

# 高キャリア移動度を有する p 型酸化物半導体の開発

## Development of p-type oxide semiconductors with high carrier mobility

物質系専攻 66120 小林 玲緒

指導教員：高木 英典（教授）、野原 実（准教授）

キーワード：p 型酸化物半導体、高キャリア移動度

### 緒言

現在、酸化物半導体を用いた薄膜トランジスタ(TFT)が実用化目前となっている。これは、次世代 TFT に要求されている特性、すなわち【1】高キャリア移動度、【2】低プロセス温度、【3】可視光透明性の3点を満足する n 型酸化物が開発されたことによる。そのキャリア移動度は、代表的な TFT 材料であるアモルファスシリコンを上回っている。これは、n 型酸化物の伝導帯が分散の大きい金属元素のバンドからなり、キャリア移動度が高いためである。

一方で、p 型酸化物のデバイス応用は遅れている。それは上記の3条件を満たす p 型酸化物が無いためである。p 型酸化物では半導体の最も基本的な特性である高いキャリア移動度を実現する事さえ困難であると言える。これは、一般に酸化物では、正孔が伝導する価電子帯上端が局在性の強い O2p バンドからなるため、キャリア移動度が非常に低くなる事が原因である。

酸化物半導体の応用を進める上で、n 型と p 型を併用できなければ、低エネルギー消費かつ高速な動作を可能とする CMOS などのデバイスを作成する事ができない。そのため、p 型酸化物半導体の開発が求められている。

### 目的

本研究の目的は、高いキャリア移動度を有する p 型酸化物半導体を実現するためのバンド構造を設計し、その適否を実験的に検証することである。先に述べた通り、p 型酸化物半導体の移動度が低いのは、図 1 に示すように価電子帯上端が局在性の強い O2p バンドからなるためである。本研究では、この電子配置を避けるため、以下の3つの電子配置を考えた。

#### 1. d $t_{2g}^6$ 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

酸素に正八面体配位された遷移金属の d 軌道は結晶場分裂により縮退が解け、 $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道に分裂する。図 2 に示すように、 $d^6$  低スピン配置では占有された  $t_{2g}$  軌道が価電子帯を形成する。この遷移金属八面体が稜共有構造で並んだ場合、 $t_{2g}$  軌道は結合を形成し、その結果バンド分散が大きくなる。このため、高い正孔移動度が実現できると予想される。このモデル物質として、 $d^6$  低スピンの  $Rh^{3+}$  を含み、稜共有の  $RhO_6$  八面体を有するデラフォサイト構造の  $CuRhO_2$  (次ページ図 3) と、スピネル構造の  $MRh_2O_4$  ( $M = Zn, Mg, Cd$ ) (次ページ図 4) を取り上げる。

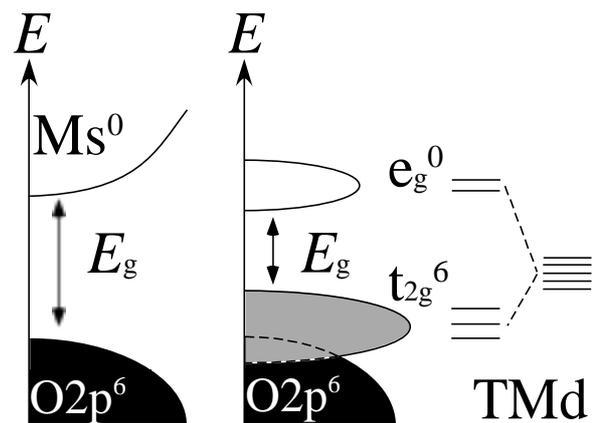


図 1(左) 典型金属酸化物の DOS(電子状態密度)

図 2(右) 価電子帯上端が遷移金属 d  $t_{2g}^6$  軌道からなる酸化物の DOS

## 2. $d^{10}$ 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

p 型酸化物半導体で最もキャリア移動度が高い  $\text{Cu}_2\text{O}$  や  $\text{CuAlO}_2$  は、図 5 に示す通り価電子帯上端が  $\text{Cu}3d^{10}$  軌道で形成されている[1][2]。  $\text{Cu}3d$  軌道は  $\text{O}2p$  軌道と近いエネルギーにあり、混成の大きな  $\text{Cu-O}$  バンドを正孔が高移動度で伝導する事が予想される。この条件を満たすモデル物質として  $\text{CuAlO}_2$  と同じデラフォサイト構造の  $\text{CuBO}_2$  と、高移動度でワイドギャップという酸化物と同様のメリットを持つカルコパイライト構造の  $\text{CuBS}_2$  を取り上げる。

