

## 異端もまたよし 5. 伝導性絶縁体

東京工業大学名誉教授

川 副 博 司

### Heretic? I don't mind. 5. Conductive insulator

Hiroshi Kawazoe

Emeritus Prof., Tokyo Institute of Technology

1. 伝導性絶縁体は、私の造語である。何を馬鹿な！と意識してもらうために使い始めた。その「ここ」は以下の通り。私は大岡山時代に、量子化学と固体物理の講義を担当した。固体物理では、固体の分類の説明をどのようにしたら良いか悩んだ。周知のように C. Kittel などの標準的教科書では、半導体及び絶縁体を完全結晶を前提としたバンドギャップ  $E_g$  の大きさによって、即ち  $\sigma = Ne\mu$  における  $N$  (温度  $T$  において  $E_g$  を越えて熱励起される電子濃度) によって、半定量的に定義している。この分類は単純で分かりやすいので多くの初学者の心に残る。しかしながらこの理解のままでは、実用材料の世界で仕事はできない。例えば実用半導体の典型である Si 結晶は、絶縁体に分類されてしまう。私は、教師稼業にある身として、この乖離を放置していることに後ろめたさを感じていた。

2. この混乱を整理する道は、第一には、 $\sigma$  をバンドギャップ  $E_g$  だけで考えるのではなく、 $N$  と  $\mu$  の起源を把握することである。先号で紹介した a-chal 材料の伝導性制御に関する研究の中で、半導体におけるドーピングについて一言私論を述べた。実用材料に於いては、 $N$  は

ギャップ間の熱励起確率ではなく、小さい励起エネルギーを持つ (従って実用温度域ではすべてが熱励起されている) ドナーあるいはアクセプタ濃度によって決定されている。即ち  $N$  と  $E_g$  とは無関係である。この視点から重要な固体物理概念は、ドーピングの科学、あるいは価電子制御の科学、となるだろう。

3. 第二には、 $\mu$  に対する考慮である。この時、物理的視点からは、横軸に波数ベクトルをとったエネルギーバンド図において、伝導帯端あるいは価電子帯端の曲率から有効質量を考えることになる。あるいは化学的観点からは、バンドを LCAO 表示 (tight binding 形式) した際の主要構成 AO の寄与を問題にすることになる。このような理解によれば、 $E_g$  と  $N$  及び  $\mu$  との間には直接的相関はない。言い換えれば、Kittel 流表現では絶縁体に分類される固体物質の中に、有意な  $\sigma$  を持つ材料が存在する筈である。これを伝導性絶縁体と呼んだ。以上を具体的な研究課題として書き直すと、①有意な  $\mu$  を持ちうる材料の組成と構造の選択、②ドーピングによる価電子制御 (格子束縛による電子励起) が可能と考えられる系の絞り込み、③その作製方法の選択と実合成、④作製試料について反応・組成・構造の解明と諸性質の評価、となる。これは、私にとっては a-chal 半

導体の欠陥と価電子制御に関する研究の拡張と一般化である。このような問題意識が鮮明になったとき、たまたま私は長津田の工業材料研究所に異動となった。1990年のことである。新研究室立ち上げを機に、従来のガラスに関する解析的研究を棄て、主として結晶性材料を対象とした伝導性絶縁体研究に焦点を絞った。丁度 fever になり始めていた高温超伝導体研究に手を出す気はなかった。これは、他研究者が開拓した領域だからである。

4. 周知のように関連領域には、ZnO 及び Ba-TiO<sub>3</sub> バリスタ、またネサガラス（ガラス基板上にデポした SnO<sub>2</sub> 膜）及び ITO 透明導電膜、などの実用材料が存在する。またタングステンブロンズのような酸化物金属も知られている。さらには、津田氏による「電気伝導性酸化物」も出版されていた。従って、特に関連する技術者にとっては、酸化物伝導体の存在自体は常識であっただろう。その意味で、私にとっての課題は、3項で定義した問題を解決することによって、伝導性絶縁体、あるいはワイドギャップ伝導体として一般化された材料科学を創ることであった。

