

透明電子活性材料－意義と現状

Transparent Electro-active Materials—Significance and Current Status

—細野秀雄*

筆者の研究グループは、「ありふれた透明な酸化物を使って、独自の視点と工夫で、電子が主役となる新しい機能性の発現をねらう」という基礎的な探索研究を「透明電子活性」という主題のもとに展開している。この章では、本特集のイントロダクトリーとして、「透明電子活性」の背景と意義、および今後の応用の芽となることが期待できるこれまでの研究成果の概略を紹介する。

1. 背景と意義

物質の中で人間の役に立つものが「材料」である。よって、物質科学的にいかに優れたユニークな物質でも、材料となるためには、実用化のために必要な多くの条件を満足しなければならない。材料研究にはその時代の固有の束縛条件が存在する。今世紀の課題は、「ありふれた元素」でこれまでにない機能や1桁高い性能を実現することにある、と筆者は考えている。コンピューターばかりでなく、社会の基盤を支える材料もユビキタスである必要がある。

地表を構成する元素の存在量（重量換算）を表す「クラーク数」のトップ10は、酸素、シリコン、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、水素、チタンである。このことから、われわれの生存する環境は、金属の酸化物と水から構成されていることがわかる。これらの中で着色している物質は酸化鉄だけで、他の物質はすべて透明（粉末状態では白色）である。すなわち、透明な酸化物がわれわれの環境を

作っているのである。人類はこれらのありふれた物質を使って文明を築いてきた。石器は MgO や Al_2O_3 を主成分としており、また、現代の高度情報化時代を支える半導体と光ファイバーは、 Si と SiO_2 からできている。次の文明も材質的にはこれらユビキタス元素をうまく工夫して実現するのではないかと考えられる。

ユビキタス元素から構成される透明酸化物は、資源的に豊富で、かつ環境調和性がきわめて高い。しなしながら、これらの化合物は、セメント、陶磁器やガラスなどの伝統的窯業製品の主原料として使われていることからわかるように、教科書類に記載されている典型的な「電気絶縁体」である。絶縁体は、電子が主役となるアクティブな機能の舞台となるとは考えられていなかった。これらの物質群をベースに電子機能性を発現させることができれば、物質科学の新領域が開けるだけでなく、機能材料としての可能性も大きく広がる。このような試みは、いわば「現代の石器材料をつくる」ともいえる挑戦的な課題といえよう¹⁾。

*Hideo Hosono 東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター 教授

2. われわれのアプローチ

透明酸化物は、ワイドギャップの単体および化合物半導体と比べて2つの特徴がある、と私は考えている。一つは、多種多様な結晶構造である。半導体の構造はダイヤモンド型のみであり、構成元素が2つになるとウルツ鉱型と硫化亜鉛型の2種になるが、基本は変わらない。これに対して透明酸化物では、とりうる結晶構造はきわめて多数で、かつ周期律表のほとんどすべてのカチオンを構成要素とすることができる。

その中で電子機能の発現という観点からわれわれがピックアップしてきたのは、図1のようなナノサイズのケージからなるマイクロポーラス結晶と、2次元の層状構造をもつ結晶である。これらの結晶は、適当なポテンシャルバリアをもてば0次元、および2次元の量子構造を形成することが期待される。半導体の分野で、微細加工やレイヤー・バイレイヤーの積層技術で形成される人工の量子点や超格子構造と類似の「低次元の電子状態」が、結晶構造自体の中に内包されているとみなすことができる。これらの低次元電子系に固有の物性の探索には、良質の試料（電子デバイスとしては薄膜）の作製が不可欠である。特に層状結晶のエピタキシャル薄膜の形成は通常の方法では非常に困難であったため、興味深い特性がマスクされてしまっていることも少なくない。

もう一つのユニークな特徴は、興味深い「励起電子状態」である。 SiO_2 と MgO はどちらも基底状態では何の変哲もない透明な絶縁体であるが、バンド間励起を行ったときの挙動は大きく異なる。 SiO_2 では励起で生じた電子-正孔対は自由励起子を経て、1ピコ秒 (10^{-12} 秒) 以内に自己束縛励起子を形成し、その結果、励起のエネルギーがローカルな Si-O 結合に集中してしまう。結晶全体を励起したにもかかわらず、結果的には、あたかも Si-O 結合を励起したことになるのである。すなわち、 SiO_2 は電子系の励起によって容易に構造変化が誘起される。これに対して MgO では自己束縛励起子が生成しないので、励起は特定の部分

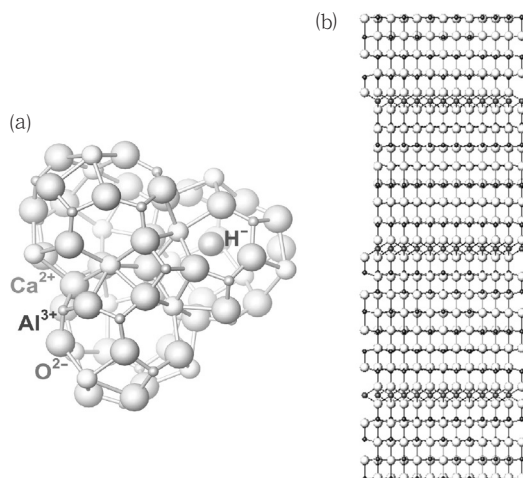


図1 酸化物に特徴的な結晶構造

(a) ナノポーラス結晶、図の例は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、

(b) 層状結晶、図の例は $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ 。

に局在せず、構造変化は生じにくい²⁾。このような際立った挙動の相違は基底状態からは想像しにくいものであり、電子励起という手法が透明誘電物質のモディフィケーションにきわめて有効であることを示唆している。

電子励起の手法としては、超短パルスレーザーの照射が有効であり、近年、内外で多くの報告がなされている。本特集では誌面の関係で割愛するが、フェムト秒レーザーパルスの干渉を利用することで、サファイア、シリカなどのバルク内部に回折格子を書き込むことが可能となっている³⁾。そうした手法をさらに発展させ、発光中心、光導波路、そして回折格子という光集積回路の3つの要素を、すべてフェムト秒レーザーパルスだけでフッ化リチウム結晶の内部に書き込み、室温で発振する微小な分布帰還型色中心レーザーが実現されている⁴⁾。

3. 透明導電性酸化物から開けた新しいフロンティア：透明酸化物半導体⁵⁾

透明で高い伝導性を示す酸化物は、TCO (Transparent Conductive Oxide：透明導電性酸化物) と称される。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ や $\text{ZnO}:\text{Al}$ が代表例で、透明な電極材料としてき

