and the second of the second second

セラミックスの電磁気的・光学的性質

II. 基礎 電子状態の理解はセラミックスの研究にどう役立つか ~酸化物半導体のバンドラインナップを例として~

今回は基礎編の2回目(最終回)です.透明電子活性材料 の第一人者が,酸化物半導体のP,N指向性,透明絶縁体の伝 導化機構,異種半導体や金属との接合特性などを,バンドラ インナップによって統一的に理解できることを分かりやすく 説明してくれます. (講座小委員会)

Key-words : Band Line-up, Oxide semiconductors, Hetero-junction

1. はじめに

セラミックスの光・電子機能は、その物質の電子状 態によって決まります.結晶の場合は原子配列に並進対 称性がありますので、ブロッホ関数で波動関数が記述さ れ、エネルギー準位はバンド図の形で表現されます。2 回を予定している基礎編の初回では、寺崎先生が分子の 電子構造から結晶のバンド構造、そして強相関系の電子 状態までを解説されました. 今回は, 読者の皆さんが最 も関心を持っていると思われる、我々が扱っているセラ ミックスの研究において電子状態の理解がどう役立つか (どんな御利益があるか)という点を、具体的な例を挙 げて紹介します. 題材としてとりあげるのは、ZnO など の酸化物半導体です. 古くから研究されていて、かつ近 年、透明半導体としての可能性が拓けつつある物質群で す^{1)~3)}. これらの物質群の電子構造をバンドラインナッ プから眺めると、伝導型に共通な特徴が浮かび上がりま す⁴⁾. また、異種の半導体や金属と接合させたときの特 性も予測することができます.話を単純にするために. 厳密さを欠いた記述も出てきますが、大目に見ていただ き,筋を追っていただければ幸いです.

細野 秀雄・神谷 利夫

Hideo HOSONO and Toshio KAMIYA (Tokyo Institute of Technology)

バンドラインナップとは:異なる物質の 電子の安定性を知るツール

固体の電子状態は、縦軸にエネルギー、横軸に波数 ベクトルの大きさをとったバンド図によって表現されま す.その中で重要なパラメータは、分子の場合の最高占 有軌道 (HOMO) に相当する価電子帯の最上部 (<u>Valence</u> <u>Band Maximum</u>,以下 VBM) と,最低非占有軌道 (LUMO) に相当する伝導帯の最底部 (<u>Conduction Band Minimum</u>, CBM)、それから、電子の占有と非占有状態の境界のエ ネルギーを示すフェルミレベル ($E_{\rm F}$) です (図1).特に $E_{\rm F}$ は、物理化学でいうところの化学ポテンシャルですの で、異種の半導体を接合した場合に、どのように電荷が 移動して電子状態を変化させるのかを知るのに重要なパ ラメータです.ドナーやアクセプタをドープしていない



図1 真空準位:電子が物質から無限に離れることのできるエ ネルギー,電子親和力:電子を一つ付与するのに要する エネルギー,イオン化ポテンシャル:電子を一つ取り除 くのに要するエネルギー,フェルミ準位:化学ポテンシ ャル.仕事関数は真空準位から測ったフェルミ準位,バ ンドギャップは E_{CBM}-E_{VBM} で決まります.

真性半導体では $E_{\rm F}$ はバンドキャップのほぼ中央に位置 します. 電子が物質に束縛されなくなるエネルギーが真 空準位 ($E_{\rm vac}$) で,これを電子のエネルギーの原点にとる のが一般的です. $E_{\rm vac}$ と $E_{\rm F}$ の差は、電子を固体から真空 状態まで引き出すのに要するエネルギーー仕事関数 (ϕ) - であり, $E_{\rm vac} - E_{\rm CBM}$ と $E_{\rm vac} - E_{\rm VBM}$ は各々、電子親和力 (χ), イオン化ポテンシャル (I) と称します.

*E*_{vac}を基準として、CBM と VBM の位置をいろいろな 物質について並べたものを、バンドラインナップと呼ん でいます.この図では電子は下に位置するほど安定です し、正孔では逆になるので、異なる物質で電子と正孔の 安定性を直接的に比較することができます.たまに、「バ ンドギャップが大きいと電子をドープするのに大きなエ ネルギーが必要なので伝導体にしにくい」という論理を 聞きますが、バンドギャップは CBM と VBM のエネル ギーの差でしかありませんので、電子や正孔の安定性を 議論することはできないことに注意してください.

