

p 型伝導性透明酸化物の探索 —研究の動機，現状と将来—

東工大・応セラ研

川副 博司・細野 秀雄

p-type conducting transparent oxides. Searching and potential applications

H. Kawazoe and H. Hosono

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology

1. 問題の所在

透明酸化物は、原理的には電気絶縁体である。しかし実際には、ITO など極少数ながら透明なまゝ金属的伝導性を示す酸化物が知られている。これらは、不純物あるいは欠陥から伝導帯に電子が供給され、n 型伝導体に転化されたものである。しかしながら p 型高伝導性透明酸化物に関しては、それが今まで発見されていなかったためか物質科学・技術の中で殆ど話題になっていない。このような一見奇妙な、類似研究のない問題を何故とりあげるのか、その主観的意識の説明から始めたい。

1.1 社会的背景

21 世紀前半には、人類はその生産・生活システムを根本から変革し、全生産活動を縮小せねばならぬこと、それは今誰の目にも明らかであろう。地球上の諸民族の固有の文化の尊重と地球自然環境の保全の両面から、先進工業国は競争原理だけを束縛条件としたこれまでの活動の大変革を迫られている。これは政治的には南

北問題でもあり、容易には解決の道は見つけられぬだろう。しかし現代に生きる日本人としては、この束縛の中で何とか生き残る方途を見出さねばならぬ。我が国は、このような状況の中で技術立国を目指す立場を選択した。即ち、この変革のフロントに寄与することを通じ、生活の糧を得る道である。科学・技術研究に身を置く者としてその実現は容易ならざることとは思いますが、公金で研究を行う立場上、この束縛から逃れることは許されぬ。

バブルの崩壊後、我が国には異種研究機関における研究の分担と協力に関し、望ましい意識が確立されつつあるように思う。即ち、バブル期までは教育機関としてのみ位置づけられていた大学が、基礎研究機関としての役割を担うべきことの認識が大学の内外で定着した。その結果大学の研究資金は飛躍的に増大し、同時に研究内容に関し厳しい評価を受けることとなった。

1.2 材料開発研究の内容と研究連携

材料開発に関する研究をその目的意識からやや乱暴に分類すれば、①新材料・新機能の開拓、②目的材料・素子（部品）のプロセス研究、③反応・材料の評価・キャラクタリゼーションに区分できるだろう。平たく云えば、何

をつくるか、如何につくるか、また何ができたか、である。これら3つの側面の中で、②は直接生産技術と結びつくため、当然産業界が最も注力する領域である。産学の分担・協力を考慮すると、非営利研究機関たる大学は各側面において当然基礎部分を担当すべきこととなる。具体的に云えば新材料・機能（新物質・現象）の開拓、新プロセスの開拓、新評価法の開拓、などが大学に似つかわしい研究領域である。

1.3 「伝導性絶縁体」酸化物の化学設計

このような背景を考慮して、また半分は個人的志向から、我々は①の立場、新材料・新機能の開拓を選択し、その中で標題の研究課題を取り上げている。

「伝導性絶縁体」酸化物探索の材料科学的意味をのべる。よく知られているように¹⁾、固体はバンドギャップの有無、及び大小（室温の $kT \sim 0.026$ eV と比較し）によって絶縁体（誘電体）、半導体、及び金属に分類される。しかしこの分類では、材料科学的にはやや奇妙なことが生ずる。例えば純粋・無欠陥の GaAs 結晶の伝導率は、室温で高々 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度である。この値は実用半導体としては低すぎる。しかしながら、GaAs が典型半導体の一種であることは常識である。即ち我々は、半導体材料に対しては、不純物のドーピングによる伝導率と伝導型の制御が可能なのだと言うことを暗黙の前提としている。また、バンドギャップが 5 eV 程度であるダイヤモンドで p 型半導体が作製されていること、及び光学的には透明な $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ (ITO) の n 型伝導度が Sn 濃度により絶縁体から金属まで制御できることを思い起こすと、従来バンドギャップが大きいが故にアприオリに絶縁体と思いこまれてきた物質を対象に、「絶縁体の伝導性を制御できるか」という材料科学的問題が手つかずに残されていることに気づく。