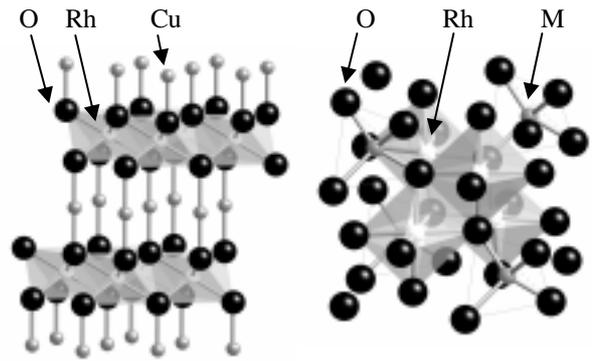


図 3(左)  $\text{CuRhO}_2$  の結晶構造

図 4(右)  $\text{MRh}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Zn, Mg, Cd}$ ) の結晶構造

## 3. $s^2$ 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

一般に酸化物を構成する金属の最外殻 s 軌道は非占有となるため、価電子帯として用いる事ができない。しかし第 5、第 6 周期の一部の典型金属を含む酸化物では、不活性電子対効果により  $5s$ 、 $6s$  軌道の電子が図 6 のように安定化し、最外殻 s 軌道が占有される。このような系では価電子帯上端は金属 s- $\text{O}2p$  反結合性軌道で形成される。この s-p 混成により、正孔の移動度が大きくできないか検証する。このモデル物質として、 $\text{Bi}6s$  軌道が占有された  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  と  $\text{BiVO}_4$ 、及び  $\text{Sn}5s$  軌道が占有された  $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  を取り上げる。

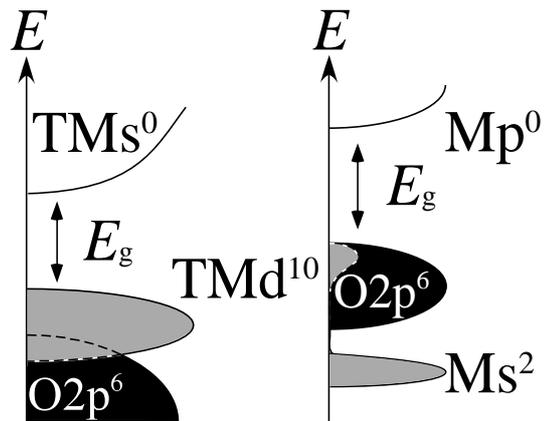


図 5(左) 価電子帯上端が遷移金属  $d^{10}$  軌道からなる酸化物の DOS

図 6(右) 価電子帯上端が金属 s- $\text{O}2p$  反結合性軌道からなる酸化物の DOS

## 実験結果及び検証

上記の各電子配置を持つモデル物質の実験結果、及び高キャリア移動度 p 型酸化物半導体実現への有効性の検証結果は以下の通りである。

表 1 各電子配置に対応するモデル物質の実験結果、及び有効性の適否

電子配置	化合物	合成法	合成・測定	適否	詳細
1. $d\ t_{2g}^6$	$\text{CuRhO}_2$	フラックス法			単結晶。高い正孔移動度を示す
	$\text{MRh}_2\text{O}_4$ ( $M = \text{Zn, Mg, Cd}$ )	固相合成		適	正孔移動度は不明
2. $d^{10}$	$\text{CuBO}_2$	液相合成	×	不明	物質自体得られず
	$\text{CuBS}_2$	高压合成			不純物が影響した輸送特性
3. $s^2$	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	固相合成			電気伝導せず
	$\text{BiVO}_4$	固相合成		否	電気伝導せず
	$\text{SnNb}_2\text{O}_6$	固相合成			電気伝導せず

## 1. $d\ t_{2g}^6$ 軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

$\text{CuO}$  を用いたフラックス法により、単結晶  $\text{CuRhO}_2$  を得た。固相合成法により、多結晶  $\text{MRh}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Zn, Mg, Cd}$ ) を得た。図 7 に示すようにノンドープの  $\text{CuRhO}_2$  は半導体的な電気伝導性を示した。Hall 抵抗は、図 7 のインセットに示すように正の磁場依存性を示し、キャリアが正孔である事が確認された。移動度はアモルファスシリコンの代表的な値を上回る  $\mu = 1.14\text{cm}^2/\text{Vs}$  であった。

MRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ではRh<sup>3+</sup>サイトへのMg<sup>2+</sup>ドーブにより抵抗率が順調に減少し、キャリアがドーブされている事を確認した。図8にZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のデータを代表して掲載する。移動度を見積もるためHall測定を試みたが、抵抗値が安定せず正確なHall抵抗を得る事ができなかった。

## 2. d<sup>10</sup>軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

CuBO<sub>2</sub>は得る事が出来なかった。CuBS<sub>2</sub>は高压合成により得られたが、不純物のCuS<sub>2</sub>による金属的な伝導のために、CuBS<sub>2</sub>固有の輸送特性を評価することはできなかった。これらの物質はイオン半径が極めて小さいホウ素を含むため、通常の合成法でデラフォサイト構造やカルコパイライト構造を得るのは難しい事が判明した。

## 3. s<sup>2</sup>軌道を価電子帯上端に用いる電子配置

Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、BiVO<sub>4</sub>、SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を固相合成により得た。ノンドーブ試料はそれぞれ絶縁体であった。ドーブした試料では格子定数の変化にドーブの影響が見られたものの、電気伝導を示さなかった。その理由として、電荷補償によりキャリアが消滅した可能性や、キャリアが局在しており移動度が非常に小さい事が考えられる。これより、実際には価電子帯上端においても局在性の強いO2p軌道のキャラクターが強い事が示唆される。

## まとめ

高いキャリア移動度を有するp型酸化物半導体を開発するため、価電子帯上端を【1】遷移金属d t<sub>2g</sub><sup>6</sup>軌道、【2】遷移金属d<sup>10</sup>軌道、【3】金属s<sup>2</sup>軌道で形成するという3種類の電子配置を考案した。次に、それぞれの電子配置を持つ物質を合成・測定し、適否を検証した。その結果、d t<sub>2g</sub><sup>6</sup>軌道を価電子帯上端に持つ電子配置が最も有望であるという事が判明した。この電子配置に基づき、結晶場分裂が大きく透明なp型酸化物半導体の開発や、低温製膜を試みる事で、さらなる応用上の進展が期待できる。

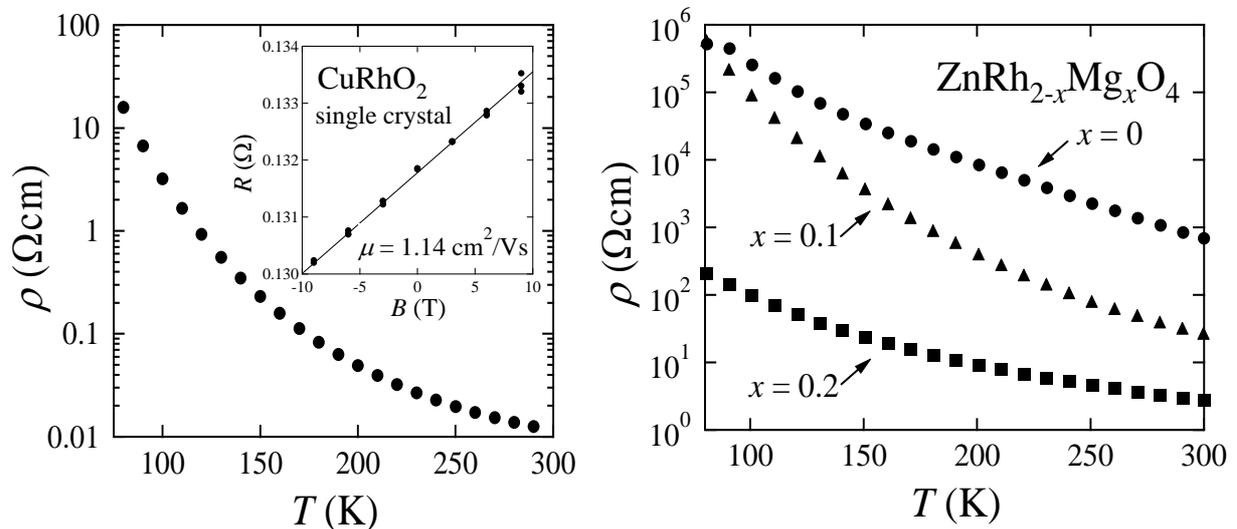


図7(左) CuRhO<sub>2</sub>単結晶の抵抗率温度依存性 (インセット:  $T = 300\text{K}$ におけるHall抵抗の磁場依存性)

図8(右) ZnRh<sub>2-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.1, 0.2$ )多結晶の抵抗率温度依存性

## 参考文献

- [1] J. Robertson, Phys. Rev. B **28**, 3378 (1983).
- [2] J. Robertson *et al.*, Thin Solid Films **411**, 96 (2002).