

異端もまたよし 4. アモルファスカルコゲナイドの欠陥と伝導性制御

東京工業大学名誉教授

川 副 博 司

Heretic? I don't mind. 4. How can we control electronic conductivity of a-chalcogenides?

Hiroshi Kawazoe

Emeritus Prof., Tokyo Institute of Technology

1. アモルファスカルコゲナイド半導体 (a-chal) という言葉を聞いたのは、1980年頃のことだったのだろうか。電総研の並河洋さん(故人)が主催された講演会で、田中一宜さん(当時電総研)がa-chalの欠陥モデルについて解説された。これは、VAP (Valence Alternating Pair) と呼ばれる構造欠陥モデルで、a-chal材料 (S, Se, As₂S₃, As₂Se₃, GeS₂等)の置換ドーピングによる伝導性制御の試みが悉く不成功に終わっていた事実を説明するものである。この理論の原型である荷電欠陥モデルを提案したMottがその業績によりノーベル物理学賞(1977)を受賞したこともあり、VAPはa-chal学界における「基本概念」として定着していた。この解説を聞いたとき、私は軽いショックを感じた。基礎物理概念に基づいてモデルを創り、それを利用して実際の現象を理解する科学的研究方法に驚いたのである。残念ながら酸化物ガラスの世界では、未だ各論的科学が主役を演じていたからである。

2. しばらく忘れていたVAPの記憶が呼び覚まされたのは、先号で紹介した光ファイバ中の線引き誘起欠陥の研究に目鼻がついた頃である。この時ふと、「VAPモデルの適用は誤りで

はないか」という疑問が思い浮かんだ。理由を以下に説明する。少々科学的内容に立ち入ることをご容赦願いたい。VAPとは何か? A. ドーパントを添加しても電子伝導性が発現しないのは、フェルミ準位がバンドギャップ中央にピン止めされているからである。B. 何がピン止めしているのか? VAPが存在するからである。Seを例として考える。Seは鎖状高分子である。従って必ず鎖端を持つ。鎖端の電子状態は電氣的に中性な対電子ではなく、電子数が0個の+か、2個の-に荷電しているものと仮定する。+荷電をもつ鎖端は鎖中の2配位Seが持つlone pair (塩基)の供与を受け、これと結合し安定化する。近傍には電荷補償のため荷電の鎖端が存在する。C. ドーパントによって持ち込まれた過剰電子あるいは過剰正孔は、ギャップ中央の対電子となるので、熱励起のための活性化Eは約1eVとなり電子伝導性は発現しない。

3. 何が疑問なのか。前号で紹介したようにSiO₂系ファイバの線引き誘起欠陥は、電氣的に中性なラジカル開裂生成物、O₃≡Si-O→O₃≡Si·+·O-であった。しかるにa-chalの場合にはイオンの開裂物である荷電欠陥が生成するという。私の直観では、「これはおかしい。よりイオンの結合の酸化物で電氣的に中性な欠

陥が観測されているのだから、より共有的結合のカルコゲナイドでは荷電欠陥である筈はない」と教える。そこで、これを実証してみることにした。1984年頃のことである。M2になった渡邊裕一がこれを担当した。彼はこの時点で既にリン酸塩ガラス中のN関連欠陥の構造決定、また光fiber中のGeに関する電子捕獲中心及びE'センターの構造決定に成功しており、博士論文を書くために十分な研究実績を積み重ねていた。従って、この様な挑戦的研究に転向することに不安はなかった。

4. a-chal系の欠陥に関する我々の研究結果は、PRBに掲載された以下の4論文に集約されている (*Phys. Rev. B* 38, 5661-5667 (1988) ; *ibid* 5668-5676 (1988) ; *ibid* 5677-5683 (1988) ; *Phys. Rev. B* 40, 3133-3142 (1989))。我々の第一着手は以下の通り。系としてSを選び、その液体状態での鎖端が中性欠陥のラジカルであることを実証すること、である。融解状態でのESRを直接測定するため、高温セルを自作した。これには実験技術にたけた柳田 (M2) が当たった。結果は極めて明快。sulfur 融解液中の鎖端はラジカルであることが実証された。ついでこの手法をa-chalの代表的系である As_2S_3 に適用した。この場合もS系同様、高温液体状態では高濃度のラジカルが検出されている (As_2S_3 結晶は層状分子性結晶であるため、その融点は $310^\circ C$ と低い。従って低温液体は分子間結合が解離した分子性液体であるため、ラジカルは検出されない)。以上から、ガラス前駆体である液体状態における結合欠陥は、荷電欠陥ではなく電氣的に中性なラジカルであることが結論された。