絶縁体, 半導体, 金属(縮退半導体を含む)という分類は, しばしば電気伝導度の大きさやバンドギャップの 大きさによっておこなわれています. しかしながら, 昨 今の GaN, ダイアモンド, 酸化物透明半導体に見られる ように, バンドギャップが 3eV 以上でも半導体といわれ る物質は少なからずありますし, 一つの物質でも状態に よって絶縁体から金属まで変わるものもあり, これらの 定義は現在の半導体科学には明らかに不十分です. 上記 の物理量を使うと, 以下のようにすっきりと分類できま す (kT: 温度 T での熱エネルギー).

絶縁体: $|E_{\rm F} - E_{\rm VBM}|$ または $|E_{\rm CBM} - E_{\rm F}| >> kT$ 半導体: $|E_{\rm F} - E_{\rm VBM}|$ または $|E_{\rm CBM} - E_{\rm F}| \sim kT$

縮退半導体 (金属的伝導): $E_{\rm F} < E_{\rm VBM}$ または $E_{\rm CBM} < E_{\rm F}$ すなわち, $E_{\rm F}$ と CBM, VBM の位置関係でこれらの 3 つ の状態が決まります. 実は $E_{\rm F}$ はキャリア濃度を決定す る物理量でもありますので,この定義はキャリア濃度 で絶縁体,半導体,金属を区別していることと 同じですが,エネルギー準位と直接関係する本 質的な量で再定義する方が一般的になります. CBM と VBM は物質に固有ですが*1, $E_{\rm F}$ はキャ リアのドープによって大きく変えることができ ます.よって,ある物質が上記のどの範疇に属 するかを決定することは、一義的には不可能と いうことになります.要はキャリアのドーピン

- *1 結晶の大きさがナノサイズになると、これらの値は量子効果によってサイズに依存するようになります.また、高濃度ドープによるバンドナローイングなどが起こるために、厳密には E_{CBM} や E_{VBM} は固定した値ではありませんが、ここでは考慮しないことにします.
- *2 川副博司博士(現.東工大名誉教授)は「伝導性絶縁体」 という言葉を造り、このことを象徴的に表現しました (セラミックス,31,852 (1996)).

グが可能かどうか、そしてどのくらいの濃度までドープ できるかで、同一物質でも絶縁体から金属的伝導状態ま で変わりうるということから、古い定義を信じていると、 「バンドギャップが 6eV もあったら電気など流れない」 という迷信に騙されて、大きな発見を逃してしまうこと になります.逆に「フェルミ準位を制御する方法を見つ ければ、なんでも電気を流せる」と考えることにより、 これまで絶縁体と信じられていた物質を半導体や金属に 変換できる錬金術ができる可能性が拓けるのです*2.

3. バンドラインナップの作成法

それでは、バンドラインナップはどうやって作成する のでしょうか. *E*_{vac} から測った CBM と VBM の位置が欲 しい量です. 幾つか方法がありますが、ここでは最も一 般的な紫外光電子分光(UPS)と光吸収測定から求める やり方を紹介します. 光電子分光は、光(*hv*)を照射す ることで、電子を占有されている状態から、試料の外部 まで引き出し、その数と運動エネルギー(*E*_k)を測定す ることで、電子が占有する状態のエネルギーと状態密度 (DOS)を得る方法です. *hv* と *E*_k という実測量から次式 で仕事関数 φ が求まることになります.

 $E_{\rm k} = h\nu - \phi \tag{1}$

実際の測定では、導電性のある試料(絶縁体は表面の 帯電状態が変わるために、正確な測定が困難)を金属製 の試料ホルダーに載せて電気的に接触させ、試料と分光 器の $E_{\rm F}$ を合わせるのですが、両者の ϕ の大きさが異な るために試料と分光器の $E_{\rm vac}$ は一致しません.したがっ て、分光器の $E_{\rm vac}$ よりも高いエネルギーに出てきた電子 しか検出できないので、 $E_{\rm vac}$ (分光器)> $E_{\rm vac}$ (試料)の 場合には、試料の ϕ を測定できなくなってしまいます. そこで、試料にバイアスをかけて、 $E_{\rm vac}$ (分光器)< $E_{\rm vac}$



スペクトル上には内部の DOS を反映する 1 次電子の放出ピークと 2 次電子の放出の裾が重なって現れます.電子の放出は臨界エネルギ ー E_c で急激にゼロになり、この位置が装置の真空準位に相当します. 図中の $E_p - E_c$ が本文中の(1)式の E_k に等しくなり、よって図中の 式で仕事関数 ϕ が求まります.