透明酸化物半導体のフロンティア拡大

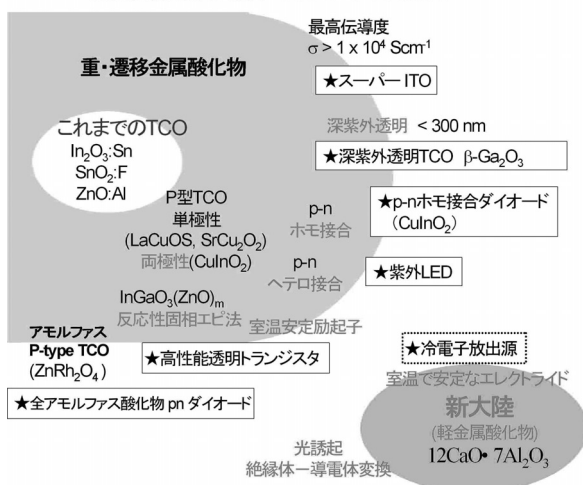


図2 透明導電性酸化物から開けた透明酸化物半導体のフロンティア

わめて重要な物質群である。しかしながら、これまで知られていた TCO は電子が伝導を担う n 型のみで、ホールが伝導を担う p 型物質は 7 年前まで知られていなかった。そのため多様な半導体の機能のオリジンである pn 接合の形成が不可能であり、透明な半導体としては注目されていなかった。

川副・細野グループは 1997 年に「透明 p 型酸化物半導体」の設計指針とともに、その具体例として CuAlO_2 を *Nature* 誌に報告し⁶⁾、これによって初めて p および n 型の両物質がそろい、TOS (Transparent Oxide Semiconductors: 透明酸化物半導体) の世界が開ける基礎が固まった。その後、2000 年には透明 pn 接合が形成され、電流注入で紫外線を発するダイオードが初めて試作され⁷⁾、2003 年には多結晶シリコン並みの性能を有する「透明薄膜トランジスタ (TFT)」が酸化物を活性層とすることで実現する⁸⁾ など、図 2 に示すように TOS のフロンティアが拡大している。またごく最近、p 型の ZnO とそれを使った青色の LED が報告された⁸⁾。

この中で、これからの応用をにらむと、特に重要になるのが「アモルファス酸化物半導体」である⁹⁾。プラスチック基板上に電子デバイスを形成

する「フレキシブルエレクトロニクス」を実現する半導体材料としては、これまで有機半導体がほぼ独占的に検討されてきた。しかしながら、有機半導体には、性能向上に加えて熱的、環境安定性、微細なパターンニングの形成など克服すべき課題が多い。大面積の薄膜半導体として広範に使われているアモルファスシリコンは、250℃以上の温度が成膜に必要なため、この応用には適用できない。

そこでわれわれは、フレキシブルエレクトロニクス材料として「アモルファス酸化物半導体」に注目した。約 10 年前から n 型のアモルファス透明酸化物半導体の設計指針を提示し、多くの実例を見だし、これらの物質群に共通な電子輸送の特徴とそのオリジンを明らかにしてきた¹⁰⁾。そして、2003 年には念願の p 型物質を見だし、室温で良好な特性を有する全アモルファス酸化物 pn ダイオードを試作した¹¹⁾。また、2004 年 11 月にはポリエチレンテレフタレート (PET) 上にアモルファス酸化物半導体を活性層とした TFT を作製し、アモルファスシリコンや有機半導体を用いた TFT よりも 1 桁高い電界効果移動度を有し、かつ透明で曲がる薄膜トランジスタを報告した¹²⁾。アモルファス透明酸化物半導体という新しい物質がフレキシブルエレクトロニクスの分野で

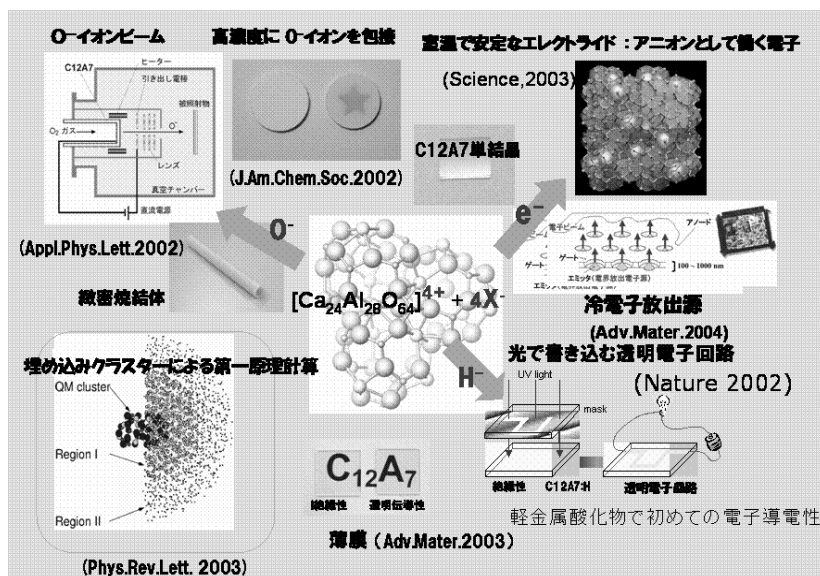


図3 活性アニオンを活用したナノボラス結晶 C12A7 の新機能

どういう旋風を起すか、これからの展開に目が離せそうにない。

4. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ のナノ構造と 活性アニオンを活用した機能開拓

CaO と Al_2O_3 は、クラーク数 1, 3, 5 位の元素からなる典型的な絶縁性物質である。これらの 2 つの化合物から構成される標記の物質 (C12A7) は、アルミナセメントの構成成分として古くから知られ、現在でも大量に使われている。この物質は、直径が約 0.4nm の正に帯電したケージを構成単位として、これらが互いに面を共有して空間的に非常に高密度に充填された結晶構造を有している。正に帯電しているケージの電荷を補償するために、酸素イオン (O^{2-}) が、全ケージの 1/6 に包接されている。ケージに緩く束縛された O^{2-} イオンは、セメント化学の分野では「フリーな酸素イオン」と呼ばれていた。われわれはこのような C12A7 が有する特異なナノ構造に着目し、上記の酸素イオンを、通常の状態では不安定なマイナスイオンで置換することによって、新しい機能の発現をねらった¹³⁾。

高温超伝導体をはじめ酸化物の新しい機能は、

遷移金属や重金属などのカチオンを適当に選択することでもっぱら機能開拓が行われている。われわれは、まったく新たなルートの開拓という思いを込めて、通常の状態では不安定なアニオンをナノ構造で安定化させ、協奏的に働かせることで、ユビキタスな元素だけを使ってどんな機能が発現できるかという探索研究を展開している。

図3 はこれまでの成果をまとめたものである。 CaO と Al_2O_3 という典型的な絶縁体から構成される結晶が、なんと高い電子導電性を示すこと¹⁴⁾ など、「常識を覆す発見」といわれた興味深い現象の発見が相次いでなされたのである。これらの一連の成果の中でも特に興味深いのは、「安定なエレクトライド」の発見¹⁵⁾ である。電子はマイナスの電荷をもっているという意味では、究極のアニオンともみなすことができる。電子がアニオンとして働くイオン結晶はエレクトライドと呼ばれており、電子がイオンと異なり量子力学的にふるまうことから、新規な物性が期待されているが、これまでに見いだされたエレクトライドは熱的・化学的にあまりに不安定なため、材料としてはもちろんのこと物質科学としても研究が進んでいなかった。2003 年に、本研究グループによって初

