

ガラスの電気的性質

大阪府立大学大学院工学研究科

辰巳 砂 昌 弘

Electrical properties of glass

Masahiro Tatsumisago

Osaka Prefecture University

1. はじめに

「ガラスは透明である」などと並んで「ガラスは絶縁体である」という常識がある。しかし昨今、リチウム電池の電解質として利用できる高イオン伝導性ガラスや、トランジスタの形成が可能な高電子伝導性ガラスなど、積極的に電気的性質を利用した様々なニューガラスが登場し、活発に研究がなされているのは周知のことである。

本稿は、ガラスの電気的性質という巨視的性質とそれをもたらす原子・分子レベルでの微視的変化の関係を大まかに理解していただくことを目的としている。ここでは、日頃この分野にあまり関わりのない方を対象に、ガラスの電気的性質の分類とその起源、基本的な測定法を紹介し、誘電材料、イオン伝導材料、電子伝導材料の具体例を示し、そのエッセンスを述べる。

2. ガラスの電気的性質の起源

物質に電場をかけると、物質中の荷電粒子(キャリア)が電場方向に位置を変える。この変化が、巨視的な物質の電気的性質となって現れ

る。キャリアが長距離にわたって移動する場合、導電現象と呼ばれ、本来の位置から僅かにずれるだけの場合(変位)、誘電現象と呼ばれる。また、物質中を移動するキャリアはイオンと電子(またはホール)に大別でき、そのいずれであるかによって発現する電気的性質は大きく異なる。

図1に、ガラスに電場をかけたときのガラス内部での変化を模式的に示す。(a)は誘電現象を(b)はイオンによる導電現象を(c)は電子による導電現象をイメージして描いている。それぞれの図中には、直流および交流電場印加時の電流値の経時変化も併せて示している。(a)のようにイオンの変位のみが起こるときは、一定の直流電場下ではキャリアが変位している過程でのみ電流が流れ、キャリアが止まれば電流は流れなくなる。交流電場の場合は、電圧に対して位相が 90° ずれた電流が流れる。一方、(b)や(c)のようにイオンや電子が長距離にわたって移動する場合、一定直流電場の印加に対しては一定電流、交流電場には同じ位相の交流電流が流れる。実際のガラスではこれらの過程が混ざり合っており、したがって、これらのそれぞれの寄与を分離するために直流、交流両方を用いて測定が行われる。実際のガラスに対応したイメージを図1(d)に示す。直流における電流の径時変化は、誘電現象と導電現象が重なった

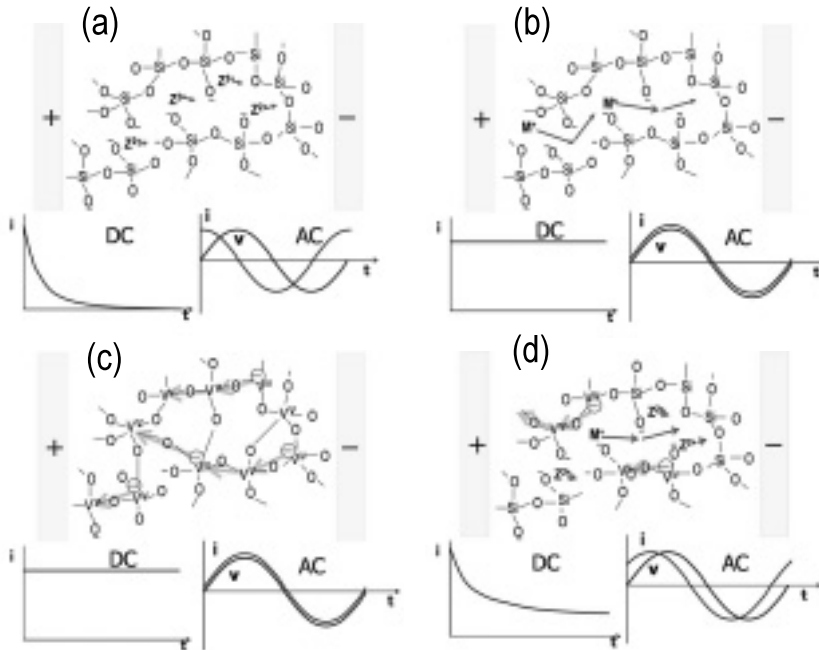


図1 電場下でのガラス内部の変化

形になり、交流では電流の位相のずれは0から 90° の間の値をとる。位相角のずれは印加する交流の周波数によって変化するが、これはキャリアが移動や変位を起こすタイムスケールのバリエーションに対応している。交流測定で周波数を変化させることによって、様々なキャリアの移動・変位過程を区別することができ、そのため物質の電気的性質を総合的に調べるのに交流法がよく用いられる。次節で述べる複素インピーダンス法は、交流測定による典型的な解析法の一つである。