図3 ZnRh₂O₄の結晶構造(上)とその光電子(PES)-逆光 電子分光(IPES)スペクトル(下) 正スビネルですので、Zn²⁺は4面体、Rh³⁺は8面体配位をとり ます、Rh³⁺は4d⁶という電子配置をもち、低スピン状態になっ ていて3重縮退の t_{2g} 軌道を占有します、Rh t_{2g} 軌道のバンドは 酸素 2pのバンドと重なっています、これによって、 t_{2g} バンド に生成した正孔が移動しやすくなってP型伝導性を示すと考え られます。

(試料)にして測定をおこないます.

このようにして測定した光電子放出スペクトルと試 料内部の電子の DOS の関係を図2に示します. 実際の DOS を反映した1次電子によるピークと、2次電子(光 イオン化で生じた1次電子がさらに試料内で衝突するこ とにより生成した電子)の放出によるバックグラウンド が見られます. この2次電子によるバックグラウンドは、 装置の E_{vac} のところで突然ゼロになりますので、このカッ トオフのエネルギー E_c (分光器の E_{vac} に一致します)を 測定すれば、(2)式から精度良く試料の ϕ を求められ ます.

$$\phi = hv - (E_{\rm F} - E_{\rm c}) . \qquad (2)^{*3}$$

光吸収測定からバンドギャップ(E_{CBM}-E_{VBM})の値が,

電気伝導度の活性化エネルギーから $E_{CBM} - E_F$ または $E_F - E_{VBM}$ の値がそれぞれ求められます. これらの値と仕事関数 ϕ の値を組み合わせると目的のバンドラインナップが 作成できることになります. その詳しい議論は次節にま わして,光電子分光(PES)と逆光電子分光(IPES)*4 のデー タをフェルミ準位でつなぎ合わせると,価電子帯と伝導帯の DOS を同じエネルギースケールで眺めることがで きます.以下にその例を挙げましょう.

図3には、正スピネル構造をもつZnRh₂O₄の実測ス ペクトル⁵⁾を示します.光吸収測定から求めたバンド ギャップは約2eVです.Rh³⁺(4d⁶)は8面体型6配位構 造をとりますので、その4d軌道は三重縮退の t_{2g} 軌道と 二重縮退の e_{g} 軌道に分裂します.この結晶中では低スピ ン状態をとりますので、6つの電子は t_{2g} 軌道を占有する はずです.PES-IPESスペクトルを眺めると、約2eV離 れた鋭い2つのDOSがみられます.これがRh³⁺の t_{2g} と e_{g} 軌道から主に構成されたバンドに相当します.フェル ミ準位がCBMよりもVBMに近いことから、この試料 の伝導性はP型であることが明らかです.この物質は、 N型半導体の代表的な物質であるZnOが構成成分であ るためにN型半導体になるという予測もできるのです が、実際には、Seebeck係数測定などからも疑いなくP 型です*⁵.

4. 酸化物半導体のバンドラインナップ

図4は前節で記した方法で測定したP型とN型の酸 化物半導体についての結果を,代表的な半導体について の文献値と一緒に並べたものです.CBMとVBMの値 が物質によって随分と異なるのがわかりますが,よくみ ると以下の規則性*6に気づきます.

- a. N 型酸化物半導体の VBM は-7eV 程度で,この値 は多くの絶縁性の酸化物の値と同程度(この図で はデータは示してありませんが).
- b. N型酸化物半導体のCBMはP型のそれよりも 1~2eV低い.
- c. P型酸化物半導体のVBMはN型のそれよりも 1~2eV高い.