めて室温・空气中で安定なエレクトライドが合成され、その興味深い物性が明らかになりつつある。

5. これからの課題

「透明電子活性」という言葉は、筆者が ERATO のプロジェクトを開始するときに、本稿の冒頭で記した思いを託して作った造語である。「ありふれた透明な酸化物という伝統的物質群を、独自の視点と工夫で細工し、電子が主役となる新しい機能の発現をねらう」という研究の分野は、ようやく基礎的な探索研究成果が蓄積され、応用につながりそうな芽がいろいろなところに出てきた状況である。探索研究で見いだされた新しい芽を材料まで育てるためには、民間企業との協奏が不可欠である。単に、アカデミック分野における基礎研究成果を民間企業主体の応用研究にフェーズを移すというやり方では不十分で、頻繁に両者の間でキャッチボールを行い、フィードバック機構がすばやく働く、効率的な共同研究体制の構築が、ぜひとも必要であることを痛感している。

謝辞：本特集で紹介した研究の成果は、1999.9～2004.9 に実施された科学技術振興機構「創造科学技術推進事業 (ERATO) 細野透明電子活性プロジェクト」、2004.10 から開始された「同 戦略的創造研究継続研究 (ERATO-SORST)」, ならびに科学研究費補助金「学術創成研究費」などの支援を受け実施した、あるいは実施中のものの一部である。また、本特集の編集には、ERATO ならびに ERATO-SORST のプロジェクトの技術参事で、東京工業大学 21 世紀 COE 特任教授でもある平野正浩博士の絶大なご協力をいただいた。誌面の関係で、フェムト秒レーザーパルスによる透明物質のナノ加工および深紫外・真空紫外用シリカに関する研究成果は割愛した。応用的立場からみても長足な進歩を遂げている分野なので残念である。末尾にあげた総説¹⁶⁾を参照されたい。

文 献

- 1) H. Hosono, *Appl. Ceramic Technol.*, **1**, 106

- (2004)
- 2) N. Itoh, A. M. Stoneham, *Materials Modification by Electronic Excitation*, Cambridge Univ. Press (2001)
- 3) M. Hirano, K. Kawamura, H. Kamioka, T. Miura, H. Hosono, *Periodic Nanostructures With Interfering Femtosecond Lasers*, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nano Technology*, ed. by H. Shingh Nalwa, **8**, 457-468 (2004)
- 4) K. Kawamura, M. Hirano, T. Kurobori, D. Takamizu, T. Kamiya, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 311 (2004)
- 5) a) 平野正浩, 細野秀雄, ナノ構造を利用した透明酸化物の機能開拓, 日本結晶学会誌, **46**, 48-52 (2004); b) H. Ohta, H. Hosono, *Transparent Oxide Optoelectronics*, *Material Today*, (June), (2004)
- 6) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, **389**, 939 (1997)
- 7) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science*, **300**, 1269 (2003)
- 8) A. Tsukazaki *et al.*, *Nature Materials*, Dec. 9 issue (2004)
- 9) H. Hosono, M. Yasukawa, H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Sol.*, **203**, 334 (1996)
- 10) a) 細野秀雄, 川副博司, 嶋川晃一, 応用物理, **67**, 560-563 (1998); b) S. Narushima, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. B*, **66**, 035203 (2002)
- 11) S. Narushima, K. Ueda, H. Mizoguchi, H. Ohta, M. Hirano, K. Shimizu, T. Kamiya, H. Hosono, *Adv. Mater.*, **15**, 1409 (2003)
- 12) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004)
- 13) 細野秀雄, 固体物理, **38**, 423 (2003)
- 14) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **419**, 462 (2002)
- 15) S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science*, **301**, 626 (2003)
- 16) a) 特集「機能性透明酸化物とオプトエレクトロニクス」, オプトロニクス, (10), (2004); b) 河村賢一, 平野正浩, 神谷利夫, 細野秀雄, 光アライアンス, **15** (11), 41 (2004); c) 梶原浩一, 平野正浩, 細野秀雄, 日本結晶学会誌, **44**, 182 (2002)

透明酸化物半導体：透明導電性酸化物から開けた新しいフロンティア

Transparent Oxide Semiconductor : New Frontier of Material Science

— 神谷利夫*

透明酸化物半導体は、近年注目を集めてきた新しい半導体材料である。本稿では、酸化物特有の電子構造、キャリア輸送特性から始めて、新材料を開拓するための設計指針について述べる。また、酸化物半導体が従来の共有結合性半導体と大きく異なる特徴は、その構造と機能の多様性にある。後半では、酸化物結晶がもつ特異な自然ナノ構造に着目し、自然ナノ構造に由来する物性と応用について紹介する。

1. 透明酸化物半導体の材料設計とは何か？

われわれのプロジェクト研究では、優れた機能をもつ新しい材料を作り出すことをいちばん大きな目標ととらえている。しかしながら、やみくもに化学組成と合成条件を変えて試料を作製し、測定・評価を行う試行錯誤の繰り返しでは、よほどの幸運がない限り新しい材料を見いだすことは難しい。そのため、「材料設計」を考える必要が出てくる。

一概に材料設計といっても、その意味するところは、人によってとらえ方が異なるであろう。化学組成を与えたら結晶構造がわかり、その結晶構造から第一原理的に物性を予見することができる、というすべてを含めて材料設計と考える人もいるだろう。この数年間に、複雑な第一原理計算でさえも10万円以下のパソコンで容易に実行できるようになり、大ざっぱに結晶構造がわかっている場合には、高い精度で安定な結晶構造、光学・誘電・磁気物性が予測できるようになってきている。

それに対して、化学組成から構造を知ることはそう簡単ではない。確かに、化学組成から（準）安定な結晶構造の一つを予測することは容易であるが、同じ化学組成をもっている、多くの物質が異なる結晶構造、つまり多型をもつ。さらにはアモルファス構造のような準安定構造までを含めたら、その数はさらに多くなる。つまり、このようなアプローチの材料設計では、潜在的に存在するはずの多くの多型構造を見落としてしまう。また、すべての可能性のある組成・構造・物性について計算をしていたのでは、いかにコンピュータの能力が向上しても、現実的な時間内で有用な材料を見つけるのは不可能とさえ思える。

それに対してわれわれが「材料設計」と呼んでいるのは、目的とする物性からスタートする。まず、その物性を実現するために必要な電子構造を組み立てる。そして、その電子構造を実現できる結晶構造・構成元素に還元する。これらのプロセスは必ずしも、厳密な量子化学や物理に基づいた演繹的なものとは限らない。むしろ、多くの経験事実を総合して必要項を抜き出す、帰納的なアプ