電気的性質として、キャリアが長距離移動する導電現象が主にみられる場合、電場によるキャリアの移動のしやすさは導電率 σ (Scm^{-1})で表される。物質に電場をかけると電流が流れ、その電流密度は電場に比例するが、そのときの比例定数が導電率である。また、比抵抗 ρ (Ωcm)の逆数でもある。

様々なガラスの室温における導電率を、他の物質の値と共に図2に示す。導電率は物質によって20桁以上も変化する物性であり、その値

によって物質は、導体、半導体、絶縁体に区別されている。板ガラスや容器ガラスなどの実用ガラスの多くは、室温での導電率が 10^{-11}Scm^{-1} 以下であり、絶縁体に分類されている。この場合はイオンや電子が拘束されて移動することができないのが特徴である。しかし既に述べたように、絶縁体であっても、キャリアが電場の大きさに比例して本来の位置からわずかに変位する性質、すなわち誘電性を示すので、目的に応じて誘電率の異なるガラスを使い分けることになる。実用ガラスの中でも、例えばソーダ石灰ガラスの導電率は無アルカリガラスに比べると高いが、これは1価の陽イオンである Na^+ イオンの移動によってもたらされている。1価イオンは多価イオンに比べてガラス構造中での束縛が弱く、動きやすいからである。導電性を示すガラスは、そのキャリアに応じて、イオン伝導性ガラス、電子伝導性ガラスなどと呼ばれて区別されている。これらの事例については第4節で述べる。

導電率はキャリアの種類によらず式(1)のよう

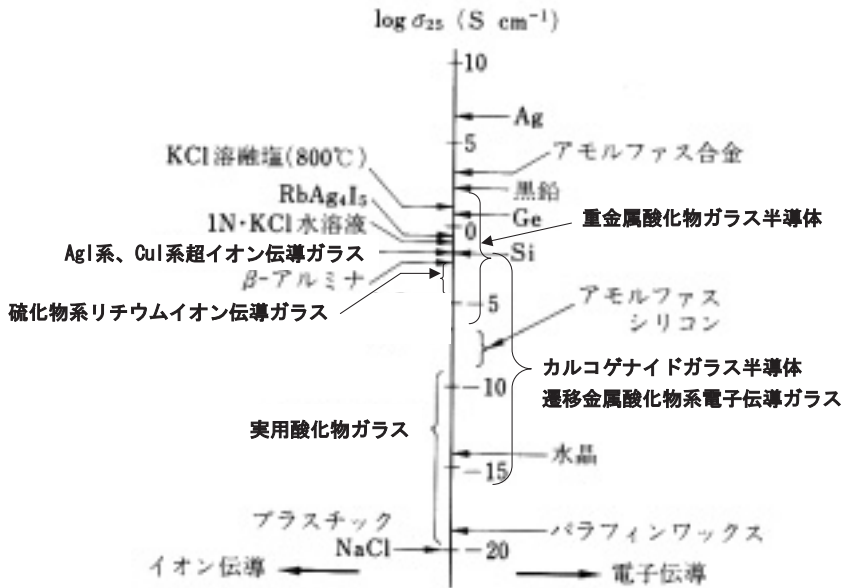


図2 様々なガラスの室温での導電率

に、キャリアの数 n 、キャリアの電荷 e 、移動度 μ の積で表される。

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (1)$$

3. ガラスの電気的性質の測定法

ガラスの電気的性質の評価は、前節で述べたように誘電現象と導電現象を評価することになる。これらはガラスに交流を印加して電流応答を検出する交流ブリッジやインピーダンスアナライザを用いて同時に評価することができる。厚みが一定の試料に貴金属の蒸着や導電ペーストの塗布によって電極を形成し、その電極間のインピーダンス等を測定する。誘電率や導電率を求めるには、電極面積 S (cm^2) と電極間距離 d (cm) とをあらかじめ計測しておく必要がある。