これらの規則性の原因について考えてみます.酸化物の特徴は,IV族やIII-V族の半導体と比べると酸素の 電気陰性度が大きく,金属のそれが小さいので,結合の

^{*3} スペクトル中の E_cは分光器の E_{vec} (= 運動エネルギーの基準)に 対応. つまり E_r-E_c はフェルミ準位にあった電子が hv の光で真 空中に引き出された際に持つ運動エネルギー E_k となり、ここで(1) 式の E_k が実験で求められたわけです. なお、検出器の E_r の値は あらかじめ金などを使って決めておきます.

^{*4} 通常の光電子分光と逆に、外部から運動エネルギーをもった電子 を試料に照射して、空の伝導帯へ電子を占有させます。このとき に放出される過剰のエネルギーが外部に光として放出されるのを 利用する分光法です。伝導帯の DOS を直接的に測定できます。

^{*5} この結晶中ではZn²はZnO結晶と同じく4面体配位をとりますが、 この配位多面体は連続的に連結していません。そのためCBMの エネルギー分散がZnOのように大きくならないため、E_{CBM}が ZnOほど下がらずN型化しないと理解できます。

^{*6} E_{VBM} がかなり高いにもかかわらず、CdO は現在までのところN 型にしかなっていません。酸素欠損が生じにくい雰囲気下で作製 しても絶縁体にはなりますが、P型化はしていません。



図4 酸化物半導体のバンドラインナップ⁴⁾ 参考のため、他の半導体のデータと金属の仕事関数の値も一緒に示しました. ----- は典型的な $E_{\rm F}$ の位置です。無地の部分が禁制帯で、その上端が $E_{\rm CBM}$ 、 下端が $E_{\rm VBM}$ です。いずれのデータも本文で記した方法で実測したものです

イオン性が高いということです.よって、VBM と CBM を主に構成する軌道成分が大きく異なります.開殻の電 子配置をもつ遷移金属を除くと,前者は酸素の2p軌道が, 後者は金属の空のs軌道から主に構成されます.よって, VBM はどの酸化物でも O2p軌道から主に構成されます ので、そのエネルギー準位が大体そろうことになります.

バンドラインアップでは、すべての物質について真空 準位を基準としていますので、電子や正孔の安定性の比 較が可能です. 図で下に位置するほど電子は安定化し、 逆に正孔は上に位置すること安定化します. ですから、 真空準位から測った伝導帯下端のエネルギーが低い方が 電子を導入しやすいために N 型になりやすく、逆に価電 子帯上端が高いほうが正孔を導入しやすいために P 型に なりやすいのは、納得のいく話です. 次に詳しく説明し ますが、決して、バンドギャップの大きさで伝導体化の しやすさが決まっているわけではありません.

それでは、なぜN型ではCBMが低く、P型ではVBM が高くなっているのでしょうか? 大雑把にいえば、以 下のようにいえるでしょう. 開殻の電子配置をもつ遷移 金属や希土類金属の酸化物を除くと、伝導帯の低部は主 に金属の空のs軌道が、価電子帯の頂上部は酸素の2p 軌道から構成されています. よって、関係する金属の 空のs軌道のレベルが自由な状態で低く、かつ、それ同 士の空間的重なりが大きければ(バンドの分散が大きい ことと同じ)CBMの真空準位からの準位は下がります. よって、物質の選択では、前者から主量子数の大きな重 金属が、後者からは金属間の距離が小さくなる稜共有構 造をとる結晶が有利になります. 表のN型酸化物では、 これらのいずれかかあるいは両方を満たしています. 一 方、VBM を上げるには、酸素の 2p 軌道と拮抗するレベ ル(電子が占有されていることが必要)を有する金属を 選択して、両者の間に共有性の結合を形成すればいいの です. つまり、両者の間に共有性の軌道ができれば、電 子は結合性軌道だけでなく、反結合性軌道にも電子が入 りますので、価電子帯のトップが上がることになります. 図の P 型物質では実際にこうなっています¹⁾.

5. 伝導性の発現

しばしば「バンドギャップが大きいほど、伝導性を発 現しにくい」という話を耳にします. Al₂O₃, CaO, SiO₂ な ど身の回りにあるありふれた透明な酸化物が、代表的な 絶縁体として教科書に記載されていることが、そう連想 する原因かもしれません. バンドギャップの絶対的大き さが伝導性の発現を支配していないことを、具体例を挙 げながら説明しましょう. ZrO₂ と CdF₂ は同じ蛍石構造 を有する結晶で、バンドギャップは前者が~5eV、後者が ~8eV です. ZrO₂ は室温で電子伝導性はみられませんが、 バンドギャップが大きいにもかかわらず CdF₂ に 3 価の カチオンをドーピングすると室温で高い電子伝導性を示 します. このような例が数多くあります.