1.4 p 型伝導性透明酸化物の科学的及び技術的意味

まず科学的側面から考える。ワイドギャップ

無機固体は、2種に分類される。ひとつは、ハライドや酸化物などのイオン性結晶である。この場合、電気陰性度の大きいアニオン上の占有バンドとそれが小さいカチオン上の非占有バンドの大きなエネルギー差が、大きいバンドギャップを作り出している。もうひとつはダイヤモンドに代表される軽元素の共有結合結晶である。これは、結合性-半結合性バンド間の大きいバンドギャップにより絶縁体となる。この結合様式は典型半導体のそれと同じであるから、我々の研究対象としない。

透明酸化物の中で n 型伝導性を示す物質は、既に数十種は発見されているだろう。なかでも ITO は平面ディスプレイの透明電極として重用されており、その伝導度は絶縁体から金属 ($\sim 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) まで制御できるという顕著な特徴をもっている。にもかかわらず、これらの半導体らしい応用は現在まで実現されていない。その原因は p 型伝導体が発見されておらず、pn 接合を形成出来なかったこと、と言っても良からう。

p 型伝導性透明酸化物が発見されなかったことは、酸化物の電子構造の一般的特徴—価電子帯上端部のアニオン上への局在化—に起因する。言い換えれば、何らかの方法により正孔を作ることに成功したとしても、それはアニオン上に局在し室温ではイオン化できない深い準位になってしまう。即ち p 型透明酸化物の化学設計では、このような電子構造を如何に変調するか、が物質科学的問題である。

材料科学における意義としては、半導体と絶縁体の境界が大幅に絶縁体側に移動する事であろう。つまり、これまでは絶縁体と思われていた酸化物、ハロゲン化物の中のかなりの物質系が実は伝導体であった、ということが多々起こることになろう。

応用の問題に口を出す能力はない。しかしそれに触れぬわけにはゆくまい。まず第1には、透明酸化物を応用した pn 接合の形成であろう。可視光を透過するダイオード、トランジス

タを必要とするデバイスの開発が促されるかもしれない。直接遷移型物質が発見されれば、紫外発光半導体レーザーの製作が可能になる。このほか窓ガラス上に太陽電池を形成すれば、赤外線は反射し、可視光線を透過し、紫外線を電力に変換する(3 eV/l 素子)機能ウィンドウを作ることができる。さらに、酸化物伝導体の特徴である heavy doping 性を積極的に利用すれば、単一物質を絶縁体, p/n 半導体, p/n 金属のように制御することができる。この特徴を利用すると、一種類の物質を用いるだけで透明トランジスタ素子—絶縁保護層, p/n 半導体層, p/n 金属配線—を形成することができる。

2. 価電子帯上端の非局在化

p 型酸化物の化学設計では、「電子構造を如何に変調し、価電子帯上端の非局在化をはかるか」が鍵となる課題であると述べた。本節では、酸素 2p から作られる価電子帯上端部の非局在化をはかる方法を示す。図 1 に望ましい電子構造を模式的に示した。いま、主構成成分カチオンが閉殻電子配置をもち、そのエネルギーが酸素イオン上の 2p 電子のそれとほぼ同程度であると仮定する。閉殻構造は光励起による可視光領域での着色を避けるために要請されている。カチオンと酸素イオンの間に化学結合が形成されると、両者が閉殻であるため反結合性軌道まで電子によって占有され、これが価電子帯上端部を構成する。両者間のエネルギーが近い場合、有意な混合が生じ、非局在化の実現が期待される。

