

透明酸化物半導体の 3 次元角度分解光電子分光

高橋和敏、今村真幸、Hyo Chang Jang^A、田中徹^A、斎藤勝彦、郭其新、Kin Man Yu^B,
Wladek Walukiewicz^{C, D}

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター、^A佐賀大学理工学研究科、

^BCity Univ. of Hong Kong, ^CLBNL, ^DUCB

酸化カドミウム CdO は電子有効質量が小さいために赤外域で高い透過率をもつ透明導電性材料であり、最近、Zn との混晶化により格子定数を減少させ光学バンドギャップが増加できることが報告されている[1]。しかしながら、光学測定においては Burstein-Moss 効果のためにバンドギャップを直接評価することが困難である。本研究では、MgO(001)基板上に MBE 法により作製した $rs\text{-Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x=1.0, 0.84, 0.60$)について、光子エネルギー14-130eV の放射光を用いた角度分解光電子分光により 3次元バンド構造を明らかにした[2]。Zn 量の増加において伝導帯底の位置は大きく変化しないのに対し、価電子帯は高結合エネルギー側にシフトすることがわかった。また、Zn3d の寄与のために pd 混成が減少し間接ギャップがより大きくなること、伝導帯は厚さ約 30Å の電荷蓄積層のために量子化サブバンドが形成されていることがわかった。

[1] D. Detert *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 232103 (2013). [2] K. Takahashi *et al.*, Sci. Rep. **9**, 8026 (2019).

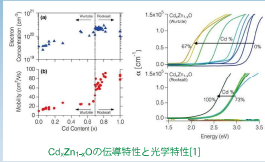
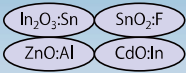
透明酸化物半導体の3次元角度分解光電子分光

高橋和敏, 今村真幸, Hyo Chang Jang^A, 田中徹^A, 斎藤勝彦,
郭其新, Kin Man Yu^B, Wladek Walukiewicz^{C, D}

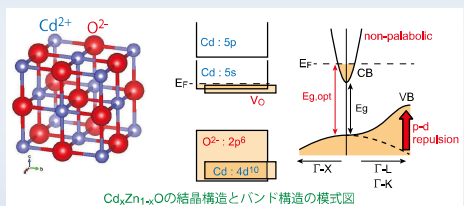
佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター, ^A佐賀大学理工学研究科,
^BCity Univ. of Hong Kong, ^CLBNL, ^DUCB

背景

透明導電性酸化物



CdO -- $E_g = 2.3 \sim 2.6$ eV, $n = 10^{18} \sim 10^{20}$ cm⁻³
小さな有効質量のため赤外域透過率が高い
Znでの置換 → 混成ギャップが増大
Zn 30%まで、高キャリア濃度と高移動度を示すrs構造を保持



伝導帯 : Cd 5s, 5p 酸素空孔などのため縮半導体
価電子帯 : O 2p -- キャリア濃度によって光学ギャップが変化
・光学測定からのバンドギャップ評価が難しい
(Burstein-Moss effect)
・p-d混成による間接ギャップの形成 [2]

[1] D. M. Deeter et al., Appl. Phys. Lett. **102**, 232103 (2013).
[2] A. Schliefe et al., Phys. Rev. B **73**, 245212 (2006).

本研究: 放射光角度分解光電子分光により、
Cd_xZn_{1-x}Oの3次元バンド構造を解明する

実験

【試料作製】

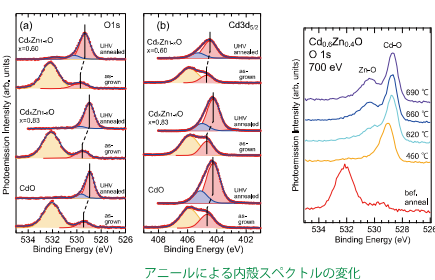
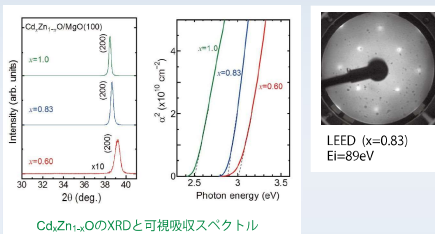
MBE法 (K-セル(Cd(6N), Zn(7N)), 酸素ラジカル源)
MgO(001)基板, T_{subst} = 250°C,
成長速度 1nm/min, 膜厚 100 nm