*Toshio Kamiya 東京工業大学 応用セラミックス研究所 助教授

ローチのほうが有用なことが多いかもしれない。4.3 項で述べるような p 型透明酸化化合物半導体 (Transparent Oxide Semiconductor ; TOS) の設計では、エネルギーが酸素イオンの $2p$ 準位に近い閉殻の最高被占有軌道をもつ金属元素を探す必要があったが、幸い CuAlO_2 に考えを至らせた川副博東京工業大学名誉教授は、Cu の $3d$ 軌道がその要求を満たすことを知っていた。電子構造や元素から目的の結晶構造をもつ材料を見つけ出す作業も、最近では化合物・結晶構造データベースに助けられることも多いが、やはり無機材料研究者としての結晶化学、量子化学といった知識と博物学的な経験に頼る部分が大きい。

これらの知識はデータベース (Knowledge base) 化することも容易であろうが、原子・イオンの電子準位は配位状態によっても大きく影響を受けるため、それらの要素をすべて考慮した汎用的で有用な Knowledge base が現実のものとなるのは時間がかかるであろう。そもそもデータベースは、規模が大きくなればなるほど無意味な検索結果を与える割合も増え、そこから有用なデータを抜き出す工夫が必要になるという悪循環がたびたび起こる。元素と材料の電子構造をイメージでき、それらと物性を結び付けることができる知識と経験とセンスをもった研究者が材料研究を先導する時代は、まだまだ続くであろう。

2. 半導体材料の開発指針： TCO から TOS へ¹⁾

高い電子伝導性を示すにもかかわらず可視光全域で透明である、という TCO の特長を生かした能動電子デバイスの応用が検討され始めたことにより、一部の TCO と 1997 年以降に発見された p 型材料²⁻⁵⁾、新しい n 型材料⁶⁾を含む材料群が、TOS と呼ばれるようになってきた。現在の TOS 研究は、TCO を能動デバイスの活性層として利用しようとする流れと、 $\text{Si} \rightarrow \text{III-V 族} \rightarrow \text{II-VI 族}$ という化合物半導体を対象とした材料探索が酸化化合物へと移ってきた流れとに二分できるのである。

このような歴史的背景から、以前の TOS 研究は、

代表的な TCO である SnO_2 や ZnO を中心として行われてきた。しかしながら、TCO と TOS では必要とされる特性が大きく異なる。TCO には、高い透光性と高い電気伝導度が要求される。加えて、大面積デバイス用途が主であり、配線や窓層電極など付加価値の低い部位に使われることから、性能とコストのバランス、大面積での均質成膜が重要となる。また、太陽電池などでは「光トラップ」のため、数百 nm の表面粗さをもつテクスチャー基板が必要であり、微細構造制御も重要になる⁷⁾。

それに対し、半導体デバイスへの応用を念頭に置いた TOS の場合は、高い付加価値を期待できることから、コスト面の制約が少なくなる。高性能をターゲットにするならば、通常の Si や GaN デバイスのように高温で高価な単結晶基板上に TOS 膜を作製したとしても、高品質薄膜を作製することが優先される。より重要なことは、半導体デバイスは、キャリア密度やポテンシャル分布を制御することによってさまざまな機能を実現している点にある。そのため TCO とは異なり、キャリア密度が高いほうがよいわけではない。一般的に 10^{17}cm^{-3} 以上のキャリア密度が存在すると、太陽電池の発電層としても発光デバイスの発光層としても特性の低下が著しくなる。p/n 接合では、整流特性や逆方向耐電圧を劣化させてしまう。電界効果トランジスタ (FET) などでは、ゲート電圧によって誘起可能なキャリア密度よりも膜中キャリア密度が十分低くなければ、デバイスとして機能しない。つまり TOS には、キャリア密度を低濃度 (たとえば $< 10^{16}\text{cm}^{-3}$) から高濃度までの広い範囲で、高い制御性をもって変えられることが必要とされる。ところが ZnO などの代表的な TCO では、意図的にドーピングをしなくても 10^{18}cm^{-3} 以上のキャリアが導入されてしまい、カウンタードーピングなどを用いない限り、低濃度でのキャリア制御とデバイス特性の制御は困難である。

デバイス特性はまた、膜中の欠陥密度、特に深い欠陥準位密度に大きく影響を受ける。高密度のキャリアをもつ TCO ではこれら欠陥は電子に占有されているため、特性に与える影響は陽にはみ

えず問題にされることは少ないが、デバイスの能動層としての TOS では、致命的な影響を与える可能性がある。

これらの事例については、本文の 6 節で述べる。

3. 酸化物の電子構造： 共有結合性半導体との違い⁸⁾

酸化物は、Si や GaAs などの共有結合性の強い半導体とは大きく異なる電子構造をもっている。たとえば Si のバンドギャップは、Si 3s, 3p 軌道の sp^3 混成軌道の結合、反結合軌道間のエネルギー分裂によって形成されている (図 1 (A))。それに対して酸化物では、各イオンが結晶中に作る静電ポテンシャル (マードルングポテンシャル) が重要な役割を果たしている (図 1 (B))。マードルングポテンシャルによって陽イオンのエネルギー準位は上がり、陰イオンの準位は下がり、それによってこれらの陽イオン、陰イオン状態が安定化させられる。また、閉殻構造をとってエネルギー準位が下がった陰イオンの p 軌道 (O 2p など) が価電子帯端 (VBM) を形成する。電子有効質量の小さい典型的な酸化物 (TiO₂ のような d バンド伝導体などは考えない) では、陽イオンの非占有 s 軌道が伝導帯端 (CBM) を形成し、これらの差がバンドギャップとなる (図 1 (C))、ここでは共有結合の寄与は無視している)。つまりバンドギャップは、各原子の電子親和力とイオン化エネルギーだけでは決まらず、マードルングポテンシャルが重要な役割をもつ。以上から、典型的な酸化物半導体の電子構造の特徴は次のようにまとめられる。

- ① 伝導帯端 (CBM) は金属イオンの s 軌道で形成されている。
- ② 価電子帯端 (VBM) は酸素 (陰イオン) の $2p$ 軌道で形成されている。
- ③ マードルングポテンシャルが大きいと、バンドギャップが大きくなりやすい。

そのため、 n 型 TOS の設計では主に金属イオンを、 p 型 TOS では陰イオンの種類とネットワーク構造を別々に考えることになる。

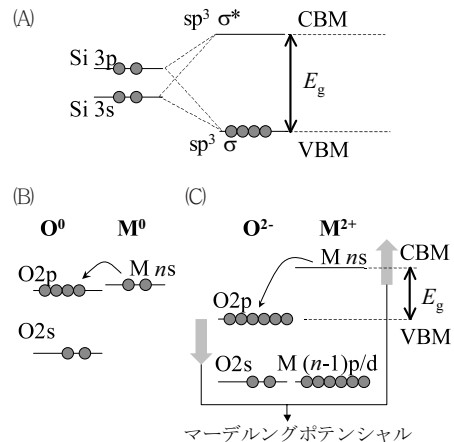


図 1 シリコンと酸化物の電子構造

(A)シリコンのバンドギャップは sp^3 混成軌道の結合・反結合軌道の分裂によってできる。(B)金属原子と酸素原子が近づく、電子の移動が起こる。(C)金属イオンと酸素イオンは、それぞれが作る静電ポテンシャル (マードルングポテンシャル) によって安定化させられる。

