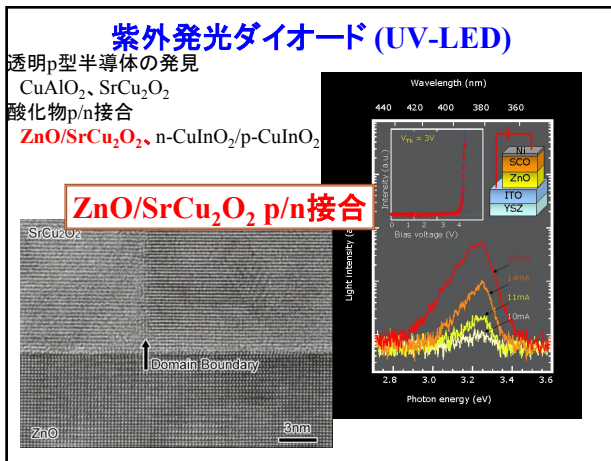
Cu 3dエネルギー準位がO 2pに近い
Cu 3d - Cu 3d, O 2p - Cu 3d遷移による吸収が無い: 可視光透明



p型透明酸化物半導体

直線状O-Cu-O構造:
CuAlO₂, SrCu₂O₂



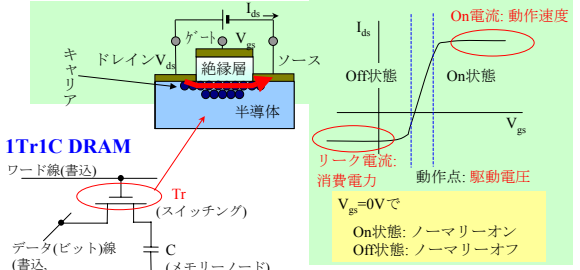


酸化物半導体のデバイス応用

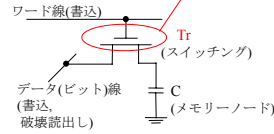
電界効果トランジスタ(FET)の基本動作

トランジスタの基本機能

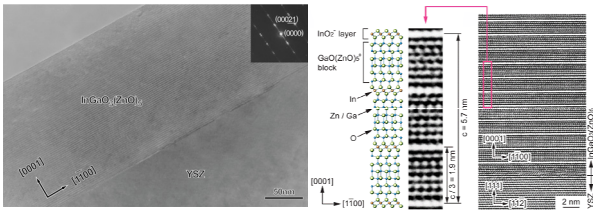
1. 増幅機能 ゲート電圧に電流が比例する領域を利用
2. スイッチ機能 ゲート電圧による大きな電流の変調を利用



ITrIC DRAM



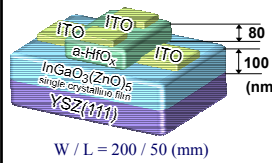
InGaO₃(ZnO)_m 薄膜の高分解能断面TEM像



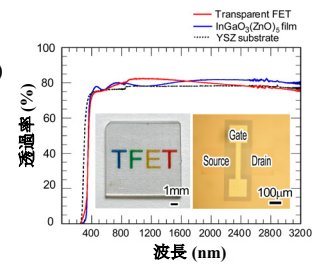
単結晶透明トランジスタ

チャネル: InGaO₃(ZnO)₅

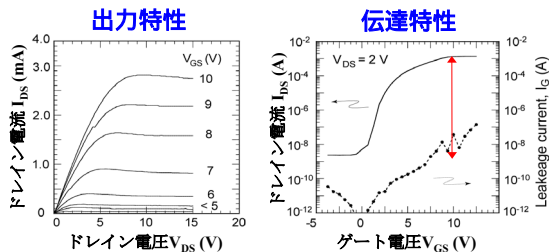
デバイス構造



光学透過スペクトル



単結晶透明トランジスタの特性



移動度 $\sim 80 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$

電流ON/OFF比 $\sim 10^6$

作製温度 $> 1300^\circ\text{C}$ (単結晶膜成長)
高価な基板 (安定化ジルコニア単結晶: 人工宝石)