5. 最初に、n 型伝導体探索を取り上げた。探索の作業仮説を以下のように設定した。これを実験の進展に応じ refine すれば、一つの科学として定式化することができる筈だ。まず大きい  $\mu$  を持つ材料の組成条件として、ns<sup>0</sup> 電子配置を持つ重金属 p-block イオンが主成分であること、を仮定した。この時伝導帯端は、主としてこのイオンの ns 軌道から構成される筈である。さらに構造的条件を課す。例えばルチル鎖のような、稜共有八面体連結構造を選択する。この場合最近接 ns<sup>0</sup> イオン間には酸化物イオンがなく、ns 軌道間の重なりが大きくなる。次いでドーピングによる価電子制御が実現されやすい条件として、a-chal 研究の経験を適用し、単原子イオンからなり、格子エネルギーの大きい酸化物結晶系を選ぶこととした。上記作業仮説に従い我々が発見した n 型伝導性ワイド

ギャップ酸化物結晶は、MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (APL 61 1954 (1992) ; JJAP 32 L1260 (1993) ; JAP 76 7935 (1994)) をはじめとして 10 種類にのぼる。また有効性が実証されたドーピング法は、酸素欠損の導入、カチオン置換、及びイオン注入 (H, Li など) である。

6. p 型材料の探索に話を移す。この課題には大きな障害があった。大部分の酸化物では価電子帯端は酸素の 2p 軌道によって構成されており、局在性が強い。従って正孔が導入されたとしてもその移動度は著しく小さい。どうすれば価電子帯端の非局在化を図れるか。n 型の場合のような手掛かりはない。着手後 1 年程は試行錯誤の日々を重ねた。解決の糸口を得たのは、以下に記す実験中のことである。当時私は 2 年間の予定で本務を分子研の UVSOR 施設に移していた (東工大併任)。そこで n 型伝導性を示す CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルのドナー電子を実験的に検出することを目論んで、SOR 光励起の UPS を測定していた。そして目の前に現れたスペクトルを見たとき、「あ！そうか。こうすればよいのだ」と気づいた。図 1 にそのスペクトルを示す (MRS Bull 25(8)28 (2000))。この試料ではドナー濃度が高いので、E<sub>f</sub> は伝導帯端にある。O 2p 電子による価電子帯は約 -4 eV に見られる。より深い -12 eV 及び -19 eV にある二

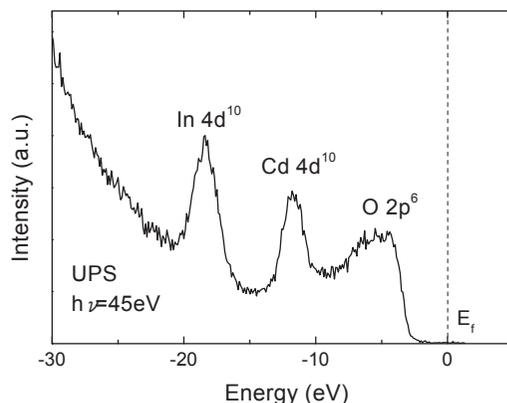


Fig. 1 UPS spectrum of donor-doped CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. Energy of the excitation light is 45 eV.

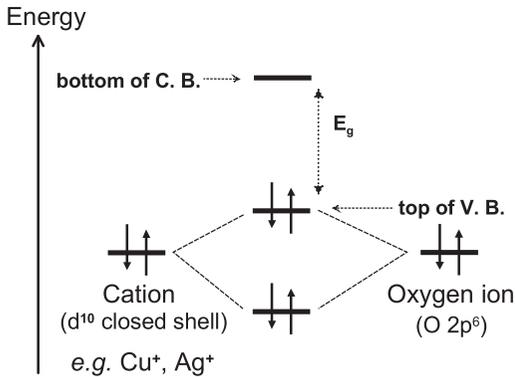


Fig. 2 Schematic illustration of bonding characteristics between  $O^{2-}$  and  $Ag^+$  or  $Cu^+$ . Considerable mixing is expected for the antibonding level which constitutes the top of valence band.