絶縁性のガラスでは誘電率が、導電性のガラスでは導電率が評価すべき最も重要な物性値となる。誘電率を中心に評価することになる絶縁

性ガラスの場合についてまず述べる。インピーダンスアナライザを用いると、様々な周波数における電気容量 C と抵抗 R が測定できるが、 S や d を測定した試料に対して、式(2)および式(3)により比誘電率 ϵ および導電率 σ をそれぞれ求めることができる。

$$\epsilon = (C/\epsilon_0) (d/S) \quad (2)$$

$$\sigma = (1/R) (d/S) \quad (3)$$

ここで、 ϵ_0 は真空誘電率 (8.854×10^{-12}) である。加えた交流電圧に対して電流の位相が $90-\delta^\circ$ 進んでいるとすると、 δ の正接 $\tan\delta$ は誘電正接と呼ばれ、これが小さいほど損失の小さい材料といえる。誘電率を複素数で表せば、損失分も含めて表現することができる (複素誘電率)。

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (4)$$

$\tan\delta$ と ϵ' 、 ϵ'' との関係は、次式で表される。

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (5)$$

ϵ' , ϵ'' は ϵ , σ の値から,

$$\epsilon' = \epsilon \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \sigma/\omega\epsilon_0 \quad (7)$$

で求められる。 ω は角周波数であり、周波数を f とすると $\omega = 2\pi f$ となる。

イオン伝導性ガラスや電子伝導性ガラスのような導電性ガラスの場合は、導電率の評価が最も重要となるので、上述の複素誘電率ではなく、抵抗値の評価が中心となる複素インピーダンス Z^* をインピーダンスアナライザによって求めるのが一般的である。ここで、複素誘電率 ϵ^* と複素導電率 σ^* 、さらに複素インピーダンス Z^* の関係を以下の式に示す。

$$\epsilon^*[\omega] = \sigma^*[\omega] / i\omega \quad (8)$$

$$\sigma^*[\omega] = Z^*[\omega]^{-1} (S/d) \quad (9)$$

いま、抵抗 R と容量 C からなる簡単な回路のインピーダンスの周波数依存性を考える。 R と C が並列の場合のその複素インピーダンスは、

$$\begin{aligned} Z^* &= Z' + iZ'' \\ &= R / (1 + (\omega CR)^2) - i\omega CR^2 / (1 + (\omega CR)^2) \end{aligned} \quad (10)$$

となり、インピーダンス軌跡は Z' 軸上の $R/2$ の半円になる。また、半円の頂点の ω_{max} は、回路の時定数 RC と次式のように関係づけられる。

$$\omega_{max} = 1 / (RC) \quad (11)$$

実際のガラス試料に対する測定結果の一例を図3に示す。これは、 ZrF_4 - BaF_2 - LiF 系バルクガラス試料に直接 Au を蒸着して電極を付けたものに対する複素インピーダンスプロットであ