それでは、何が伝導性発現を支配しているのでしょうか。前節で記したように、電子および正孔の安定性の尺度である E_{CBM} と E_{VBM} がそれです^の. すなわち、N型化は $|E_{CBM}|$ が大きいほど、P型化は $|E_{VBM}|$ が小さいほど容易です。上記の CdF₂の場合を考えてみましょう。 $|E_{VBM}|$ は 12eV と通常の酸化物よりも 4~5eV も大きく (E_{CBM} な

どは負であることに注意)*7, P型化は極めて困難であ ることが予想されます.一方, E_{CBM} は-5eVでN型酸化 物,例えばCdOとほとんど同じ*8です.よって,CdF₂ はバンドギャップが極めて大きいにもかかわらず,電子 のドーピングが容易にでき,N型化できることが理解で きます.つまり,Cdを使うことで E_{CBM} を低いまま保ち ながら,Fを使うことで E_{VBM} を下げることが可能で,こ のように伝導帯と価電子帯を独立に制御することによっ て,超ワイドギャップなN型半導体が実現できているわ けです.ZrO₂はP型化が容易なものを除く酸化物と同 様に, E_{VBM} は-7~-8eVに位置しますので,これにバン ドギャップの値 5eVを加えると, E_{CBM} は-2~-3eVと高 くなってしまいます.この大きさではN型化はかなり困 難であると予測されます.

ここで、IV 族半導体である Si と Ge の E_{CBM} と E_{VBM} と 酸化物半導体のそれらとを比較してみましょう.バンド ラインナップから、酸化物では N 型化は $|E_{CBM}|$ が 4eV 以 上、P 型化は $|E_{VBM}|$ が 5.5eV 以下であれば容易なことが 読み取れますが、Si と Ge の E_{CBM} と E_{VBM} は、いずれも 余裕でこの範囲に入っており、ドーパント次第で P 型 /N 型のいずれにも転化が容易にできると予測され、実 際と合致します.このように同一の物質で P 型にも N 型にも転化が可能な性質を両極性といい、PN 接合を形 成するのに最適です.酸化物のようにイオン性の高い結合からできている物質では一般にバンドギャップが大きく、さらに透明性をもたせようとすると E_{CBM} - E_{VBM} > 3eV という条件が加わりますので、透明酸化物に両極性を持たせることが相当に困難であることは、これまでの議論から理解できます¹⁰.

しかしながら, *E*_{CBM} や *E*_{VBM} が上記の範囲から外れて いても N 型化や P 型化が不可能という意味ではありま せん. 2 節でも述べたように,キャリアのドーピングが できるかどうかはプロセス次第です.この図からは P 型 化が容易ではないと予測される GaN も,赤崎および中 村らの努力によって達成され*⁹ 青色 LED が実現したこ と⁷⁾ は記憶に新しい.平たくいえば,普通の方法では難 しい,ということです.斬新なドーピングプロセス*¹¹ を 開拓することが,新しい半導体の世界を切り拓く鍵を 握っていると言ってもいいでしょう.

6. バンドラインナップと接合特性

半導体デバイス— PN 接合や Schottky ダイオード—を 設計する場合,半導体の電気特性を測定する際の金属電 極の選択などでは,半導体同士や半導体と金属の接合に よって電子構造がどのように変わるかを理解することが 重要です.まず,P型とN型の異なる半導体の接合を考



- *7 VBM はほとんどフッ素の 2p 軌道から構成されており、電気陰性 度が酸素よりも大きいために、 E_{VBM} は酸素の 2p よりも 4~5eV 低 くなります。
- *8 CBM は CdO, CdF₂ともに Cd5s 軌道から構成されていますので、 当然の結果といえるでしょう。
- *9 ただし、アクセプターレベルが VBM から 160meV と深いために、 室温での活性化率は 0.2% 程度と小さく、 P 型の特性は N 型のそ れよりも依然かなり劣っています。
- * 10 上記の N 型化のための $E_{CBM} < -4eV, P$ 型化のための $E_{VBM} > -5.5eV$ を認めてしまいますと, $E_{CBM} E_{VBM} = 1.5eV$ となってバンドギャップは 3eV 以上にはなりません.