4. 伝導性設計 I： キャリア移動度 (有効質量)⁸⁾

$\sigma = en\mu$ (σ : 電気伝導度, e : 電荷素量, n : キャリア密度, μ : 移動度) で与えられるように、電子伝導度は、キャリア密度と移動度によって決められる。移動度を決めているのは有効質量と散乱時間である。有効質量は、物質内の波動関数の重なりが大きければ小さくなり、その結果、(散乱時間の差を無視すれば) 移動度は大きくなるため、半導体の伝導性設計を考えるには、①波動関数の重なりと、②キャリアドーピングについて考えればよいことになる。

4.1 n 型 TOS の電子構造

3 節で述べたように、 n 型 TOS の電子構造とキャリア輸送特性を理解するには、CBM が金属イオンの s 軌道で主に形成されていることを思い出せばよい。代表的な TCO である In₂O₃:Sn や SnO₂ では、CBM が In や Sn の $5s$ で構成されており、これらの軌道は主量子数が多いことから空間的な広がりも大きい。しかも、これらの結晶

表 1 アモルファス InGaZnO_4 と単結晶 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ のキャリア輸送物性

物 質	有効質量	散乱時間 (10^{-15} 秒)
アモルファス InGaZnO_4	$0.34m_e$	3.4
単結晶 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$	$0.32m_e$	3.0

構造では、 InO_6 、 SnO_6 八面体構造が辺を共有する、いわゆる菱共有構造をもつ。菱共有構造では幾何学的な理由から、多面体頂点だけを共有する頂点共有構造よりも金属イオン間距離が近くなる。この 2 つの理由により、 $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{Sn}$ や SnO_2 では金属イオンの $5s$ 軌道間の波動関数の重なりが大きく、分散の大きな CBM を形成している。一方 ZnO では、 ZnO_4 四面体の結合構造は頂点共有であるが、配位数が少ない四面体で構成されているため Zn-Zn 間距離は比較的短く、やはり分散の大きな CBM を形成している。つまり、CBM の分散を大きくするには、①重金属イオンの広がった s 軌道で CBM を形成する、②菱共有、面共有といった第二近接イオン間距離が近くなる構造を作る、③配位数の小さい多面体構造を作る、ことが有効であることがわかる。

4.2 アモルファス酸化物の優れた

電子輸送特性⁹⁻¹¹⁾

このような電子構造の特徴は、TOS に他の半導体にはない優れた資質を与えている。水素化アモルファスシリコン ($a\text{-Si:H}$) は薄膜太陽電池や TFT などに応用化されているが、キャリア移動度が $1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度と低いことが、デバイス特性と用途を制限してしまっている。これは Si の CBM、つまり電子の輸送路が指向性の強い sp^3 軌道で構成されており、アモルファス構造の局所的な結合のひずみによって、キャリアがトラップされたり散乱されたりすることによる。一方で、酸化物の CBM は広がった等方的な金属の s 軌道で構成されているため、ひずんだ結合に対しても s 軌道間の重なりは大きな影響を受けず、結晶とアモルファスでもキャリア輸送特性の差は小さい (表 1)。実際に Cd-Ge-O 系や In-Ga-Zn-O 系で、

電子の Hall 移動度が $20\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と高いアモルファス TOS が作製できる^{12, 13)}。

このようにアモルファス TOS は、室温で作製しても、 $a\text{-Si:H}$ などよりも 1 桁以上高い移動度が得られ、フレキシブル TFT としては最高の電界効果移動度を有するデバイスを実現できる⁹⁾。

このような酸化物固有の電子構造、キャリア輸送特性を生かせるデバイス構造、用途を見いだすことができれば、性能でも既存半導体材料・デバイスを凌駕することが可能になる。

4.3 p 型 TOS の材料設計

一方で、移動度の高い p 型 TOS を実現するには、価電子帯端 (VBM) の分散の大きい軌道を設計する必要がある。典型的な酸化物の VBM は主に $\text{O } 2p$ 軌道で形成されているが、この軌道は局在性が強い。つまり $\text{O } 2p$ 間の軌道の重なりが小さいため、一般に酸化物の正孔の有効質量は大きく、移動度も小さい。そのうえ、 $\text{O } 2p$ 軌道はエネルギー準位も深く、ここに生成された正孔はエネルギー的に不安定である (一般に電子のエネルギーを基準にとるため、エネルギーが深いほうが正孔は不安定になる)。TOS で p 型伝導性を得ることが難しい原因がここにある。

つまり、酸化物に正孔をドーピングするためには、①酸素間距離を縮める、あるいは② $\text{O } 2p$ に近いエネルギー準位をもつ陽イオン M を導入して $\text{O } 2p\text{-}M$ 混成軌道を作ることによって VBM の分散を大きくし、また VBM のエネルギー準位を上昇させることが効果的である。 $\text{O } 2p$ に混成させる軌道としては、たとえば $3d$ 軌道があげられる。ただし、可視域に吸収をもたないという条件を同時に満たすためには、 $3d$ 軌道は完全に電子で占有されている必要があり、 $3d^{10}$ 配位をもつ Cu^+ イオ

ンを含む酸化物が p 型 TOS の候補となる。このような指針のもと、初めての p 型 TOS, $\text{CuAlO}_2^{2)}$ が見いだされ、その後、同じ指針に沿って、 $\text{CuGaO}_2^{3)}$ 、 $\text{SrCu}_2\text{O}_2^{4)}$ といった一連の p 型 TOS を見いだしてきた。

しかしながら、これらの物質では正孔の移動度が低く、高濃度ドーピングが実現できていない難点がある。このために、③価電子帯を形成する陰イオンの波動関数を O $2p$ より広がった S $3p$ で置き換える、というアプローチを採用して、新しい材料探索を行った。ただし、単純な硫化物ではバンドギャップが小さく透明という条件を満たさない。この両者の条件を満たす物質として、本特集の 5 章で紹介する層状オキシカルコゲナイドを見だし⁵⁾、 $8\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の高い正孔移動度や縮退伝導が実現できた¹⁴⁾。

5. 伝導性設計 II : キャリアドーピング^{8, 15)}

ここまでは、いかにして酸化物中でキャリア移動度を上げるか、つまり CBM/VBM のバンド分散を大きくするかについて、われわれのアプローチを紹介してきた。ところが物質を半導体化する、つまり電子伝導性を実現するためには、むしろキャリアドーピングができるかどうかの因子のほうが大きく、またはるかに複雑な問題でもある。シリコンなどでは、たとえば P や B などの価数の異なる原子をドーピングすることで、電子や正孔をドーピングすることは容易である。ところが、バンドギャップが大きくなるにつれて、またイオン性が大きくなるにつれて、異価数イオンによるドーピングが効かなくなることは、III-V 族から II-VI 族化合物半導体の歴史の教えるとおりである。