酸化物半導体の実用に向けて: フレキシブルエレクトロニクス


フレキシブルエレクトロニクス

有機ELディスプレイ



大日本印刷

フレキシブル太陽電池



ウェアラブルディスプレイ
パイオニア

必要な特性: 大面積で均質なデバイス形成
低温形成
柔軟基板上へのデバイス形成

しかも、高性能、透明

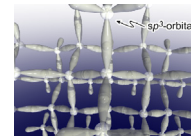
水素化アモルファスシリコン(a-Si:H), 有機半導体

移動度が小さい $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

➔ アモルファス酸化物半導体

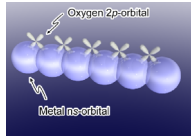
電子輸送路とキャリア輸送特性

シリコン



指向性sp³軌道
局在縮状態

酸化物



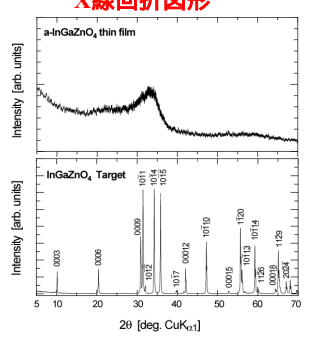
等方的s軌道
大きな影響を受けない

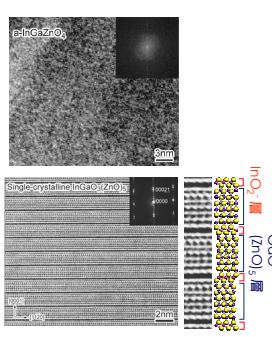
電子移動度 $\sim 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
輸送機構 ホッピング伝導
Hall電圧 符号異常

>20 $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}</math>
縮退伝導 (>10¹⁹cm⁻³)
符号異常なし$

a-IGZOとsc-IGZO膜の構造

X線回折図形





InO₂層 (ZnO)₂層 GaO^{*}

自由電子吸収

キャリア濃度 n の物質で自由電子による光吸収

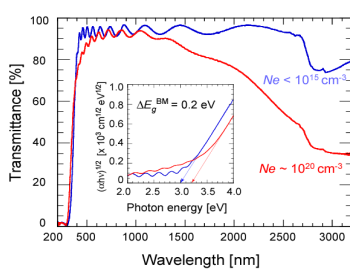
$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dx}{dt} = qE \begin{cases} \epsilon_1 = n_f^2 - k_f^2 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon_2 = 2n_f k_f = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \end{cases}$$

プラズマ周波数 $\omega_p^2 = \frac{nq^2}{\epsilon m^*}$

物質	σ (10 ⁵ S/cm)	n (10 ²² cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	λ_p (nm)
Li	1.07	3.67	18.2	174
Ag	6.21	6.9	56	130
ITO	~0.1	~0.1	~100	~1000

ITOの場合、 n が $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を超えると急激に800nmの反射率が大きくなる

a-IGZO薄膜の光吸収スペクトル



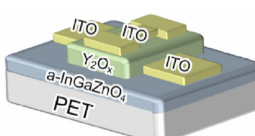
N_e (cm ⁻³)	E_g (eV)
<math>< 10^{15}</math>	3.0
3.5×10^{20}	3.2

