

透明バイポーラ酸化物半導体: ZrOS

Novel Transparent Bipolar Oxide Semiconductor: ZrOS

○新井 健司¹, 飯村 壮史¹, 金正煥², 細野 秀雄^{1,2} (1. 東工大フロンティア研, 2. 東工大元素セ)

○Takeshi Arai¹, Soshi Iimura¹, Junghwan Kim², Hideo Hosono^{1,2}

(1. MSL, Tokyo Institute of Technology, 2. MCES, Tokyo Institute of Technology)

E-mail: t-arai@mces.titech.ac.jp

【序論】高い可視光透明性を持つバイポーラ酸化物半導体は、次世代の透明エレクトロニクスを担う候補材料として大きな期待がある。これまでに当研究室では CuInO_2 や SnO という2つの双極性酸化物を報告したが、相安定性に難があった。そこで、より実用性の高い透明双極性半導体の探索を行った。これまで報告した n 型、および p 型半導体の満足すべき必要条件是前者では電子親和力($E_{\text{vac}} - E_{\text{CBM}}$) $< \sim 4$ eV、後者では、イオン化ポテンシャル($E_{\text{vac}} - E_{\text{CBM}}$) $> \sim 6$ eV である。よって、透明性の条件を単純にバンドギャップ > 2.5 eV とすると、満足する双極性半導体物質は存在しないことになる。そこで、応用上の光学許容遷移の大きさが 2.5 eV 以上を透明とした。さらに双極性の制御性を上げるために、欠陥を生成しにくい原子価の高いイオンと結晶構造を選択する必要がある。

【材料選択】上記の指針から、我々は、 PbFCl 型構造を持つ正方晶-酸硫化ジルコニウム($t\text{-ZrOS}$)に注目した。この結晶構造ではバンド端はいずれもカチオン同士またはアニオン同士の軌道で主に構成されるという特徴がある(Fig. 1)。すなわち、CBM は隣接する $\text{Zr-}4d_{x^2-y^2}$ 同士から成る結合性軌道と、VBM は $\text{S-}3p_{xy}$ 軌道から成る反結合性軌道が支配的である。ここで CBM を形成する $\text{Zr-}4d_{x^2-y^2}$ は、最近接の $\text{S, O-}2p$ と対称性から非結合を作り、深いエネルギー準位(大きな電子親和力)を形成するので、電子注入が可能になると考えた。

【結果】Fig. 2 にキャリア注入量に対する電気伝導度とゼーベック係数の変化を示す。ノンドープ時の伝導度は $\sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ と低く、欠損が少ないことを示唆している。一方、フッ素とイットリウムを 1atm%置換すると、伝導度は 2-3 桁上昇しゼーベック係数の符号反転が観察された。また、UPS 測定の結果から VBM と CBM は真空準位からそれぞれ -5.6, -4.0 eV に位置していた。この結果は先に述べたバイポーラ半導体の条件を満たしている。講演では、 $t\text{-ZrOS}$ の物性報告だけでなく、新規コンセプトとそれに基づいた物質の提案、および実験についても報告する。

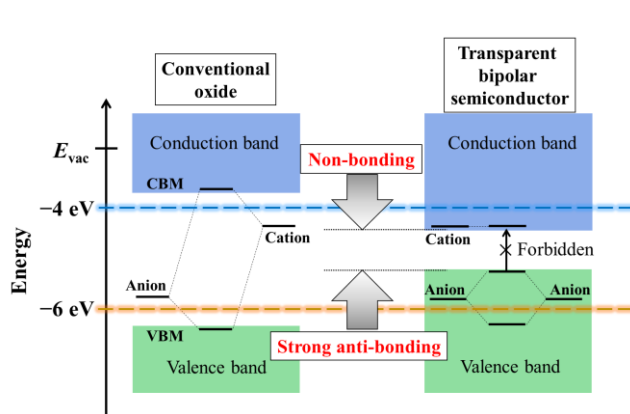


Fig. 1. Comparison in electronic structures between conventional oxide and candidates for transparent bipolar semiconductor

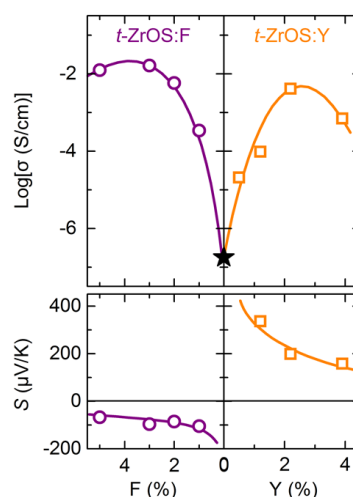


Fig. 2. Conductivity and Seebeck coefficient vs chemical doping in tetragonal ZrOS.

[1] H. Hosono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 090001 (2013)