図5 半導体 P/N 接合の電子状態

(上図) 接合前の電子状態. 各物質はそれぞれ孤立 しているので, 真空準位は同じですが, フェルミ準 位はずれており, 熱的に平衡にありません.

(下図)電荷の移動が起こるように両者を接触させると、フェルミ準位の高い物質から低い物質に電子が、逆方向に正孔が移動します.この電荷移動はフェルミ準位が一致するまで続き、熱平衡状態を実現します. 黒い丸が電子,白い丸が正孔を表しています.

(右図) 同種半導体の接合の場合.N型半導体の E_F はP型半導体の E_F よりも高いため,電子はN層か らP層へと移動します.その結果,接合界面に自 由キャリアのない枯渇層を形成し,その両側に電荷 の蓄積が起こり,枯渇層に電界と拡散電位を形成し ます.

(左図) 異種半導体の接合の場合. ここでは N 型半 導体の E_Fが P 型半導体よりも低くなる場合を考え ています. この場合は, 電子が P 層から N 層へ移 動し, N 層側の接合界面に電子の蓄積層, P 層側に 正孔の蓄積層を作ります. この蓄積層での電子と正 孔の直接再結合・再放出で電気特性が決まる場合は オーミック接触になります.

^{*11} 吉田らはドナーとアクセプターとなる不純物を両方をドープ することが、それぞれの準位を浅くして活性化率を上げるの に有効であるという提案をしています(T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., 38, L166 (1990)). 最近,私 たちは、高濃度のF⁺センターを利用した12CaO・7A1₂O₃の伝導 体化を報告しました(Science, 301, 626 (2003) & Nature, 419, 462 (2002)). これも新しいドービングコンセプトの一例に挙げてよ いと思います.

えてみましょう、両者を接合すると、図5のようにフェ ルミ準位がそろうように電子と正孔が移動し、接合界面 に電荷の分布を作ることで拡散電位とよばれる内部電位 が発生します、これがバリアとなって整流作用が生じま す. 拡散電位の大きさは、バンドラインナップのP型と N型のフェルミ準位の差分に等しくなります. このこと は逆に、いい加減に選んだ P型と N型半導体を接合させ ても、しっかりした整流特性を示すダイオードが必ずし もできないことを意味します.例を挙げましょう.P型 ZnRh₂O₄とN型Siの組み合わせを考えます.前者のE_F は-4.5eV 程度で、後者のそれも-4.5eV 程度でほぼ同じ です.よって、接合が理想的に形成されても拡散電位は ほとんどゼロで、電子と正孔が接合界面で直接再結合し てしまうため、オーミックな特性しか得られないことに なります*12. 以上のことから、PN ヘテロ接合を形成す る場合にはバンドラインナップが極めて重要になること がわかると思います。

次に、半導体と金属との接合を考えましょう、接合に は、電流-電圧(I-V)関係が直線的なオーミック型と、 バリアが大きく I-V関係が非直線的なショットキー型が あります. 金属の仕事関数 ϕ_{M} と、半導体の ϕ_{s} の大小関 係で、接合がオーミックになるか、ショットキー接触に なるかが決まります. すなわち, N型と金属の場合は $\phi_{M} < \phi_{e}$ P型と金属の場合は $\phi_{M} > \phi_{e}$ の関係を満たす と接触はオーミックに、それ以外ではショットキー型に なります. 図4に示すように, 化学的に安定な金属の仕 事関数は 4~6eV なので, P型 GaN のようにφ,が大きな 物質では、オーミック接触を得るための金属の選択が難 しくなることがわかります. 有機 EL では金属 Mg など 活性の高い金属を N 側電極に使用していますが、これは、 N 型有機分子のoがあまり大きくないので、オーミック 以上の説明から、P型とN型の半導体を接合させて、 I-V 特性を測定して見かけ上で整流特性が現れても、それが 半導体-半導体の接合ではなく、半導体と電極とのショッ トキー接触に起因する場合があるので、注意を要するこ とがわかります.