5. 次なる問題は、大部分のa-chal固体においては液体中で存在するラジカルがガラス中に残存しない理由の解明である。我々は、 GeS_2 ガラスに於いては例外的に電氣的な中性欠陥-S・が検出されていた事実 (荒井ら (電総研)) に注目した。これは、VAPモデルに従えば生成しない筈の欠陥種である。従って関連学界に

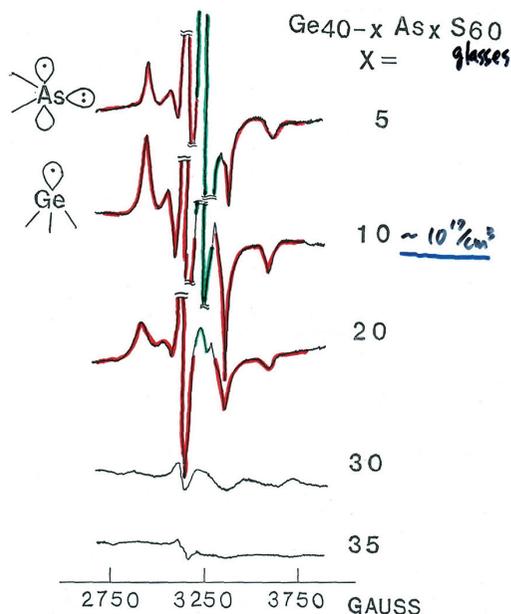


図1 $Ge_{40-x}As_xS_{60}$ ガラスのESRスペクトル ($x=5\sim 35$)
赤は $As\cdot$ (^{75}As のHFS), 緑は $Ge\cdot$ ラジカルの吸収線形を示す。

於いては、この系には何か特殊な理由があると考えることにして、議論の対象外としていた。我々は逆に、この実験事実こそ問題を解く鍵があると考えた。ここで、渡辺の際立った化学的センスが発揮された。彼は融解液中の欠陥構造と、これらが冷却過程でどのように再結合するかを明らかにしたのである。図1は $Ge_{35-x}As_xS_{60}$ ガラスのESRを示す。この組成は、化学量論比よりもSが少なくなるように、即ちGe-Ge, As-As及びGe-As結合が含まれるように選ばれている。赤で記したスペクトルは $As\cdot$ (^{75}As のHFS) の、また緑は $Ge\cdot$ の線形である。上方から下方にGe/As比が小さくなるに従い、 $Ge\cdot/As\cdot$ 比が小さくなる事、同時に全スピン濃度が小さくなる事が分かる。即ちGe分率が大きいほどガラス中に残存するラジカル濃度が高いことがわかる。