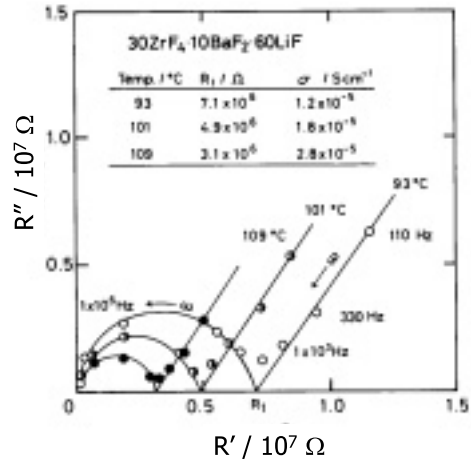


図3 ZrF_4 - BaF_2 - LiF 系ガラスの複素インピーダンスプロット

る。高周波側の円弧と低周波側の直線的な立ち上がりが見られる。この高周波側の円弧は、上記のように抵抗とコンデンサが並列に入った等価回路と見なすことができ、これがガラス試料のインピーダンスを表すものと考えられる。この円弧の実軸切片からガラスの抵抗成分を読み取ることができ、式(3)を用いて導電率を求めることができる。低周波側の直線部は基本的にはコンデンサ成分であり、電極と試料との間の界面での分極によるものである。この系のガラスはイオン伝導が支配的なので、イオンによる界面分極のためにプロットが立ち上がる。これに対し、電子伝導性ガラスの場合、電子はガラス-電極間をスムーズに移動するのでこの立ち上がりは観測されない。通常図3のように、温度を変化させて複素インピーダンスプロットの実軸との交点からバルクガラスの導電率を求め、その温度依存性をプロットする。イオン伝導性ガラスの場合は、図4に示すように、導電率の対数値と温度の逆数との間に直線関係が成り立ち、いわゆる Arrhenius 式(12)に従うので、ここから伝導の活性化エネルギー E_a を求めることができる。

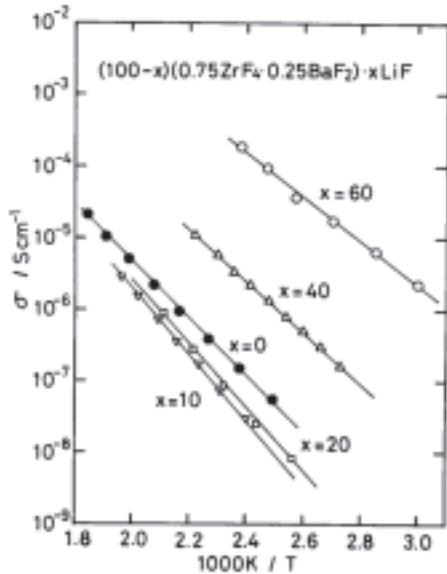


図4 ZrF₄-BaF₂-LiF系ガラスの導電率の温度依存性

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (12)$$

ここで、 σ_0 は前指数項、 R は気体定数である。式(1)との関連から言うと、イオン伝導の場合は移動度 μ が、電子伝導ではキャリア濃度 n が、それぞれ主に活性化エネルギー E_a を支配していると考えられている。図4のZrF₄-BaF₂-LiF系ガラスの場合はイオン伝導が支配的で、全導電率に対するイオンによる導電率の割合、すなわちイオン輸率がほぼ1である。したがって電子輸率はほぼ0ということになる。イオン輸率は、起電力法、Tubandt法等を用いて決定できるが、ここでは詳しく述べない。図4では、ガラス中のLiF含量が増加すると、一旦導電率が低下しその後増大する傾向が見られる。これは同じイオン伝導でも、LiF含量の少ないときはF⁻イオン伝導、LiF含量が多くなるとLi⁺イオン伝導が支配的になるからである。電気化学測定によって、このような可動イオン種も区別することができるが、ここでは省略する。

4. 電気的性質によるガラスの分類

a. 誘電性ガラス

誘電性ガラスとは、誘電損失の小さい、電気絶縁性の高いガラスである。アルカリ含有量の少ないガラスは優れた誘電体となりうる。その応用分野は、電子回路基板、電気絶縁層、半導体のパッシベーション膜、絶縁壁など多岐にわたる。目的に応じて、誘電率、熱膨張率、軟化点などをガラス組成を変化させることによって調整していく。

電子回路基板には絶縁体の中でも誘電率の低い材料が求められるが、SiO₂をベースとする無アルカリガラスは、1 MHzで10以下の非常に低い比誘電率を与える。

b. イオン伝導性ガラス

イオンは電子やホールと比べるとサイズが大きく、固体中を移動することは一般に困難である。結晶における高いイオン伝導性は、例えば「平均構造」のような特殊な構造が附与されたときに初めて観測される。一方、ガラスは乱れた開放構造をとり自由体積が大きいことから、一般に対応する結晶に比べてイオン伝導性高くなることが知られている。図1(b)に示したように、ガラスネットワーク間のイオン性の高い部分がイオン伝導経路となる。ガラス中では、Ag⁺イオン、Li⁺イオン、Cu⁺イオン、Na⁺イオン、F⁻イオンなどの種々のイオンが伝導キャリアとなる。表1に、これまでに報告された高イオン伝導ガラスについて、キャリアイオン種、代表的なガラス生成系、各系における最大の導電率(温度表示のないものは25℃における値)を示す。高いカチオン伝導性を示すガラスのほとんどが、一般式A₂Ch-M_mCh_n(A=Li, Na; M=B, Si, P, Ge...; Ch=O, S)およびAX-A₂Ch-M_mCh_n(A=Li, Na; X=I, Br, Cl; M=B, Si, P, Ge...; Ch=O, S)と書き表すことができる。