つのピークは、それぞれ  $Cd^{2+}$  と  $In^{3+}$  の  $4d^{10}$  閉殻電子である。ここで両元素が周期表上で隣りあっていること、及び同じ AO のエネルギーは原子番号が大きくなるに従って深くなること、とを思い起こすと、Cd の左隣の Ag が  $4d^{10}$  電子を持つ場合、そのエネルギーは  $O 2p$  のそれと重なることがわかる。以上の議論は周期がひとつ上の  $3d$  についても成立する。この条件を満足するイオン種は  $Ag^+$  及び  $Cu^+$  である。これらのイオンと酸化物イオンとの間の結合様式を模式的に図 2 に示した。即ち共に閉殻となっている  $d^{10}$  と  $p^6$  はほぼ同じエネルギーであるため、両者の mixing の大きい反結合性軌道が価電子帯端を構成する。それ故、首尾よくここに正孔を導入することができれば、それは  $d^{10}$  イオン及び酸化物イオンにわたって非局在化するだろう。即ち正孔の移動度は有意な値となるだろう。

7.  $Cu^+$  を主成分とする母結晶としてテラフォサイト構造の  $CuAlO_2$  を選び、この薄膜を単結晶サファイア基板上に PLD 法で作製した。その結果、室温で約  $1 Scm^{-1}$  程度の p 型伝導性を確認した (*Nature* 389 939 (1997))。p 型伝導性酸化物発見の初めての報告である。このアプローチの有効性は、 $SrCu_2O_2$  及  $AgInO_2$  など類似結晶について p 型伝導性を確認することに

より証明された。また  $CuInO_2$  については、pn 両伝導性が確認された。

8. 1 項に記したように、私の当初の目的は、伝導性絶縁体概念を関連科学における常識として定着させるという、純粋に科学的視点である。上述の研究結果を素直に眺めれば、この目的はほぼ達成されたと云えるだろう。その時点で私はこの世界から撤収し、全く異なる研究領域に転身することを考えていた。しかし諸般の事情によりこれを実現することができないまま、定年を迎えることになってしまった。事情とは以下の二つの環境条件である。1990 年代後半は、高温超電導体に関する関心がピークを迎えていた時期である。これに私達が開拓してきた「ワイドギャップ酸化物伝導体」が加わった結果、新たな研究・技術領域として Oxide Electronics が誕生した。行き掛かり上、私は同僚の鯉沼 (秀臣) さんとともにこの推進役を務めねばならなかった。第二は、技術との関連である。私は、大学研究者の役割は素材の提供までと考えていたが、企業技術者からは素子機能の確認までを守備範囲とするよう強く要請された。企業内で事業化目的の開発プロジェクトを提案する場合は、その実証データが必須であるという。また、共同研究者たる院生の中には、むしろそのような研究に志向を持つ者もいた。このような事情から、全酸化物ヘテロ pn 接合ダイオード (*APL* 75 2851 (1999)) 及び  $CuInO_2$  を用いたホモ pn 接合ダイオード (*SSC* 121 15 (2001)) を作製し、整流機能を実証した。以上で伝導性絶縁体材料が、半導体素子としての基本機能を持つことが証明されたことになる。

9. ここで、アモルファス材料の伝導性制御に話を戻す。5 項で紹介した n 型伝導性酸化物結晶の探索が軌道に乗った時、a-chal の伝導性制御に関する積み残し課題を思い出し、a- $InS_x$  を例にして n 型伝導性を実現した。これで積年の懸案について最後の一石を置いたことになる。即ち a-chal 材料の伝導性制御は可能であ