6. 以上の結果から考えられる反応モデルを図2に示す。先ず GeS_2 系を考える。この系は、主としてGe-S結合からなるframework構造

Summary

3次元向の再結合と Kinetics

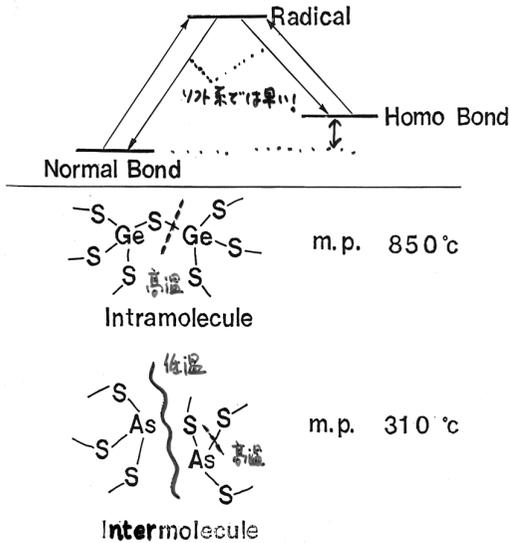


図2 GeS₂系及びAs₂S₃系の融解及び再結合反応の模式図

Normal bondはGe-S結合又はAs-S結合を、Homo bondは、Ge-Ge、As-As、又はS-S結合を表す。

である。融解にはこれらの共有性の高い結合の断裂が必要なため、融解点は850℃と高い。5項において述べたように、融解時の結合端はラジカル状態になっている。他方S、Se、As₂S₃、As₂Se₃などはすべて分子性固体であるため、最も高い融解点を持つAs₂S₃でも約310℃で融解する。勿論この温度では分子内の結合は未だ切断されていない。これらの系ではより高温域で分子内の結合のラジカル的断裂が起きる。この融解状態から冷却すると何が起きるか？高温安定構造のラジカルは、冷却過程で低温安定局所構造であるnormal bondあるいはhomo bondを形成して安定化する。それぞれの濃度は一つには組成によって決まる。より重要な制御因子は系の固さ、剛性の温度変化である。即ちラジカルから安定局所構造が生成する際は、構成原子の大きな再配列が必要である。この時GeS₂のようなframework構造の固い系では、相対的に高温でのみラジカルの再結合が可能で

あるため、結果的にラジカルが室温ガラスまで高濃度で残存する。これに対し分子性の系では、その分子間結合が弱いいためより低温域まで再結合・再配列が許容され、結果としてガラス中にはラジカルが残留しない。以上が我々の実証的解釈である。

7. ついで、何故置換 doping が不成功に終わっていたかという問題に取り組んだ。私の理解によれば、置換ドーピングとは格子束縛による電子励起である。従って、ドーピングが成立するためには、系の格子エネルギーが大きい事が必要条件となる。a-chal系に対して歴史的に行われてきた価電子制御の研究では、系として分子性結合の材料が使われていた。従ってここまで述べてきた我々の理解に従えば、そのような格子束縛のない系では価電子制御が実現される筈はない、と結論される。即ち、不成功の原因はVAPモデルとは無関係である。物理系研究者に分子性結合という弱い化学結合の存在に関する認識が欠落していたこと、それが誤った理解の原因である。以上がPRBに発表した論文の内容である。

8. これで決着と思いきや、我々の発表は信じがたい程の不当な扱いを受けてきた。私は4項から7項までに紹介した結果を国内では応物において発表してきたが、そこでは科学的な議論は行われず感情的な猛反発を受け続けた。また1987年ごろのアモルファス半導体の国際会議(Prague)においてはMottの面前でこれを発表した、no questionで終わってしまった。恐らく現在に至るまで、上に挙げた論文は殆ど読まれていないだろう。私は自分達の主張の正当性を確信しているが、我々の主張は関連学会で「ないもの」として扱われている。この国際的無視の一つの原因は、SpearとLeComberによってシランを原料としたグロー放電法によりa-Siのpn制御の成功が報じられた(Solid State Commun. 171193 (1975)) ことであろう。これを契機としてa-chalからa-Si系への研究者の大移動が生じていたのである。

9. どうすれば我々のモデルが正当と認められるのか。これが次なる問題として浮上した。a-chalの価電子制御を実現しよう。そうすれば嫌でも我々のモデルが正しいことに気づくだろう。渡辺のDr最終年度にM2の金子を組み合わせ、これを試みた。候補材料として In_2Se_3 を選んだ。当然ながらこの系は分子性結合を持たない固いwurtzite構造物質である。この結晶のband計算を行い、価電子制御に適している事を確認した。次いで種々のドーパントを添加した薄膜を作製し伝導性制御を試みた。表面的にはこの試みは不成功に終わっている。しかし、実態は以下のものであった。当時私はまともな薄膜作製装置をもたなかった。止む無く、電顕試料作製用真空蒸着装置をフラッシュ蒸着用に改造した。真空度、加熱電源、原料の均一加熱、基板温度などの諸条件を一定に制御する事に困難があった。その中で、図3に示すような高い伝導度を示す結果も得られていた。これ

