Ce 及び H 共添加された In_2O_3 透明導電膜における Ce 価電子状態と高キャリア輸送特性

Electronic structure of Ce valence states and characteristics of carrier transport of high-mobility transparent conductive thin films of cerium-doped hydrogenated indium oxide

高知工科大総研 [1]，原子力機構 [2]，長州産業(株) [3]　○山本 哲也 [1]，小林 啓介 [1,2]，小林 英治 [3]，野本 淳一 [1]，牧野 久雄 [1]，小畠 雅明 [3]，斎藤 祐児 [3]，藤森 伸一 [3]，岡根 哲夫 [3]，山上 浩志 [3]

Kochi Univ. of Tech [1], JAEA [2], Choshu Ind. Co. Ltd. [3]　°Tetsuya Yamamoto[1], Keisuke Kobayashi[1,2], Eiji Kobayashi[3], Junichi Nomoto[1], Hisao Makino[1], Masaaki Kobata[3], Yuji Saitoh[3], Shinichi Fujimori[3], Tetsuo Okane[3], Hiroshi Yamagami[3]

E-mail: yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp

【背景】ヘテロ接合構造型太陽電池用[1] 透明電極として、セリウム (Ce) 及び水素 (H) 共添加された酸化インジウム (In_2O_3)（以下、ICOH と略記）多結晶薄膜 (膜厚: 100 nm) を研究開発した[2]。薄膜成膜法は直流アーク放電を用いた反応性プラズマ蒸着法 (基板温度: 150 ℃、成膜後の大気中アニール条件: 200 ℃、30 min) である。キャリア密度 2×10^{20} cm^{-3} において、ホール移動度 145 cm^2/Vs なる高いキャリア輸送特性を実現した[2]。一方、*n* 型ドーパントとしての役割が期待される Ce の電荷及びその価電子状態については、これまで検討が不十分であった。

【目的】Ce ([Ce]=[Xe] $(4f)^1(5d)^1(6s)^2$) の価電子状態とバンド構造とを解明し、キャリア輸送特性の特徴を検討した。H の高ホール移動度実現への効果については、未だ検討中である。

【方法】価電子状態及びバンド構造解明では、BL23SU, SPring8 の下記３つの測定法を用いた。硬 X 線光電子分光法（以下、HAXPES と略記）、X 線吸収分光法（以下、XASと略記）及び共鳴光電子分光法を用いた。

【結果・考察】

バルク状態評価を可能とさせる HAXPES の解析から、以下が判明した。ICOH の価電子帯は、高エネルギー側から、O 2*p* が主状態、O 2*p*, In 5*p* 軌道の混成状態及び O 2*p*, In 5*s* 軌道の混成状態から構成され、熱アニールは混成を強くする。局在軌道 Ce 4*f* は前記混成状態と弱いながらも相互作用を呈している。バンドギャップ中には Ce 3+イオン([Ce^{3+}]=[Xe] $(4f)^1(5d)^0(6s)^0$) 由来の状態 (a spatially localized in-gap state) が生じる。価電子帯上部及ぶ伝導帯下部にはアニール前後とも低格子秩序を反映した裾野（tail states）が生じる。XAS の解析からは、アニール前は Ce^{3+} が支配的であり、大気中熱アニールは Ce^{4+} の割合を高め、Ce のドナーとしての役割を促す効果があることが解った。Ce 3*d*-4*f* 吸収端を利用した場合の共鳴光電子分光法では、典型的な Fano 共鳴が観察された。解析から、非対称性パラメータ q 値の大きさは、前記４つの混成状態と Ce^{3+}、Ce^{4+} の濃度割合に大きく依存し、低エネルギー側になるに従い小さくなる傾向となることが判った。

静的誘電率 ε_s が大きい In_2O_3 (ε_s=8.9 ~ 9.5) であるが、Ce 4*f* 軌道は局在性が強く[3]、圧縮された状態であり、本サンプルでの CeO_2 濃度 3 wt.% では Ce 4*f* 軌道間の重なりの度合いが小さい。Ga 或いは Al 添加 ZnO 透明導電膜で観察される伝導帯下部不純物帯は形成しないと考えられる。$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$ で生成される過剰電子は電子間反発効果が十分小さい In_2O_3 ホスト伝導帯下部を占有する。その結果、高いホール移動度が観察される金属伝導が実現されたと結論した。

謝辞：渡部嘉様（長州産業株式会社）、山田陽一教授（山口大学）、鯉田崇上級主任研究員（産業技術総合研究所）、Dr. Monica Morales-Masis, The École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Dr. Christophe Ballif, EPFL に深く感謝する。

参考文献：[1] Eiji Koabayashi, Yoshimi Watabe, Tetsuya Yamamoto, and Yoichi Yamada, “Cerium oxide and hydrogen co-doped indium oxide films for high-efficiency silicon heterojunction solar cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, **149** (2016) pp. 75-80; [2] Eiji Kobayashi1, Yoshimi Watabe, and Tetsuya Yamamoto, “High-mobility transparent conductive thin films of cerium-doped hydrogenated indium oxide”, Appl. Phys. Express **8** (2015) pp. 015505-1-015505-3; [3] Tetsuya Yamamoto and Fusayoshi J. Ohkawa, “Competition between Kondo Effect and RKKY Exchange Interaction in Kondo Lattices”, J. Phys. Soc. Jpn, **57** (1988) pp. 3562-3567.