式(1)に示したように、導電率を高めるにはキャリア濃度と移動度を高める必要があるが、ガラスにおいては、ほとんど例外なくキャリアイ

表1 高イオン伝導ガラスの種類と導電率

| イオン種 | ガラス生成系 | 導電率の最大値 σ / Scm^{-1} at 25C |
|-----------------|--|--|
| Ag ⁺ | AgI-Ag ₂ O-M _n O ₂ (M=B, P, Ge, Mo, etc.) | ~10 ⁻² |
| | AgX-Ag ₂ O-M _n O ₂ (X=Br, Cl) | ~10 ⁻³ |
| | AgI-Ag ₂ Ch-M _n Ch ₂ (Ch=S, Se) | ~10 ⁻² |
| | AgPO ₃ -PbX ₂ (X=I, Br) | ~10 ⁻³ |
| | AgI-Ag ₂ MoO ₄ -AgPO ₃ | ~10 ⁻² |
| | Ag-As-Se-Te | ~10 ⁻⁴ |
| Cu ⁺ | CuI-Cu ₂ O-M _n O ₂ (M=P, Mo, etc.) | ~10 ⁻² |
| | CuI-CuCl-RbCl | ~10 ⁻² |
| | CuX-Cu ₂ MoO ₄ -CuPO ₃ (X=I, Br, Cl) | ~10 ⁻² |
| | CuI-Cu ₂ WO ₄ -CuPO ₃ | ~10 ⁻² |
| Li ⁺ | Li ₂ SiO ₄ -Li ₂ BO ₃ | ~10 ⁻⁶ |
| | LiX-Li ₂ O-M _n O ₂ (X=I, Br, Cl; M=B, Si, P, etc.) | ~10 ⁻⁶ |
| | LiI-Li ₂ S-M _n S ₂ (X=I, Br, Cl; M=B, Si, P, etc.) | ~10 ⁻³ |
| | Li ₂ S-M _n S ₂ (M=B, Si, P, etc.)GeS ₂ | ~10 ⁻⁴ |
| | Li ₂ S-SiS ₂ -Li _m MO _n | ~10 ⁻³ |
| Na ⁺ | Na ₂ S-M _n S ₂ (M=Si, Ge, etc.) | ~10 ⁻⁴ at 100C |
| | NaF-NaCl-Na ₂ O-B ₂ O ₃ | ~10 ⁻⁶ at 200C |
| | Na ₂ O-ZrO ₂ -P ₂ O ₅ -SiO ₂ | ~10 ⁻⁶ at 200C |
| F ⁻ | Zr-Ba-Cs-F | ~10 ⁻⁵ at 200C |
| | Zr-Th-Ba-Li-F | ~10 ⁻⁴ at 200C |
| | In-Sn-Pb-F | ~10 ⁻³ at 200C |

オンの含量の増加に伴って導電率は高くなる。また、周期表の同族中ではサイズの小さいキャリアイオンほど導電率は高くなる。さらにCu⁺やAg⁺イオンのように最外殻がd¹⁰電子配置を持ついわゆる「軟らかい酸」に分類されるキャリアイオンは、希ガス電子配置を持ち「硬い酸」であるアルカリ金属イオンに比べて、高い伝導性が得られる。また、一般式に示したXやCh²⁻は分極率の高いアニオンほど移動度を高めることができ、高い導電率が得られる。

結晶性のイオン伝導体の中には、ガラスを上

回る極端にイオン伝導性の高い、いわゆる超イオン伝導性結晶も報告されている。このような超イオン伝導結晶は、ガラスから析出させることが容易で、そのことを利用してイオン伝導性の高いガラスセラミックスが合成されている。図5に、高リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの導電率の温度依存性を示す。ここでは比較のため、代表的なガラス系および結晶性固体電解質についても示している。例えば、Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-P₂O₅系ガラスを加熱結晶化することによって、NASICON構造を持つ超イオン伝