7. 不思議な例

5節で、透明酸化物で両極性の物質を実現するのは容 易ではないことを、バンドラインナップから説明しまし た.実際、これまでのところ、再現性よく両極性を示す 透明酸化物半導体は皆無にちかく、CuInO₂がほぼ唯一の 実証例⁸⁾です.この物質は図6(a)に示すデラフォサイ ト型という六方晶の結晶で、その一般式はABO₂(Aは 1価、Bは3価のカチオン)と表されます.AがCu⁺の とき、BがAl³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Y³⁺, Sc³⁺ などの多くの化合物が

* 12 実際に作製した接合もオーミックであることを確認しました.

知られており、いずれも P 型伝導性を示します⁹⁾. ところが、N 型にもなる物質は CuInO₂ だけです. Al³⁺、Ga³⁺と In³⁺の場合、通常の光学的な方法*¹³で求めたバンドギャップ(光学ギャップ)はそれぞれ、3.5eV (CuAlO₂)、



図 6

(a) デラフォサイト型結晶 CuBO₂の構造. O-Cu-Oのダンベル層が正 孔の伝導パスになっています. Bイオンが In³⁺の場合には稜共有でつな がった InO₂ 8 面体層が電子のパスになっていると考えられます.

(b) CuBO₂ (B=Al, Ga, In) のバンド構造の模式図. 横軸は波数ベクトル k. 縦軸は電子のエネルギーを表しています. 多くの物質のバンドギャップ は、VBM と CBM が同じ k 点にある直接遷移型と, 異なる k 点にある間 接遷移型に分けられ、光学吸収スペクトルのエネルギー依存性を調べる ことでそれぞれ, 直接遷移バンドギャップと間接遷移バンドギャップを 測定することができます. CuBO₂の VBM は Γ -F 間に、CBM は Γ 点にあ る間接遷移型であり、CBM は Al, Ga, In の s 軌道によって構成されてい ます. ところが、CuBO₂の Γ 点ではバンドギャップ近傍の光学遷移がす べて禁制であり、直接遷移を仮定して光学吸収スペクトルから測定した バンドギャップは, Γ -F-L 間の直接許容遷移によるギャップ-光学ギャッ プ E_{opt} - を見ていることになります. 一方で N 型ドービングのしやすさは 光学測定では見ることのできない E_{CBM} で決まります. さらに, E_{opt} を 決めている準位はこの順番で低くなるため、光学ギャップと N 型ドービ ングのしやすさに見かけ上のバラドックスが生じます.

3.6eV (CuGaO₂), 3.9eV (CuInO₂) で, 原子番号の大きい In 系で最大となっています. このような傾向は一般的に みられるものとは逆です. 価電子帯上端は Cu⁺の 3d 軌 道によって主に構成されており, 伝導帯下端には B イ オンの軌道成分がかなり寄与していますので, これらの 物質では E_{VBM} はほとんど変わらず, E_{CBM} が B の種類に よって変化し, バンドギャップが変わると考えるのが自 然です. そうすると, 光学ギャップの結果からは In 系 で E_{CBM} が最も高いことになり, 5 節で述べた考えに従う と, N型に最もなりにくいことになってしまい, 実験事 実と矛盾してしまうようにみえます.

米国再生可能エネルギー研究所 (NREL) の計算グルー プはこの問題をとりあげ、密度汎関数法と LAPW/APW 法という平面波を基底関数に用いたバンド計算*14 を行 い,矛盾のない説明を与えました¹⁰⁾.ここでは,そのあ らましを記します.計算されたバンド図を図6(b)に模 式的に示します. 逆格子空間の原点である Γ 点で比較す ると、価電子帯上端のエネルギーはどの系でもほぼ同じ ですが、伝導帯下端のエネルギーはAl, Ga, In の順に下 がっており、N型伝導体化のしやすさから予想される通 りになっています. しかしながら, このバンド間遷移は, 始状態と終状態の対称性が同じですので、光学遷移禁制 となり、光吸収の測定からはこのエネルギーギャップを 求めることはできません.実は、実験で求まったバンド ギャップは Γ-F, L-Z の間で生じた許容遷移に対応して います. E_{CBM} は Γ 点にあり, その位置は Al > Ga>>In で あり、In系が際立って低くなっています. これがN型 化の容易さの尺度ですので、 In 系だけが P 型化のみなら ず、N型化が可能である事実とよく合致します。多くの 半導体では, Γ点直上でのバンド間遷移は許容ですが, これらの物質では禁制なので、よりエネルギーの高いと ころまで強い吸収は生じません.これが CuInO2 を透明 にしつつ,かつ P/N 両極性にドープ可能という特異的な 特性を与えていることになります。

