

実験課題名：軟X線吸収分光ならびに共鳴光電子分光を用いた Sn 系透明アモルファス
酸化物半導体の電子構造解析

実験責任者：小郷 洋一

(所属：東京工業大学 応用セラミックス研究所 博士課程3年)

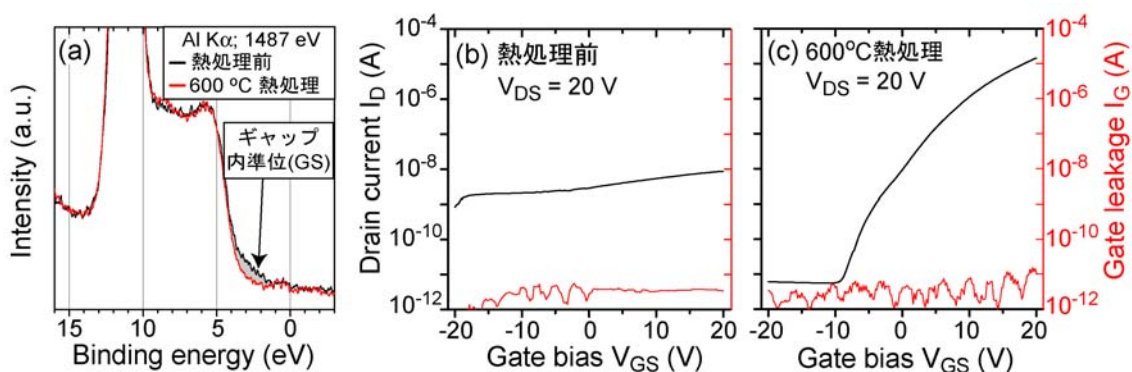
課題番号：2008A1734

ビームライン：SPring-8 BL27SU

[背景]アモルファス Si に代表されるアモルファス半導体では、その無秩序な構造に起因した準位がギャップ内に形成される。この準位はギャップ内準位(GS)と呼ばれ、伝導キャリアをトラップする準位となる。そのため、アモルファス半導体内ではキャリアはホッピング伝導を示し、その移動度は GS の低減とともに大きくなる。我々はアモルファス酸化物半導体 Sn-Ga-Zn-O(a-SGZO)においても、熱処理を施すことにより光電子分光で観測される価電子帯端のギャップ内準位を減少させることが出来ること[図 1(a)]、それにより薄膜トランジスタの On/Off 比が 10^1 から 10^5 へと改善することを示した[図 1(b),(c)]。アモルファス酸化物半導体は低温で高性能 TFT が作製できると期待されている新規材料であり、その GS の原因を明らかにすることにより、更なる TFT 特性の改善が期待できる。

共鳴光電子分光法は多元素からなる材料において、特定元素の電子構造への寄与を評価できる数少ない手法である。よって、共鳴光電子分光法により a-SGZO の GS を分析することで、その GS の原因を特定できると考えた。

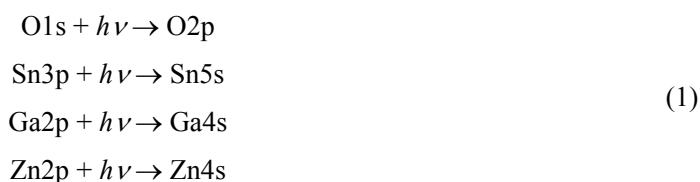
図 1, a-SGZO 薄膜の価電子帯光電子スペクトル(a)、熱処理前(b)および 600°C 熱処理後(c)の a-SGZO をチャネルとする TFT の伝達特性。価電子帯光電子スペクトルでは、熱処理による GS の減少が観測された。また、熱処理により TFT の動作が改善し、その On/Off 電流比は 10^1 から 10^5 へと改善した。



[目的]本研究では熱処理前のa-SGZOに存在するGSの原因を明らかにするために、共鳴光電子分光法によりGSを構成している元素、軌道を特定することを試みる。

[実験]ギャップ内準位を含む熱処理前のa-SGZO薄膜、および参照試料として結晶性のSnO、SnO₂薄膜を試料としてもちいた。ここで、Snの価数・酸素の配位数はSnO中でSn(II)・4配位、SnO₂中でSn(IV)・6配位となる。価数・配位数の異なる酸化スズを参照試料とした理由はa-SGZO薄膜内でのカチオンの価数・配位数の変化がGSの原因となる可能性がある。そこで通常、価電子帯を形成するO2pに加えて、陽イオン軌道(Sn5s, Ga4s, Zn4s)の価電子帯およびGSへの寄与を共鳴光電子分光法により評価することを試みた。