は、当時実験を担当していた金子(M2)のノートである。しかしこのデータが得られた後、年度末まで再現実験を試みたが、ことごとく失敗に終わってしまった。そこで私は論文投稿を断念せざるを得なかった。ひとえに実験設備の貧弱さ故である。1988年のことであった。

10. 1990年に私は長津田の工材研に異動した。これを機に、研究の大転換を図った。流儀としては分光学を用いた解析の研究から電子機能性材料探索へ、対象材料としてはガラスから結晶系へ移った。そして具体的な主題をconductive insulatorと定めた。これについては次号で紹介することとする。まずかなりの先行投資を行って薄膜に関する実験装置を取り揃えた。新しい研究室の活動が軌道に乗った時、前項9で紹介したa-chalの伝導性制御実験が未完に終わっていることを思い出し、再度これを取り上げた。選択した系は In_2S_3 , framework構造を持つ固い材料である。あっけないくらい

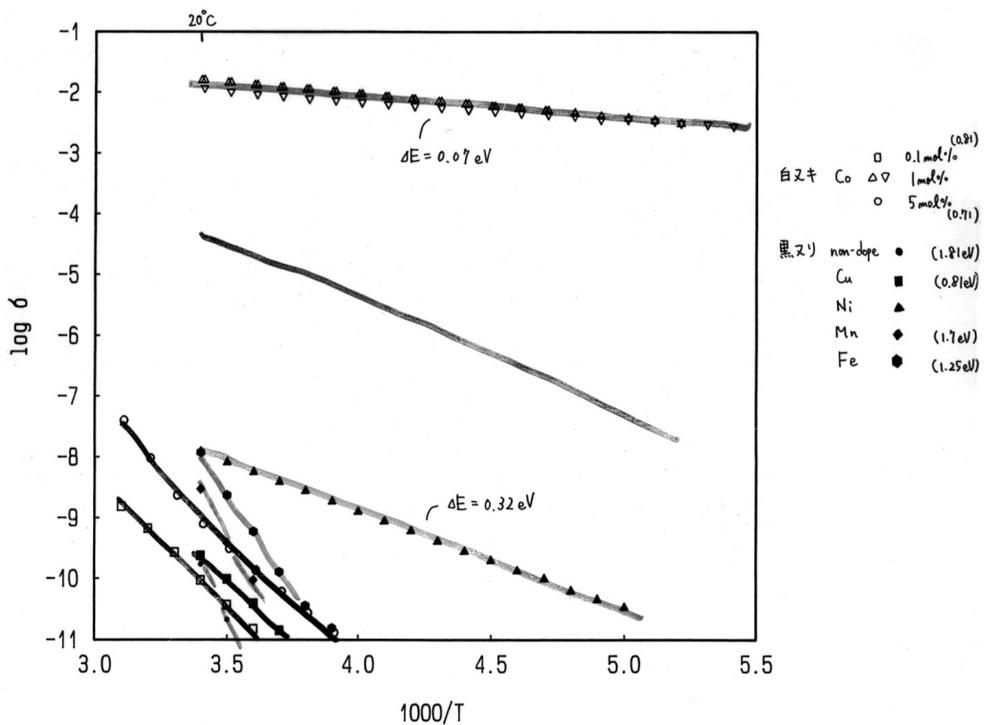


図3 種々のドーパントを含んだa-In₂Se₃薄膜の伝導度の温度依存性

容易に室温で $1E-1$ 程度の n 型伝導が観測された (JNCS 227-230804 (1998)). 以上 a-chal 材料に於いても, 系, 作製法, ドーピング法を適当に選択すれば伝導性の制御が可能であることが実証されたと云えるだろう。ここまで述べて

きた内容を素直に追えば, 我々が提案してきた描像が VAP よりもはるかに適切であることは明白だ。Mott をはじめ a-chal 系の主導的研究者であった人たちは未だ自らの誤りを認めていないが, 私としてはこれで決着とした。