

ニューガラスとともに 50 年

その 1. 卒業研究：カルコゲナイドガラスとの出会い

大阪府立大学名誉教授

南 努

Fifty Years for New Glass Research

Part 1 : Chalcogenide Glass Research for Bachelor and Ph. D

Tsutomu Minami

Professor Emeritus, Osaka Prefecture University

1. はじめに：じゃんけんに負けて選んだ卒業研究

理工系の人にとっては、「研究」に触れるきっかけは「卒業研究」がほとんどではないかと思う。2014 年のノーベル物理学賞が、赤崎勇先生、天野浩先生、中村修二先生の 3 人に授与されたことはまだ記憶に新しい。3 人の中の天野先生は赤崎先生のもとで卒業研究をし、そのときに与えられたテーマが窒化ガリウムであり、それがノーベル賞にまで至ったと報じられている。このようにノーベル賞まで至る例は極めて少ないと思われるが、卒業研究がその後の人生に大きな影響を与えた例はかなり多いのではないかと思う。

この New Glass の「私の研究ヒストリー」にこれまでに登場されている作花先生、曾我先生、山根先生の 3 人ともが、卒業研究に選んだ研究室を中心に研究に携わってこられたことを読み取ることができる。大学関係者だけでなく、企業で活躍されている方々も例外ではないであろう。

私もまさにその流れの一人で、卒業研究で「無機化学講座」に入り、1 年間カリフォルニア大学に留学した以外は、ずっと同じ研究室で研究生活を全うした。ただ、上記の 3 先生と少し事情の違う点がある。3 先生は積極的に研究室を選ばれたのに対して、私は「じゃんけんに負けて」仕方なく選んだのが無機化学講座であった。1960 年 4 月に大阪府立大学工学部応用化学科に入学し、1963 年 4 月から卒業研究を始めることになっていた。その年が明けたころ、卒業研究受講予定者全員が、一つの教室に集められた。8 つの講座（研究室）があり、60 数人の予定者がいたので、学科主任の先生が「講座による偏りがないように、8 プラスマイナス 1 人で、配属を決めるように」とだけ言って、あとは学生が自主的に決めることになった。

1960 年代から、いわゆる高度成長が始まり、石油化学や高分子化学が勃興してきていたので、勢いその関係の研究をしている講座に希望者が集中することになった。私もそういう講座を希望したが、希望者が多過ぎるので「じゃんけんで決めよう」ということになった。残念ながらじゃんけんに負けた。第 2 希望の講座は、丁度 8 人で満杯になっていたの、そこに入ることも難しく、止むを得ず、誰も希望者の

〒589-0023 大阪狭山市大野台 2-7-1

TEL 072-367-1892

FAX 072-367-1892

E-mail : 912.minami@gmail.com

いない「無機化学講座」に行くことにした。

無機化学講座では、当時助教授であった田中雅美先生の指導を受けることになった。研究テーマとして与えられたのは「常圧蒸着法によるカルコゲナイドガラスの作製と赤外吸収スペクトル」であった。カルコゲナイドガラスという言葉も、赤外吸収スペクトルという言葉もそれまでに耳にしたことはなく、新鮮な印象を受けた。

こうして始まった「私の研究ヒストリー」を3回に分けて述べる。

2. カルコゲナイドガラス：ガラス半導体との出会い

ヒーターとしてのカンタル線を炉心管に巻きつけ、その上に断熱材を巻きつけて電気炉を組み立てることから実験がスタートした。As-S系のガラス膜を蒸着法で作製し、そのころ応用化学科に導入されたばかりの「赤外吸収スペクトル測定装置」で赤外吸収スペクトルを測定し、ガラスの構造を調べることが研究の中心であった。

一方で、*Chemical Abstracts* と *Physics and Chemistry of Glasses* の巻末にある抄録を手がかりに、文献調査を始めた。その過程で「カルコゲナイドガラス」は「ガラス半導体」になることを知った。1960年代の前半は「半導体」という言葉が非常に新鮮な輝きをもっていたので、そういう研究をしたいと強く意識するようになった。当時大阪府立大学の応用化学科には、半導体の研究をしておられる先生がいなかったが、研究室の服部信先生（当時助手、後広島大学教授）に相談したところ、電気工学科にII-VI族やIII-V族の化合物半導体の研究をしている宮内武教授（故人）の研究室があると教えられ、紹介していただいた。宮内研究室の雑誌会や輪講に加わって、半導体の勉強を始めた。

余談であるが、当時複写機は貴重な機器で、それほどやすやすとは使用できなかったので、

これはという抄録を見つけると、それをレポート用紙に筆写した。この「筆写」がのちに科学論文を書く上で、かなり役立ったように思う。私自身が教授になって研究室のスタッフや学生を指導するとき、これはという論文を見つけて、それを筆写することを「写経」と称してかなりの人に強要し、点検もした。強要されたほうはいい迷惑だったかもしれない。

大学院に進んだとき、半導体を研究するには、物理学が必須であるので、Kittel の「固体物理学入門」¹⁾を勉強しようと思い立った。一人で勉強を続けることの困難を考えて、友人の井上明君（修了後、(株)日本触媒）を誘って、二人で輪読をすることにした。どれだけ理解できたかまったく自信はないが、いくらかの役には立ったかなと思う。修士課程を終えるときに、田中先生は教授に昇進されておられ、助手にならないかと声を掛けて下さった。喜んでお受けした。1966年4月（24歳）から助手に採用された。