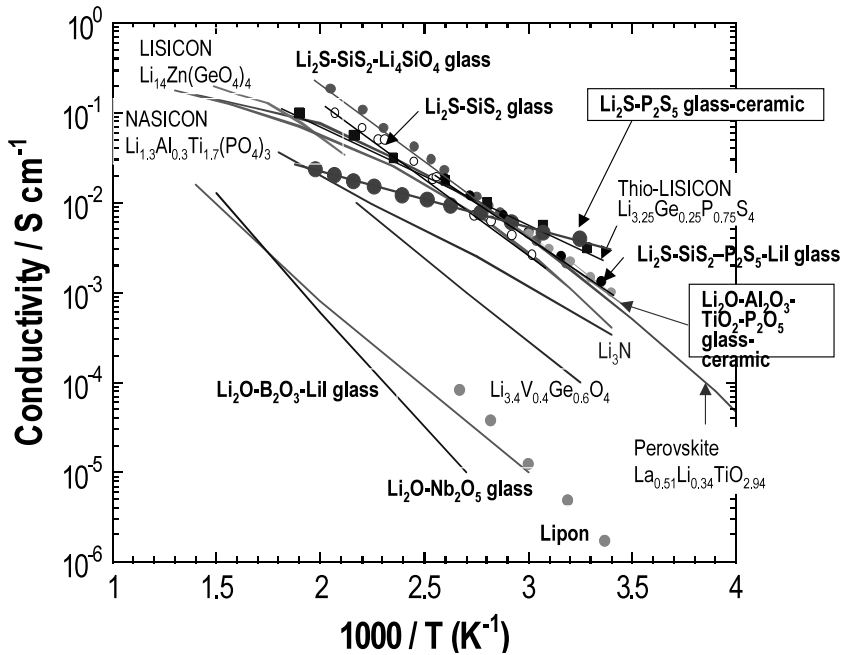


図5 高リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの導電率の温度依存性；様々なガラスや結晶材料との比較

導結晶 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ の析出したガラスセラミックが生成する。このガラスセラミックは、室温での導電率が $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ と酸化物としては極めて高い値を示す。また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスを加熱結晶化すると Thio-LISICON 構造をはじめとする硫化物系超イオン伝導結晶の析出したガラスセラミックが得られる。ここでは、通常の固相反応法では生成しない超イオン伝導性の準安定相が、ガラスからは生成することが大きな特徴である。70 $\text{Li}_2\text{S} \cdot 30 \text{ P}_2\text{S}_5$ ガラスを 360°C で加熱処理して得られるガラスセラミックは、室温で $3.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ という極めて高い導電率を示す。このようなりチウムイオン伝導性の高いガラスセラミックスは、安全性・信頼性の高い全固体リチウム二次電池の固体電解質材料として応用が期待されている。

c. 電子伝導性ガラス

遷移金属酸化物を主成分とするガラスや多くのカルコゲン化物ガラス（カルコゲナイドガラス）、また典型元素の重金属イオンを主成分とする酸化物ガラスは、主に電子またはホールが

キャリアとなる半導体である。この場合、キャリアの伝導パスは図 1(c) に示したようにガラスネットワークそのものであり、構造の乱れはイオン伝導の場合のように移動度を高めるのに有利には働かない。図 6 にガラス半導体のバンド構造を模式的に示す。ガラスには、構造の乱れを反映して様々な局在準位が存在し、状態密度の明瞭なギャップはない。しかし、ガラス半導体にも光学吸収端が観測されることから、電子の移動度にはギャップがあると説明されている。局在準位には、バンド端近傍に形成される「すそ状態」と、ギャップ中央付近に形成される「ギャップ内準位」がある。ガラス半導体における電気伝導機構は、このような電子構造を反映して、すそ状態やギャップ内準位を経由するホッピング伝導と価電子帯あるいは伝導帯中をキャリアが移動するバンド型伝導に大別できる。