誤解のないように先に述べておくが、これは必ずしも「バンドギャップが大きい=キャリア生成しにくい」ためではない。バンドギャップが 5.6 eV に達し負の電子親和力をもつと考えられているダイヤモンドでも、n 型、p 型半導体を実現されていることと、 7.5 eV ものバンドギャップをもつ CdF_2 が良好な n 型伝導性を示すという例を

あげれば、「バンドギャップの大きさは電子伝導性/キャリア生成を制限する因子ではない」という結論について異論を唱える人は出ないであろう。一方で、多くのワイドバンドギャップ材料で電子伝導性を実現することが困難なことも、確かな経験的事実である。

この大きな理由は、異価数イオンによってキャリアをドーピングしたとしても、せっかく生成したキャリアが深いエネルギーをもつ準位に捕獲されてしまうことにある。たとえば電子ドーピングを考えると、非占有準位 E_t をバンドギャップ内に形成する欠陥ができると、伝導帯端 E_c に生成された電子はその欠陥に捕獲されることで E_c-E_t のエネルギー利得がある。もし欠陥の生成エネルギーが E_c-E_t よりも小さければ、系としては欠陥を生成してでもキャリアを不活性化させたほうが安定になり、結果としてドーピングが効かなくなる。端的な例が典型的な酸化物であるアルカリ土類酸化物にみられる。 MgO や CaO に対しても、酸素欠損を導入すること自体は難しくはない。電荷の中性条件から、酸素欠損が 1 つ導入されれば 2 つの電子が伝導帯に導入される (図 2 (B))。ところが、たとえば MgO や CaO では酸素欠損の周囲の構造が緩和をし、色中心と呼ばれる欠陥準位をバンドギャップ内に形成する。せっかく伝導帯に導入されたキャリアは色中心に束縛されてしまい、伝導に寄与できなくなる (図 2 (D))。

そのため、ワイドギャップ材料の多くでは、キャリアドーピングをイオンの価数だけから理解することはできない。簡便な指針を与える一つの方法は、電子や正孔のエネルギーを、絶対基準で見直してみることである。図 3 に示すバンドアライメント図¹⁵⁾ は、異なる材料の CBM と VBM を、真空準位を基準として並べたものである。この図では、CBM が深いほど電子が安定に、VBM が浅いほど正孔が安定になると考えることができる。経験的に、CBM の深さが 3.8 eV 以下の物質は n 型半導体になりやすく、VBM の深さが 5.7 eV 以上では p 型半導体になりやすい。代表的な n 型半導体である SnO_2 や In_2O_3 で、p 型ドーピング

が困難である理由はここにある。一方で、バンドギャップが広いにもかかわらず CdF_2 が良好な n 型伝導を示すのも、CBM が深いことから説明できる。

このように、一般的にワイドギャップ材料にキャ

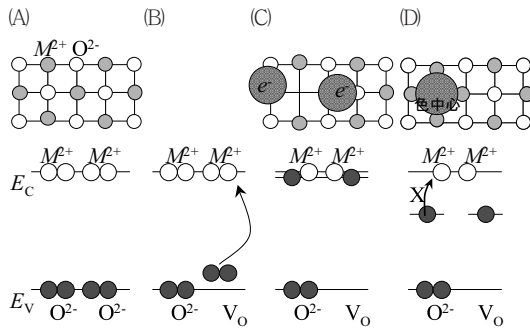


図2 酸化物中の電子構造：酸素欠損、電子ドーピングと欠陥形成

上図は岩塩型結晶 $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-}$ の模式図、白丸が O^{2-} 、黒丸が M^{2+} 、(C)と(D)の大きな丸は電子を表す。下図は電子構造の模式図、白丸：非占有状態、黒丸：被占有状態。

(A)化学量論組成の酸化物。(B)酸素欠損ができると電子2つが取り残され、金属元素の軌道で形成される伝導帯に入る。(C)伝導帯に入った電子が浅い準位を作ると、良い導電体になる。(D)構造緩和や欠陥生成などにより、バンドギャップ内に深い準位 (MgO 、 CaO などでは色中心と呼ばれる) を作る。室温付近では、ここに捕獲されたキャリアは伝導帯に励起されず、伝導に寄与できない。

リアをドーピングすることは難しい。有効なキャリアドーピングを実現するためには、①CBMを下げる/VBMを上げる、②構造緩和による安定化が起こらないよう「硬い」局所構造を作る、そして最後が③ナノ構造を利用する、といったアイデアがある。このうち①は4.3項でp型TOSを実現する際に用いた方法である。②は、アモルファスカルコゲン化合物のn型ドーピングで用いた。Inを混ぜて配位数の大きい構造すなわち「硬い」構造を作ることにより、アモルファス $\text{In}_2\text{S}_{2-x}$ で高効率ドーピングが可能なることを実証した¹⁶⁾。③については、7.3項で紹介する。

6. 伝導性設計Ⅲ：

キャリアを生成させない工夫

一方で、1.2項で述べたように、電子デバイス用材料では低濃度（たとえば $\ll 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ）から広い濃度範囲で、安定にキャリア密度を制御できる必要がある。 ZnO などの一般的なTCOでは、作製直後の状態でもすでに高濃度の電子を含んでおり低濃度制御が困難であることが、実用デバイスへの応用上の問題である。この点については、欠陥・粒界の少ない高品質な薄膜を作製することにより、キャリア密度の低い薄膜を得られることがわかってきている¹⁷⁾。つまり、n型酸化物におい

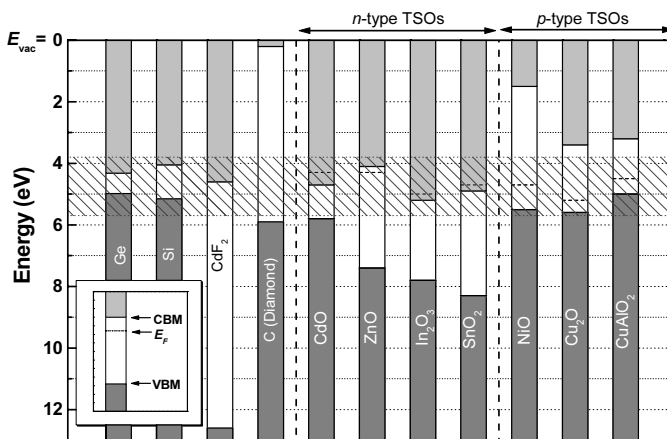


図3 酸化物半導体のバンドアライメント図

棒グラフの無地の部分が禁制帯で、その上端がCBM、下端がVBM。網かけの範囲が、経験上のドーピング可能（容易）な領域。

て生成されるキャリアの多くは、特に粒界やドメイン界面における欠陥に起因するものと考えられ、これらを徹底的に低減することで、キャリア密度の低濃度制御が可能になる。ただし、いかに欠陥の少ない高品質膜が作製できたとしても、もともと欠陥の生成エネルギーが小さい材料では、経時変化によるキャリア生成や特性変化を抑制することが困難になる。