(1)のX線吸収による共鳴を観測する目的で、それぞれの試料についてSn3p_{5/2}、Ga2p_{3/2}、Zn2p_{3/2}、O1s吸収端でのXAS測定、共鳴光電子分光測定を行った。測定はBL27SUにて室温で行い、分光器の分解能は~170meVであった。



[結果・考察] a-SGZO薄膜についてSn3p_{5/2}、O1s吸収端でのXAS測定結果を図2(a)、(b)に、それぞれの吸収端前後での価電子帯光電子スペクトルを図2(c)、(d)に示す。ここで、XASスペクトル上に矢印で示したエネルギー位置に励起X線波長を合わせて光電子測定を行った。Sn3p_{5/2}吸収端では717.5eVを頂点とするX線吸収が観測されたが、その吸収は弱く、吸収端前後での吸収量の増分は~3%であった。それに対して、O1s吸収端では534.8eV、538.2eVの二つの頂点をもつ明確な吸収が観測され、吸収端前後での吸収量の増分は~25%であった。光電子測定では、図2(c)に示すように、本研究で注目するGSが観測された。しかし、Sn3p_{5/2}吸収端[図2(c)]では、価電子帯・GSともに吸収端前後で変化がなく共鳴は生じなかった。一方、O1s吸収端[図2(d)]では吸収量の増大とともに価電子帯の光電子強度が強くなることが確認できた。しかし、GSについてはO1s吸収端前後で光電子強度の変化は見られないことから、GSに対するO2p軌道の寄与は小さいことが分かる。また、Ga2p_{3/2}、Zn2p_{3/2}についてもXAS測定・価電子帯光電子測定を行ったが、Sn3p_{5/2}吸収端と同様に吸収が弱く、共鳴光電子は測定できなかった。

ここで、価数が既知である結晶性酸化スズSnO、SnO₂についてのSn3p_{5/2}吸収端でのXAS測定結果をそれぞれ図3(a)、(b)に示す。どちらのスペクトルでも吸収端前後での吸収量の増分は5~6%と弱い。よって、カチオンの電子状態・最近接の配位構造にかかわらず、Sn3p_{5/2}、Ga2p_{3/2}、Zn2p_{3/2}吸収端でのX線吸収が弱いために、共鳴増大によりGS準位を構成する元素を特定することはできなかった。

以上の結果より a-SGZO の価電子帯は主に O2p 軌道から成っていることが確認された。また、GS については O2p 軌道の寄与は価電子帯ほど大きくないことが分かった。よって、陽イオンの s 軌道および何らかの欠陥が GS の原因であると考えられる。GS の成因をさらに明確にするために、X 線発光分光による GS の分析を行うことも考えた。しかし、陽イオンの s 軌道による吸収が極めて弱い。よって、これらのイオンを励起しての発光分析は、共鳴光電子の測定と同様に、困難であると判断した。

[まとめ]以上、本研究をまとめると a-SGZO の価電子帯電子構造を、共鳴光電子分光法を用いて、評価した。その結果、価電子帯上部は、酸素吸収端での共鳴光電子が観測できたので、主に O2p 軌道から成っていることが分かった。また、GS については、酸素吸収端での共鳴光電子は観測できなかった。GS の原因としては陽イオンの s 軌道(Sn5s, Ga4s, Zn4s)および何らかの欠陥準位が考えられる。しかし、陽イオンの X 線吸収が弱いために、X 線吸収をもとにした光電子分光や発光分光によって原因を特定することは困難であると考えられる。

図 2, a-SGZO 薄膜の XAS および価電子帯光電子スペクトル (a), Sn3p_{5/2} 吸収端での XAS 測定結果 (b), O1s 吸収端での XAS 測定結果 (c), Sn3p_{5/2} 吸収端での価電子帯光電子スペクトル、(d), O1s 吸収端での価電子帯光電子スペクトル。光電子スペクトルは XAS において矢印で示したエネルギーの励起 X 線を用いて測定した。