V_2O_5 や Fe_2O_3 をはじめとする遷移金属酸化物を含むガラスにおいては、ガラス中の遷移金属イオンは、図 1(c) に示したように複数の原

子価状態で存在している。異なる原子価のイオン間での電子のホッピングによって電気伝導が生じる。このようなホッピング伝導は図6における局在準位間で起こり、導電率の温度依存性は Arrhenius 式 (式(12)) に従わない。

カルコゲナイドガラスは、16族のカルコゲン元素 (S, Se, Te) を主成分とし、熔融急冷法だけでなく、気相法によっても様々な系で作製されている。カルコゲナイドガラスにおける電気伝導は、基本的にはバンド型伝導であり、導電率の温度依存性は Arrhenius 式に従う。バンドギャップ中の局在準位が高濃度で存在しているために、カルコゲナイドガラスにおいては、結晶半導体で通常行われている ppm オーダーの元素ドーピングによるフェルミ準位の移動が困難になると考えられている。

これに対し、 Zn^{2+} や Cd^{2+} のような典型元素の重金属イオンを主成分とする酸化ガラスはバンドギャップの大きい半導体であり、ドーピング等によって高い導電率を示すことが知られている。ワイドギャップで遷移金属イオンを含まないため、光学的に透明であることが大きな特徴である。例えば、 $67 CdO \cdot 33 GeO_2$ (モル%) ガラス薄膜の室温における導電率は $10^{-9} S cm^{-1}$ 程度であるが、イオン打ち込みによってプロトンをドーピングすると、導電率は $10^2 S cm^{-1}$ まで約 11 桁も増大し、高い導電率の n 型半導体となる。これらの重金属イオンは、いずれも $(n-1)d^{10}ns^0$ という電子配置をもっているが、ns 軌道が伝導帯の底部を主として構成しているのが特徴である。sp³ 混成軌道を介してキャリアが移動するカルコゲナイド系に比べて、ガラス化して構造が乱れても球対称の s 軌道を介した伝導パスは大きく変化することがない。そのためバンド端のすそ状態が小さくなり、ガラスであってもドーピングが有効になるものと考えられている。

気相法によって得られる重金属酸化ガラス半導体薄膜の代表例は $InGaO_3(ZnO)_m$ であり、透明、p-n 制御が可能、低温で形成できるため、

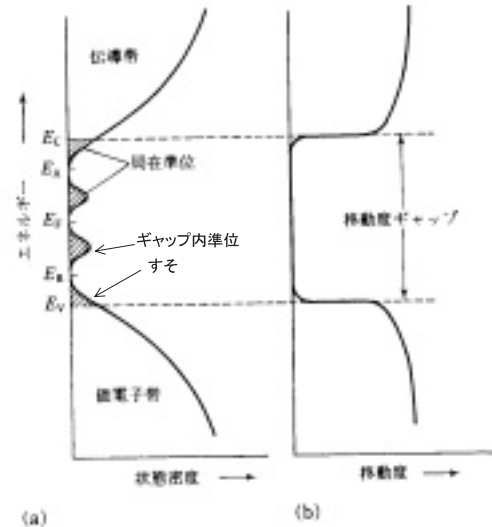


図6 ガラス半導体における状態密度と移動度

ディスプレイ等様々な分野での応用が期待されている。

5. おわりに

電場下におけるキャリアの動きをイメージすることに絞って、ガラスの電気的性質のエッセンスを述べた。構造の乱れのため、キャリアの移動現象に分布が生じ、ガラスにおける電気的性質の厳密な取り扱いには困難な場合が多い。しかしガラスは近年、従来の誘電材料の分野だけでなく、全固体電池や透明トランジスタなどへの導電材料としての応用分野が大きく開けてきた。今後一層の発展が期待される導電性ガラスに、少しでも関心を持っていただければ望外の喜びです。

参考文献

- 1) 南 努, ガラスへの誘い, 産業図書 (1993).
- 2) T. Minami, M. Tatsumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, and I. Tanaka, Solid State Ionics for Batteries, Springer, (2005).
- 3) 細野秀雄, 平野正浩, 透明酸化物機能材料とその応用, シーエムシー出版 (2006).
- 4) 固体電解質における高イオン伝導化技術動向, 辰巳砂昌弘, 林 晃敏, 「全固体二次電池の開発」, サイエンス&テクノロジー, 213-223 (2007).