そのため、欠陥形成ができにくい新しい TOS 材料を開拓する必要がある。われわれは、層状構造を有する一連のホモロガス化合物 $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($\text{R}=\text{In}, \text{Lu}$ など, $\text{M}=\text{In}, \text{Ga}, \text{Fe}$ など, $m=\text{自然数}$) の研究を通して、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ の高品質単結晶膜を反応性固相エピタキシャル法 (R-SPE) で作製することができ¹⁸⁾、これらの膜ではキャリア密度を 10^{15}cm^{-3} 以下の低濃度から制御できることを見いだした。これにより、これまでは観測にかからなかった伝導帯端近傍の裾状状態がキャリア輸送特性に与える影響を明らかにした¹⁹⁾。また、この膜をチャンネル層に使い、安定にしきい値電圧の制御も可能な高性能電界効果トランジスタを実現した (4 章)²⁰⁾。欠陥生成のしやすさについて簡単な物理的説明を与えることは難しいが、 $\text{Zn}-\text{O}$ 結合よりも結合エネルギーの高い $\text{Ga}-\text{O}$ 結合を高濃度で含んでいるため、酸素欠損ができにくくなっているものと考えている。

7. 自然ナノ構造をもつ酸化物の電子構造とメゾスコピック現象^{21, 22)}

酸化物の他の特徴として、イオン結合性と共有結合性が共存していること、価数やイオン半径の異なる数種のイオンが共存しているため、サブ nm から 100nm の大きさのナノ構造が周期的に繰り返された結晶構造をもつ物質が多いことがあげられる。このようなナノ構造を利用することにより、ナノメートルサイズの微細加工を必要とせずにメゾスコピック現象を利用したデバイスを実現できるかもしれない。ただし「ナノ構造」をもつ物質は、特に酸化物鉱物に多く存在する。しかしながら、それらがナノ構造に関連する物性・機

能を示さなければ、単なる「複雑な構造をもった、ただの石」にすぎない。一方で、ゼオライトのように、ゼロ次元量子ドットとみなすこともできるナノ籠 (ケージ) 構造が結晶構造を構成している物質もある²³⁾。

以下、本プロジェクトで検討されてきたナノ構造結晶の中から、その構造と結び付いた電子構造・物性が期待される/見いだされた例について紹介したい。

7.1 ホモロガスシリーズ層状酸化物に

量子構造はみられるか?^{22, 24)}

$\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ で表されるホモロガスシリーズ化合物は、本特集 3 章の図 7 に描かれているように、RO 層と $\text{MO}(\text{ZnO})_m$ 層が交互に積層した層状構造をもち、組成 m によって $\text{MO}(\text{ZnO})_m$ 層の厚さを変えることができるという興味深い構造をもつ。もし、R としてイオン化ポテンシャルの小さい元素を選べば、RO 層と $\text{MO}(\text{ZnO})_m$ 層に局所的なポテンシャル分布を形成できると期待される。たとえば $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_m$ では、バルクの Lu_2O_3 と ZnO から期待されるバンドギャップから、RO 層が $\sim 2.7\text{eV}$ 程度の高さをもつトンネル障壁として働き、半導体人工超格子で実現されているような離散的なエネルギー準位が形成されるのではないかと期待させる。しかしながら、これらの化合物ではトンネル障壁に相当する RO 層の厚さが 0.1nm 程度しかなく、現実に量子化準位を形成するかどうかは明白ではない。

これに対しては、有効質量近似による検討が参考になる。 $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_5$ の電子構造を、井戸幅を 2 nm とした井戸型ポテンシャルでモデル化して計算した結果が図 4 である。図 4 (A) に透過率 (トンネル確率) の結果を示す。 $\sim 0.4\text{eV}$ で透過率は最低を示し、障壁厚さが $> 0.3\text{nm}$ ではほぼゼロになるが、それ以下ではトンネル障壁によるキャリア閉じ込めが十分でなくなる。最低透過率は無視できない大きさを持ち、漏れが大きくなる。しかしながらそれでも、電流-電圧 ($I-V$) 特性の計算結果 (図 7 (B)) は、十分に観測可能な共鳴

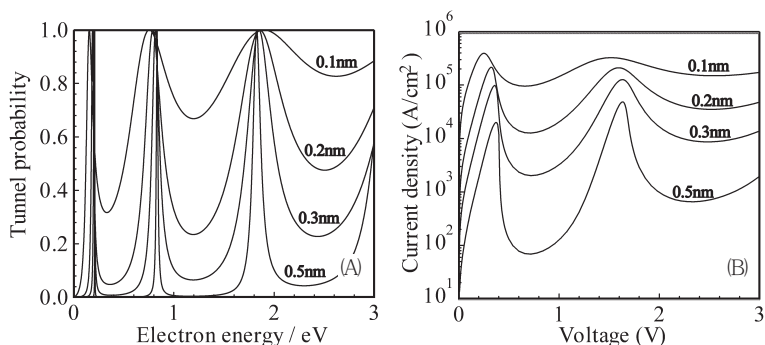


図4 量子井戸モデルにより計算した $\text{LuGaO}_3(\text{ZnO})_5$ の電子輸送特性

図中の数値は障壁層の厚さを示す。

(A)電子の透過率, (B) I - V 特性のシミュレーション結果。

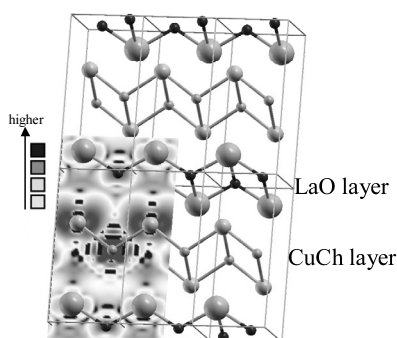


図5 層状透明p型半導体 LaCuOCh における
2次元電子構造

濃淡の濃い部分が価電子密度の高い部分であり、正孔の輸送路を示している。

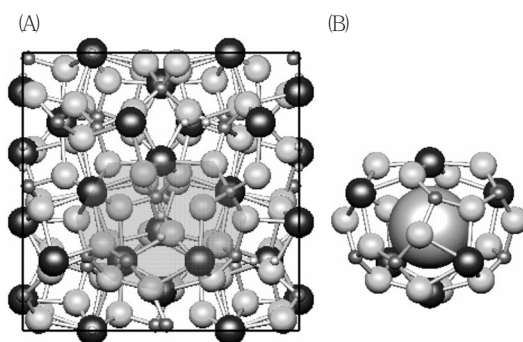


図6 C12A7の結晶構造

(A)単位格子を $\langle 100 \rangle$ 方向から見た図。自由酸素イオンは描かれていない。(B)籠(ケージ)構造。中心の大きな球が自由酸素イオンを表している。

トンネル効果が発現することを示唆している。以上の結果から、トンネル障壁であるRO層の厚さは十分ではないものの、離散的なエネルギー準位に起因する現象が観測可能であることが示された。最後に、有効質量近似は原子に近い大きさでは妥当性を失うため、結果の解釈には注意が必要だということを申し添えておく。

7.2 層状オキシカルコゲナイドにみられる

2次元電子構造^{25, 26)}

本特集の5章で紹介する LaCuOCh ($Ch=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) の組成をもつ層状オキシカルコゲナイドは、LaO層とCuCh層が交互に積層した2次