このような条件を満足するカチオン種としては何があり得るだろうか。ここで異なる原子の中の同一原子軌道のエネルギーが原子番号の順に深くなることを思いおこすと²⁾, $(n-1)d^{10}ns^0$ (n は主量子数) 電子配置をもつカチオンのうち Cu^+ , Ag^+ , 及び Au^+ 上の d^{10} 電子のエネルギーが最も高くなり酸素イオンの $2p^6$ 電子のそれと重なることがわかる。これまでの議

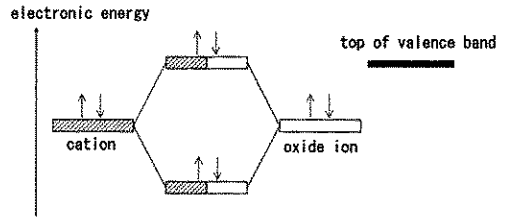


図 1 閉殻電子配置をもつカチオンと酸素イオンの電子のエネルギーが等しい場合の結合形成

論から、 Cu_2O が IV 族以前に研究されていた p 型半導体であることが理解できる。但しそのバンドギャップは約 2.1 eV であり赤の着色をもつ。

3. 望ましい結晶構造

Cu_2O の結晶構造 (図 2) から、p 型伝導に好都合な構造上の条件を抽出する。図から、酸素は 4 個の Cu^+ により正 4 面体的配位をうけていることがわかる。この配位構造のもとでは、酸素イオンの原子価状態は近似的に sp^3 とみなせる。従って同イオン上の 8 個の原子価電子のすべてが Cu^+ との形合形成に参加し、孤立電子対化が避けられる。

また、バンドギャップに関しては Cu^+ の周

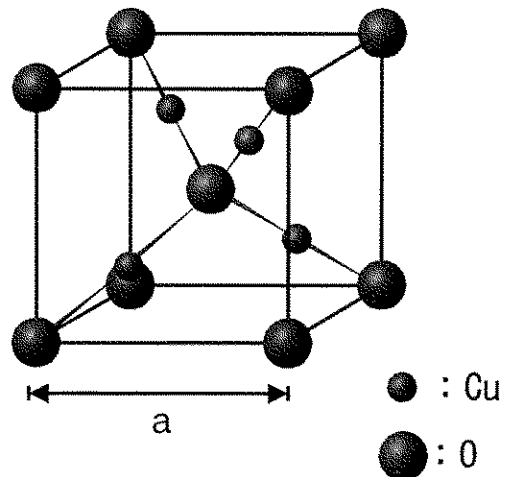


図 2 Cu_2O の結晶構造

囲にはその $3d^{10}$ 電子が充満していることを想像すると、その3次元的反撥によりバンド幅が広がり、ギャップが狭くなっている効果もあると思われる。可視域の透明性を確保するためには、 Cu^+ 間相関を低次元化することが有効であろう。

4. Cu^+ デラフォサイトのp型伝導性³⁾

上述の条件を考慮して、我々はp型伝導性透明酸化物の候補結晶として Cu^+ のデラフォサイト (CuMO_2 ; Mは 3^+ イオン) を選択した。結晶構造を図3に示す。構造上の特徴は、① Cu^+ 、 MO_2^- がそれぞれc軸に垂直な2次元平面を形成し、交互に積層していること、②それぞれの層内で Cu^+ は3角格子を形成し、また M^{3+} は MO_6 8面体の稜共有平面を構成していること、③ Cu^+ に対しては、c軸に沿って上下に2個の酸素が配位しており、同一層内の Cu^+ 間の距離は M^{3+} -O間の距離、言い換えれば M^{3+} イオンの大きさによって決定されていること、④酸素イオンは、3個の M^{3+} イオンと1個の Cu^+ との間で正四面体的結合を形成していること、である。これらの特徴は、3.