研究を進める上で、作製したガラスの電気伝導度をどうやって測定すればよいのかもおぼつかない状況であったが、宮内研究室に出入りできたことは大変役立った。菌村肇先生（当時助教授、後近畿大学教授）にイロハから教えていただいた。初期の測定では電極として、「銀ペースト」を使用していたが、高温での測定には不適當なことがわかったので、アルミニウムの蒸着膜を電極とするために、「真空蒸着装置」を自作した。直径30 cm、高さ35 cm くらいもある少々大き過ぎるベルジャー、真空ポンプ、基板などを購入し、組み立てて、アルミニウムを蒸着できたときは、大変嬉しかったことを思い出す。

それまでも何編かの論文は発表していたが、電気伝導に関する最初の論文を *J. Non-Crystalline Solids* に発表した²⁾。これがその後の私の「ガラス半導体研究」の出発点になった。As-S-Te系からスタートしたが、As-Se-Te系、Si-As-Te系、Ge-As-Te系など、多く

のガラス半導体を作製し、その特性を明らかにする研究を続け、それらの成果を中心にまとめて「カルコゲン化合物ガラスの材料物性に関する研究」というテーマで学位を得た(1971年5月)。電気工学科と応用化学科では、学問体系とか基礎科目はまったく異なるが、「材料開発」という点では共通性の高いことも知った。

3. n型ガラス半導体の開発

高純度の結晶Siに、BやPを極めて少量添加(ドーピング)することによって、電気伝導のタイプをp型やn型に制御できることは、改めていうまでもないことである。ところがガラス半導体の場合には、伝導のタイプをこのように簡単には制御できない。無秩序なガラス構造に起因する多数の不純物準位が、バンド構造の禁制帯中に存在するためである。通常は、p型のガラス半導体しか得られない。伝導タイプの制御は不可能であると主張する論文すら発表されていた。

あるとき(1977年7月)、企業の研究者から電話があり、「先日開かれた非晶質半導体国際会議で、オブシンスキー(Stanford Ovshinsky)さん(この分野では高名であった。故人)が、スパッタ法でWをドーピングして作った薄膜がn型になったことを報告して、話題を呼んでいましたが、南さんはどう思いますか?」と問われた。とっさに適切な答えをすることは出来なかったし、薄膜を作るためのスパッタ装置もなかったが、非常に強い刺激となった。

「薄膜ではなく、バルクで作ってみよう」と思い立った。電気工学科の雑誌会で、Bi₂Se₃のn型半導体についての報告を聞いたことを思い出し、「Biを添加しよう」と考えた。上に書いたように、ドーピングでは伝導の型を制御できないので、もっと多量に添加する必要がある。パーセントオーダーで添加することを、ドーピングに対して「化学修飾(chemical modification)」と呼ぶ。Ge-Se系に、Biを10%添加したガラスをまず作ることにした。伝導のタイ

プは「熱起電能」で判定した。熱起電能の測定装置は、一緒に研究していた峠 登博士(当時助手、のち近畿大学教授、故人)が手作りしたものである。最初に作ったGe-Bi-Se系ガラスの熱起電能を測定していると、ペンレコーダーの針がn型を示す方向(試料の高温側が+)に動き出したのを、見ていた峠さんと大学院生の山元良高君(修了後、シャープ(株))と、喜び合ってからもう40年近くなるが、忘れることができない(36歳)。

大急ぎで*Applied Physics Letters*に投稿した³⁾。化学修飾によってバルクガラス半導体の伝導タイプの制御に成功したことになる。Bi以外に、周期表でBiの左隣にあるPbによる化学修飾でもn型が得られること⁴⁾、もう一つ左隣のTlではn型にまではならないものの、電子の寄与が大きくなることも明らかにした⁵⁾。さらに、こうして得たn型と従来から知られているp型とを使って、p-n接合の作製にも成功した⁶⁾。

これら一連の研究成果は、それなりに評価を得たと思うが、1990年ごろにはガラス半導体の研究から手を引いた。一つはガラス半導体に固有の問題として、電子やホール移動度が大きくなること、もう一つは、研究を始めた初期に「半導体」と触れたので、研究の方向をうんと「応用物理」に舵を切り、それなりの成果も上げたように思ったが、正直なところ、異なる分野の壁を突き破って核心に迫ることは出来ないと感じたからである。

文献

- 1) C. Kittel 著, 宇野良清, 森田章, 津屋昇, 山下次郎訳, 「固体物理学入門」, 丸善(1963).
- 2) T. Minami, M. Hattori, F. Nakamachi, M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, 3, 327 (1970).
- 3) N. Tohge, Y. Yamamoto, T. Minami, M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 34, 640 (1979).
- 4) N. Tohge, H. Matsuo, T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, 95/96, 809 (1987).

5) N. Tohge, K. Kanda, T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.* , 94, 226, (1986).

6) N. Tohge, K. Kanda, T. Minami, *Appl. Phys. Lett.* , 48, 1739 (1986).