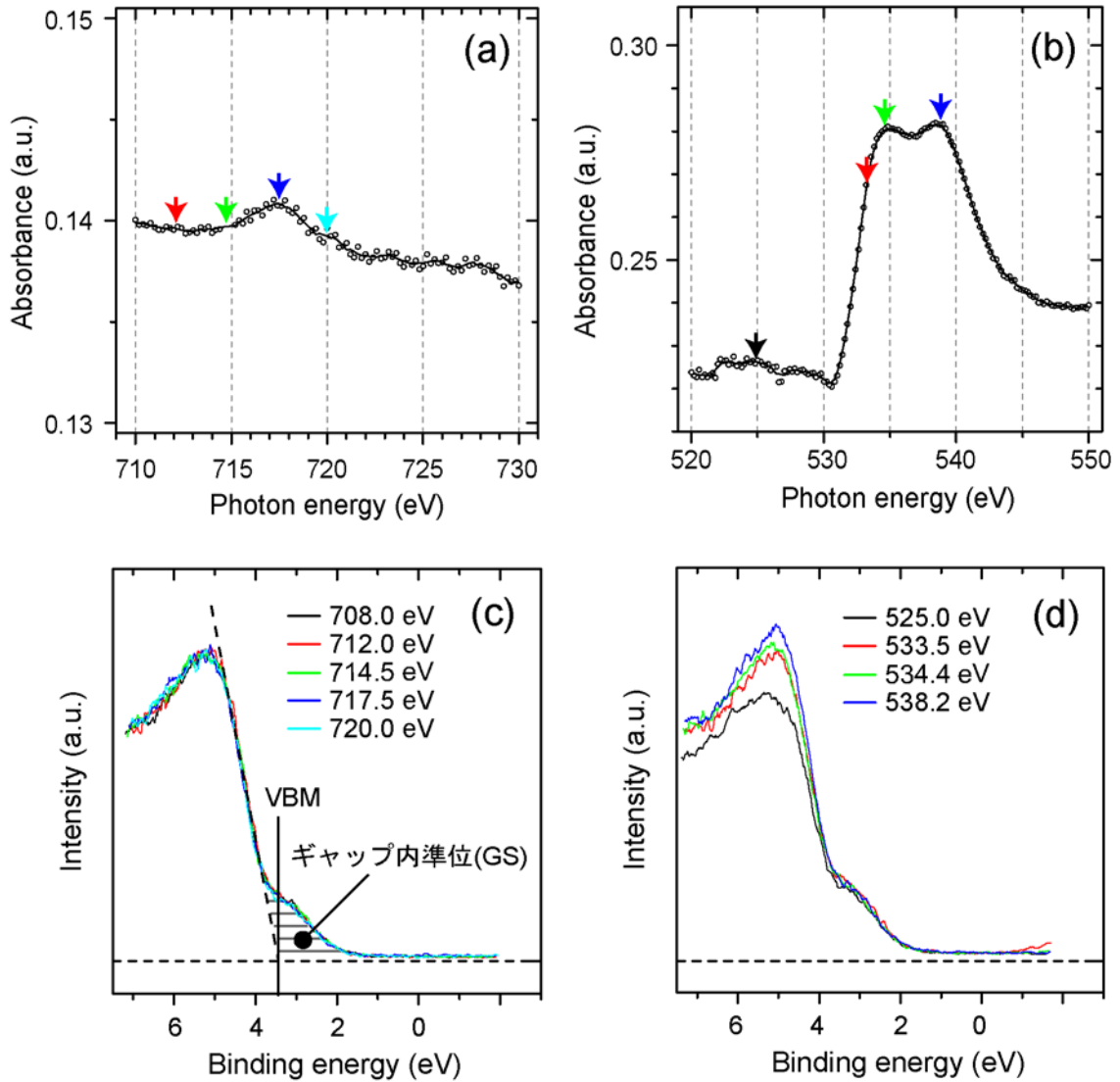


図 3, 結晶性 SnO 薄膜(a)、および SnO₂ 薄膜(b)についての Sn3p_{3/2} 吸収端での XAS 測定結果