【試料評価】

RHEED, XRD, EDX, 可視吸収
ホール測定 → $n \sim 2.3 \sim 6.1 \times 10^{20}$ cm⁻³,
 $\mu \sim 25 \sim 62$ cm²/Vs

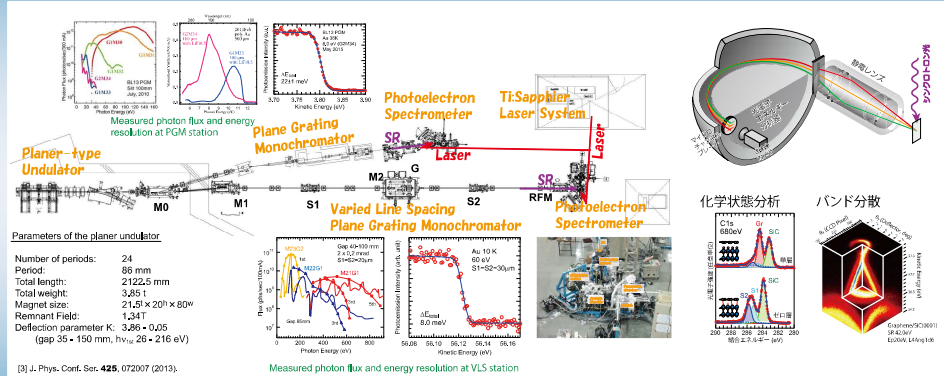
【測定】

UHV中300°Cアニールで清浄化, LEED
内殻 $h\nu = 700$ eV, バンド分散 $h\nu = 14 \sim 130$ eV,
T_{measure} = 室温



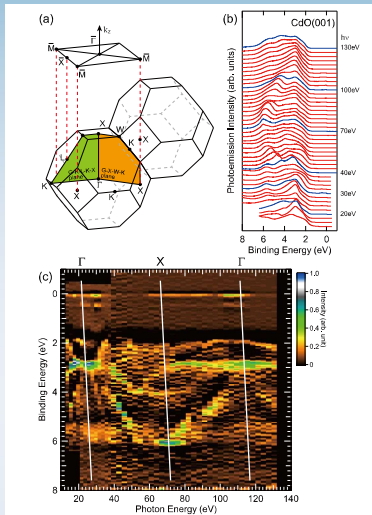
表面コンタミ(CdO, CdCO)の除去
バルク成分が低結合エネルギー側にシフト
高結合エネルギー側の副ピーク: 表面由来
600°Cを超えるアニール
では wz-ZnO が析出

佐賀大学ビームライン(SAGA-LS, BL13)