8. おわりに

バンドラインナップを例にとり、電子状態の理解がい かに酸化物を中心とするセラミックスの光・電子物性の 研究に重要で、研究を進める上で役立つかを、筆者らの 扱っている酸化物半導体を題材として紹介しました。光 触媒の分野では、同様のダイアグラムが、水を分解する 物質の探索に使われています¹¹⁾.また、次世代 Si ULSI テクノロジーに不可欠な High-K ゲート絶縁体の探索に おいても、バンドオフセットを知るためにバンドライン ナップが使われています¹²⁾.電子状態の記述にはハミル トニアンや仰々しい式がどうしても必要になってきます が、多くの物質の場合、既に解かれた結果や実測値があ ります.ですから、名著といわれる教科書やハンドブッ クを必要な時に参照すればよく、そこからいかにエッセ ンスとなる基本的事項を組み合わせて、統一的な描像を 探ったり、目的に応じた物質選択を行うかが、材料研究 者の腕のみせどころではないかと、筆者たちは考えてい ます.次回から応用編が長期間にわたり開講されますが、 理屈をきちんと理解するだけでなく、その中から本質的 な意味を具体的なイメージを作って抜き出し、材料・デ バイス設計に役立てていくことが大事であると思いま す.

最後に、本稿をまとめるにあたり、植田和茂(九州工 業大学)、太田裕道(科技団)および柳博(東京工業大 学応用セラミックス研究所)さんにはいろいろ議論をし ていただきました.また、本講座の担当委員である河本 邦仁先生(名古屋大学)には、原稿を読んでいただき有 益なご意見を頂きました.ここに感謝いたします.

文 献

- 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会編, "透明導電膜の技術"、オーム社(1999)
- 2) 鯉沼秀臣編, "酸化物エレクトロニクス", 培風館 (2001).
- H.Ohta, K.Nomura, H.Hiramatsu, K.Ueda, T.Kamiya, M.Hirano, H.Hosono, Solid State Electronics, in press.
- 4) H.Hosono et al., J.Phys.Condensed Matter, to be published.
- 5) H.Mizoguchi, M.Hirano, S.Fijitsu, T.Takeuchi, K.Ueda and H.Hosono, *Appl.phys.Lett.*, **80**, 1207 (2002).
- 6) S.B.Zhang, S.-H.Wei, and A.Zunger, *Phys.Rev.Lett.*, **84**, 1232 (2000) ; *J.Appl.Phys.*, **83**, 3192 (1998) .
- 7) 例えば、赤崎 勇編、"青色発光デバイスの魅力"、工業調査会(1997).
- 8) H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda and H. Hosono, *Appl.Phys.Lett.*, 78,1583 (2001); H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono, *Solid State Commun.*, 121,15 (2002).
- H.Kawazoe, H.Yanagi, K.Ueda and H.Hosono, MRS Bull., 25[8]
 28 (2000) .
- 10) X.Nie,S-H.Wei, and S.B.Zhang, *Phys.Rev.Lett.*, **88**, 066405 (2002) .
- 11) 例えば, 藤嶋 昭, "無機光化学(化学総説 no.39)"学会 出版センター(1983) p.97.
- 12) J.Robertson, MRS Bull., 27 [3] 217 (2002) .

[連絡先] 細野 秀雄(ほその ひでお)

〒 226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

東京工業大学応用セラミックス研究所セラミックス機能部門 E-mail: hosono@msl.titech.ac.jp

神谷 利夫(かみや としお)

東京工業大学応用セラミックス研究所セラミックス機能部門 E-mail: tkamiya@msl.titech.ac.jp

^{* 13} 直接許容型のバンド間遷移を仮定し、薄膜の光透過率測定からバンドギャップ $E_s \in (\alpha hv)^2 \propto (hv - E_s)$ の関係から求める. α は吸収係数.

^{* 14} Wien2k パッケージ, http://www.wien2k.at/