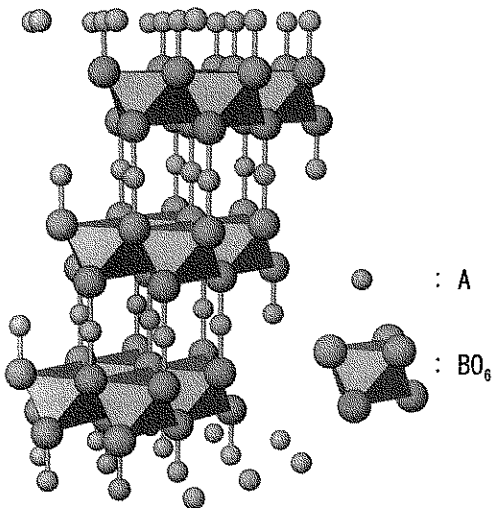


図3 デラフォサイト $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$ の結晶構造

で議論した望ましい条件を満足する。

CuAlO_2 及び CuGaO_2 デラフォサイト焼結体を作製し、これをターゲットとしてスパッタリング (基板はシリカガラス) あるいはレーザーアブレーション (サファイア単結晶c面基板) 法によって薄膜を作製した。X線回折によって目的結晶の生成を、またICPにより組成を確認した。図4に、サファイア基板の上に作製した CuAlO_2 薄膜の光吸収スペクトルを示す。可視域の短波長域にやや着色が認められるが、アブレーションの条件によってはこれを除ける。直接許容を仮定したバンドギャップは、約3.5 eVであった。

図5に、抵抗率の温度依存性を示す。室温での伝導率は、約 $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。また高温部での活性化エネルギーは0.2 eVであった。伝導率は温度低下と共に小さくなるが、単純な活性化型ではなく低温域では $T^{-1/4}$ 的温度依存性となる。室温での電気伝導特性を表1にまとめた。ゼーベック係数、ホール係数とも正の値となり、p型伝導性が確認された。正孔濃度は $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ また移動度は、 $10.4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と見積もられた。正孔の起源は、現段階では不明である。