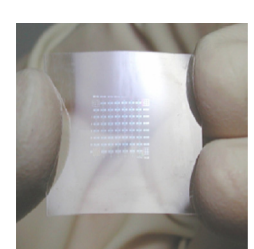
$\Delta E_g^{BM} = 0.2 \text{ eV}$

有効質量 $m^* = 0.34 m_e$

c-ZnO (0.30), c-IGZO (0.32)
と近い値

透明フレキシブルトランジスタ

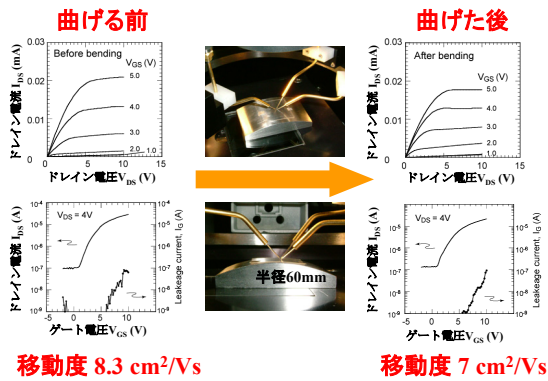




膜厚

アモルファス酸化物(a-InGaZnO₄)
チャンネル : 30 nm
Y₂O₃ゲート絶縁体: 140 nm
ITO透明電極 : 40 nm

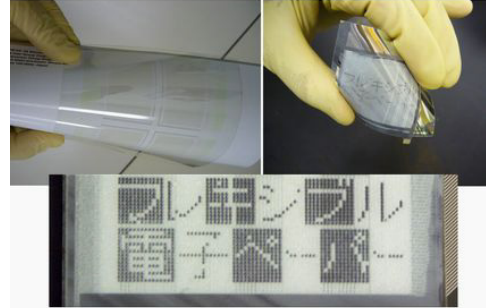
透明フレキシブルトランジスタの特性



凸版印刷の電子ペーパー

<http://www.toppan.co.jp/news/newsrelease305.html>

有機半導体、シリコンではない、新しい半導体
アモルファス酸化物半導体



自然ナノ構造を考える

12CaO·7Al₂O₃ (C12A7)の結晶構造

電気絶縁体 (E_g : 4 - 6eV)

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

何の特別な機能は無い!

アルミナセメントの構成原料

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

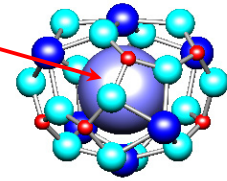
O²⁻, H⁺, e⁻, etc.

新しい機能

C12A7:O⁻

C12A7:H⁺

C12A7:e⁻

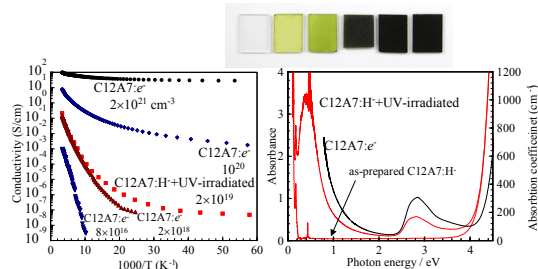


無機エレクトライド: C12A7:e⁻

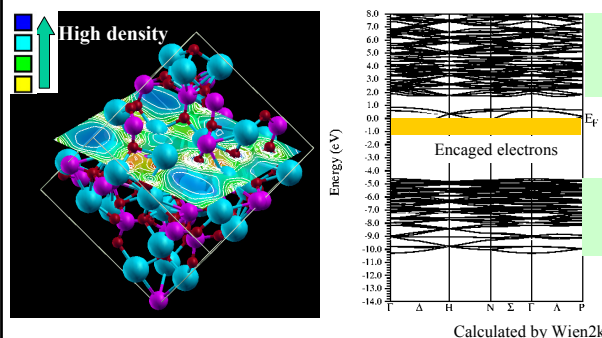
高電気伝導度 > 100 S/cm

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

キャリア密度 =>



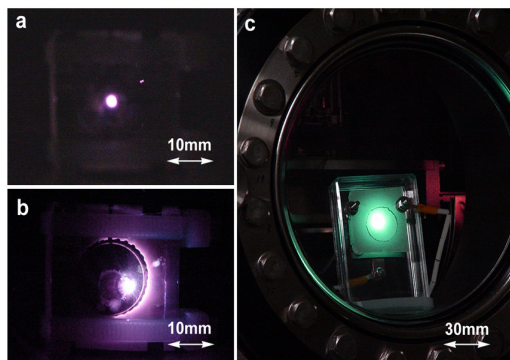
C12A7:e⁻の電子構造



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

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

C12A7:eを使った 電界電子放射型発光デバイス



おわりに

- Q1: なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか？
- Q2: どうすれば光を電気に変換できるか？
- Q1: なぜ太陽電池には半導体が必要なのか？
- Q2: なぜ結晶シリコン太陽電池はp/n接合なのか？
- Q3: なぜアモルファスシリコン太陽電池はp/i/n接合なのか？
- Q4: なぜPERL構造太陽電池の構造は複雑なのか？
- Q5: なぜ酸化物半導体はp/n、p/i/n接合の太陽電池に使われないのか？
- Q6: なぜ湿式太陽電池にはTiO₂が研究されているのか？
- Q7: なぜ湿式太陽電池は実用化されていないのか？