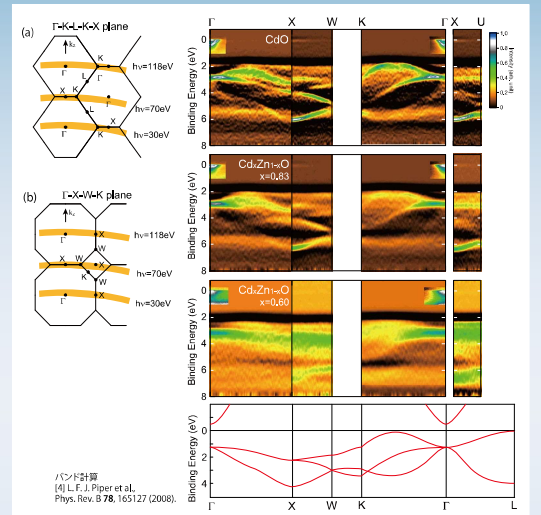


結果と考察

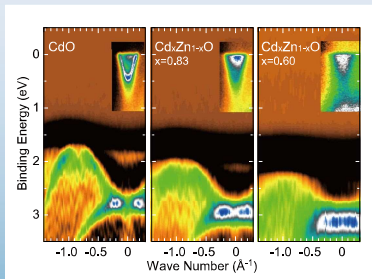
垂直放出スペクトルの励起エネルギー依存性



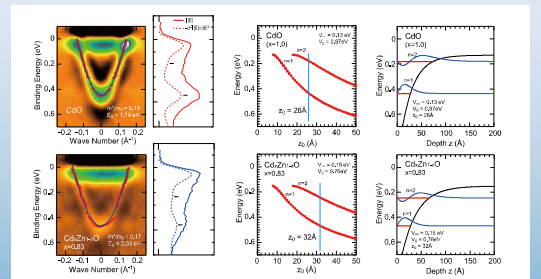
バンド分散関係のZn置換量依存性



価電子帯と伝導帯の詳細



量子化された伝導帯サブバンド



計算

伝導帯サブバンドのエネルギー固有値

Poisson-MTFAによる表面ポテンシャル [5] (modified Thomas-Fermi approximation)

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_0} [N_D^+ - n(x)] \quad N_D^+ : \text{bulk donor density}$$

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = 0 \quad \text{at } x=0 \quad \psi(0) : \text{static dielectric constant}$$

$$\psi(x) \rightarrow 0 \quad \text{at } x \rightarrow \infty \quad n : \text{carrier concentration}$$

境界条件
 $V(x) \rightarrow 0 \text{ at } x=0$
 $\frac{dV(x)}{dx} = -e \frac{d\psi(x)}{dx}$
 $\psi(x) \rightarrow 0 \text{ at } x \rightarrow \infty$

$n > 10^{19}$ cm⁻³ においては指数関数型で良く近似

$$V(x) = -V_0 e^{-x/\lambda_0}$$

1D Schrodinger eq. のエネルギー固有値と波動関数 [6]

$$E_0 = \hbar^2 p^2 / 8m^* z_0^2$$

p は Bessel 関数 $J_0(q) = 0, q = [8m^* V_0 z_0^2 / \hbar^2]^{1/2}$ により決定
 m^* の非放物線性 $m^*(E_0) = m_0^*(1 + 2E_0/E_g)$
 $\Psi(x) = J_0(q \cdot e^{-x/2\lambda_0})$

今回、バンドベンディング量が内殻単位のシフトと一致する [7] と仮定し、サブバンドのエネルギー値を再現する z_0 値を決定する。

[5] T. D. Veal et al., Phys. Stat. Sol. A **203**, 85 (2006).
[6] V. Jovicic et al., Nano Lett. **17**, 7339 (2017).
[7] P. D. C. King et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 236803 (2010).

まとめ

rs-Cd_{1-x}Zn_xO (x=1, 0.83, 0.60) について、14-130 eV での ARPES 測定により3次元バンド構造を明らかにした。

・Znドープ量の増加とともに、直接および間接ギャップが増加するが伝導帯底は大きな変化はしない。
E_{g, direct} = 1.79 → 2.03 → 2.0 eV
E_{g, indirect} = 0.78 → 1.09 → 1.2 eV : p-d repulsionの減少

・表面バンドベンディング領域への2次元電子ガス形成。
バルクキャリア濃度: 2.3×10^{19} cm⁻³
バンドベンディング: 0.8 - 1.1 eV
→ Z₀ ~ 30 Å の閉じ込めポテンシャル
→ 表面キャリア濃度: 3.4×10^{13} cm⁻²

K. Takahashi et al., Sci. Rep. **9**, 8026 (2019).