ここに示した伝導特性ははまだ金属状態には

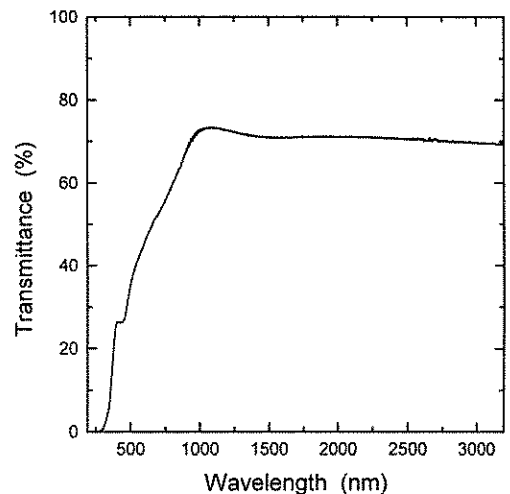


図4 CuAlO_2 薄膜の光透過率スペクトル

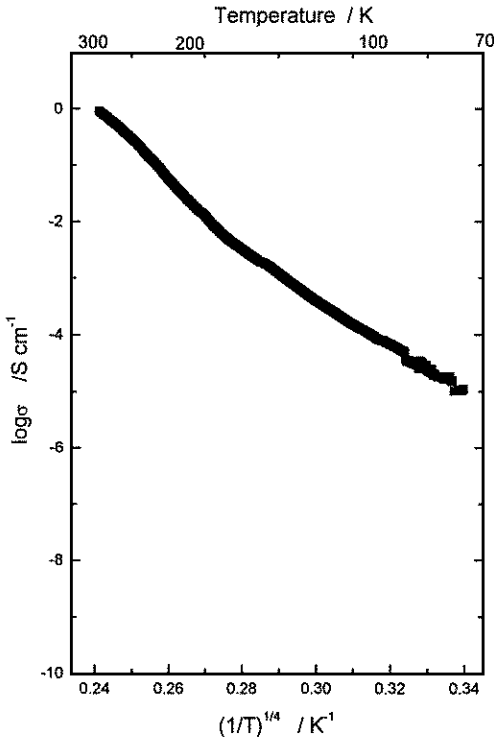


図5 CuAlO₂ 薄膜の伝導度の温度依存性

表1 室温でのCuAlO₂ 薄膜の伝導特性

電気伝導率(S/cm)	1.0×10^0
ホール係数(cm ³ /C)	+48.6
キャリア濃度(cm ⁻³)	1.3×10^{17}
移動度(cm ² /V·s)	10.4
ゼーベック係数(μV/k)	+183

至ってはいないが、透明 p 型伝導性の初めての
の実証と言ってよい。今後置換ドーブなどの方法
によりキャリア濃度の制御に成功すれば、n
型伝導体に近い伝導特性が実現出来ると思われ
る。

5. n 型伝導性透明デラフォサイト

pn 接合をにらんだ応用—透明ダイオード、
透明バイポーラトランジスタ、赤外反射・可視
透明・紫外線応答太陽電池つき窓ガラスなど—

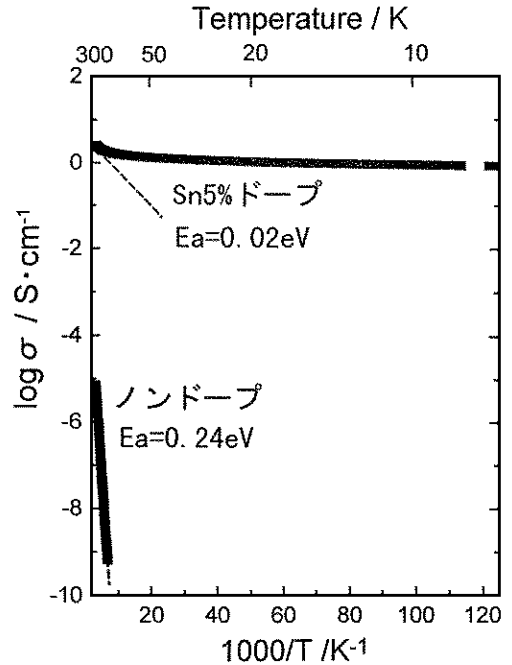


図6 AgInO₂ 薄膜の伝導度の温度依存性

の実現には、n 型伝導性デラフォサイトとの組
み合わせが望ましい。この探索結果⁴⁾を詳細に
紹介する紙数はないが、In の一部を Sn で置換
した AgInO₂ デラフォサイトを選択し、ガラス
基板の上にスパッタリング法により薄膜を作製し
た結果、近紫外域まで透明 (E_g~4.4 eV) で
ありながら室温での伝導率は 10⁰ S·cm⁻¹ のオ
ーダーとなった。伝導率の温度依存性のみを図
6 に示す。

6. おわりに

ここに紹介したように、デラフォサイト構造
の p 型、n 型伝導性酸化物薄膜の作製に曲りな
りにも成功した。我々は現在、pn 接合特性の
証明に注力している。接合特性の発見が多くの
実用的関心のトリガーになると信じるからであ
る。この研究は、物質機能の発見から素子化の
可能性の実証までという広い研究領域を包含し
ている。しかしながらゼロから出発した研究の
宿命で、孤立した環境の中でこれを独力で実現

せねばならず、目下苦闘している。残りは1年、前方に微かな明るさを感じるのは最眞目か。

参考文献

- 1) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics 2nd Ed", John Wiley, New York, 1976.
- 2) H. Eyring, The Late J. Walter, and G. E. Kimball, "Quantum Chemistry", John Wiley, New York, 1944.
- 3) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature*, **389** 939-942 (1997).
- 4) T. Otabe, K. Ueda, H. Hosono, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **72** 1036-1038 (1998).