り、VAPモデルの適用は誤りである。このことについては先号で触れた。

10. 上述の結果は、自然な流れとして、「アモルファス材料の伝導性制御」という問題に拡張される。最初は気負いも手伝って、「電子伝導性バルク透明酸化物ガラス」を創ってみようと思論んだ。この場合克服すべき困難は二つある。第一はガラス化と伝導帯の非局在性の両立である。47.5 CdO · 47.5 SiO<sub>2</sub> · 5 Na<sub>2</sub>O ガラスの光伝導（山本ら、*窯協* 90 576 (1982)）が手掛かりとなった。追試の結果、伝導帯が extended になるためには、より高い CdO 濃度が必要であることが明らかになった。より高 CdO 濃度組成でのガラス化を図るために、止む無く「バルク」条件を棄て、さらに SiO<sub>2</sub> を GeO<sub>2</sub> に置き換えた。第二の障害はドーピング法である。ガラス材料は、一般に高温での均一化の後冷却し固体化させるというプロセスを経て作製される。冷却過程では、過冷却液体状態の温度域を通過する。その条件下では、ドーパントがそれ自身にとってより安定な局所構造をとるための構造再配列が可能である。このことは、ドーピングによる価電子制御に対して大きな障害となる。これを逃れるため、ドーピング手法として低温下のガラスに水素あるいは Li のイオンを注入する方法を用いた。この手法は、低温下で剛性固体状態にある材料では格子束縛がより強いという事実を利用するものである。実験に用いたガラス系は  $x\text{CdO} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$  である。薄膜を作製し、透過電顕観察によりガラスであることを確認した。X=65-70 組成の薄膜の伝導率は、イオン注入前は  $10^{-9}\text{Scm}^{-1}$  のオーダーであったが、注入によって、 $10^2\text{Scm}^{-1}$  のオーダーまで、約 11 桁増大した (*APL* 67 2663 (1995))。以上で、アモルファス材料の電子伝導性制御は、酸化物に対しても可能なことが実証された。

11. 最後に高齢者特有の繰り返す言を述べる。5項で紹介した n 型材料の探索過程で、たまたま君塚昇氏（当時無機材研）による In (Ga) と

Zn との層状結晶に関する研究報告が目にとまった。そこで同氏を研究室に招き関連情報の教示を受け、それに基づきスパッタターゲットをつくり薄膜を作製した。その結果、as-depo 状態の  $a\text{-InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  薄膜は安定な非晶質状態であること、及び  $10^2\text{Scm}^{-1}$  オーダーの n 型伝導性をもつこと、とが明らかになった。(*MRS Symp Proc* 623 291 (2000))。この発見は、現在 IGZO と呼ばれ世上の話題になった FET 技術の起源である。この技術領域には、今世界中で多くの若い技術者が参画しているだろう。私は今、その中に、この誌上で延々と説明してきた「ワイドギャップ伝導体の科学」を理解している研究者が殆どいないのではないかと憂えている。彼らが参画した時点では既に IGZO は実在していたわけだから、アモルファス材料の電子伝導性について何の疑問も持たなかったかもしれない。しかし、新材料の発見という開拓的研究には、正しい基礎科学的知識、素養が必須である。伝導性絶縁体の科学が常識化することを切に願う。

12. 5回にわたる長々しいヒストリーにお付き合い下さった読者の方々にお詫びとお礼を申し上げる。私は研究室内で「全く実験ができない先生屋さん」と評されていた。これは正鵠を得ている。以下に記す共同研究者諸氏がいなければ、私の研究生活は成り立たなかった。細野秀雄（東工大）、西井準治（北大）、故渡邊裕一（東理大）、井上悟（東工大助手→NIMS）、瀨藤政巳（アップル）、柳田裕昭（HOYA）、栗津浩一（産総研）、橋本卓也（東工大助手→日大）、植田尚之（リコー）、小俣孝久（東北大）、溝口拓（東工大）、植田和茂（九工大）、河村賢一（東京インスツルメンツ）、安川雅啓（高知高専）、折田政寛、太田裕道（北大）、菊地直人（産総研）、工藤篤史（イビデン）、柳博（山梨大）、水口雅史（ニコン）、広瀬左京（村田製作所）、宮川仁（NIMS）、俵山博匡（住電）。また、個々に記すことはしないが、関係企業各位から多大な支援を受けた。記して謝意に代える。