元層状構造をもつ。バンド構造計算より、 LaCuOCh ではバンドギャップを形成しているのがCuCh層であり、交互に積層しているLaO層はこれよりも大きなエネルギーギャップを有していることがわかった²⁷⁾。そのため、図5の価電子密度分布にみられるように、正孔がCuCh層に閉じ込められた2次元的な電子構造をもつ。Mgドープ LaCuOSe ではこうした低次元電子構造により、(La,Mg)-O層で生成した正孔が、伝導層であるCu-Se層で輸送される「自然変調ドーピング」が実現されていることで、高い正孔移動度を示すと考えられる¹⁴⁾。50meVにもなる励起子結合エネルギーも、部分的なCu(S,Se)層内

表2 典型的な酸化物 CaO, Al₂O₃ と, C12A7 結晶中の
各イオン位置におけるマードルングポテンシャル

	マードルングポテンシャル (eV)		
	Ca	Al	O
CaO	-21.1	—	21.1
Al ₂ O ₃	—	-36.8	26.4
C12A7:O(f) ²⁻	-19.5	-35.9~-36.4	ケージ壁の酸素 24.1~25.4 ケージ内の O(f) 8.41

C12A7 の酸素イオンについては、ケージ壁中の酸素イオンとケージ内の自由酸素イオンを別々に示している。自由酸素イオンはケージ中央に位置しているとして計算をした。

への閉じ込め効果によるものと考えている²⁸⁾。

7.3 ナノ構造を利用した新しいドーピング法⁸⁾

本特集の6章で詳述するが、図6に示すように、12CaO₇・Al₂O₃ (C12A7) の結晶構造はケージ(内径~0.4nm)とケージ内に包接される自由酸素イオン(O(f)²⁻, (f)は自由イオンを示す)からなっている。自由酸素イオンは容易に他の陰イオンと置換でき、通常は安定に存在しないO⁻イオンやH⁻イオンを高濃度で生成することができる^{29, 30)}。また、自由酸素イオンをすべて電子に置き換えたC12A7:e⁻では、ほぼ縮退した100S cm⁻¹以上の電子伝導度を得られ³¹⁾、高効率な電子放出も示す^{32, 33)}。

5節でワイドギャップ化合物に高効率キャリアドーピングをするアプローチを紹介したが、ここでは最後の③ナノ構造(高密度のイントリンジック欠陥)を利用する方法について、C12A7:e⁻を例にとって紹介したい。C12A7:e⁻では、ケージ壁のCBMよりも1~2eV低い位置に包接電子のエネルギー準位で作られている^{22, 33)}。このエネルギーは非常に大きく、一般的なアルカリハライドやアルカリ土類金属酸化物の色中心と同様に、この準位に捕獲された電子は室温では電子伝導に寄与できない。しかしながら、通常の色中心と異なるのは、C12A7の「イントリンジック欠陥」つまりケージがそれぞれ隣接してつながっており、

さらに1/3だけのケージに電子が入っており、ほかは空になっている点である。キャリア密度が低い場合は、各ケージが構造緩和して包接電子を局在化してしまうため、キャリア輸送はポーラロンで支配される^{34, 35)}。キャリア密度が高くなると(最大で~2.3×10²¹cm⁻³)、電子はエネルギー的に励起されることなく隣の「空のケージ」に移動することができ、高い電子伝導度を示す。これに対して、たとえばMgOでも同程度の濃度の色中心(~1×10²¹cm⁻³)を生成できるが³⁶⁾、この場合は、色中心の隣はほとんど酸素イオンが存在し、電子は移動することができない。

7.4 ワイドギャップ物質内のナノ空間が作る 反応容器^{21, 22)}

図6に示すように、C12A7の結晶構造中には内径~0.4nmの空間が空いている。3節で述べたように、酸化物中のイオンの電子準位は、マードルングポテンシャルに大きく支配されている。C12A7のようにイオン半径よりもかなり大きな空隙がある場合、その空隙中のマードルングポテンシャルの絶対値は通常のイオン位置よりもかなり小さくなる(表2, 図7)。そのため、ケージ中にイオンを導入すると、そのイオンの電子準位は普通の酸化物中のイオンよりも高くなり、通常は安定に存在しないH⁻, O⁻, O₂⁻などのイオン状態が安定になる(図7(E))。ただし、これらイオ

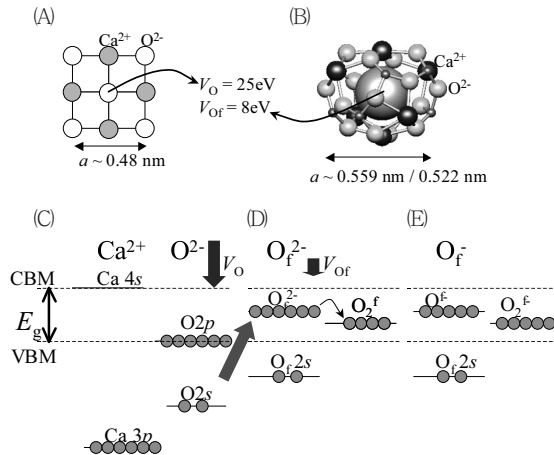


図7 C12A7のケージ中で活性イオン (O^- , H^-) が安定になる機構

(A)通常の酸化物, CaO などでは, 酸素イオン位置のマードルングポテンシャル (V_0) は正の大きな値をとる。(B)C12A7のケージ内ではイオン間距離が大きい, V_0 が小さい。(C) CaO や C12A7 のケージ壁などの通常の酸化物構造では, $O\ 2p$ 軌道が V_0 によって押し下げられて VBM を形成している。(D) C12A7 のケージ内では V_0 が小さいため, 自由酸素イオンの HOAO は VBM より高くなる。HOAO が CBM よりも低ければ, このイオン状態は安定である。(E)別のケージに O_2 分子が包接されると, 自由電子イオンから電子が1つ移送され, O^- と O^{2-} を形成する。

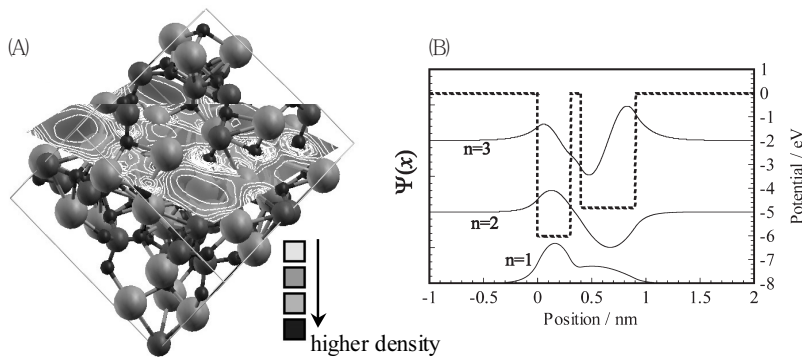


図8 C12A7: e^- に内包された量子ドット構造

(A)包接電子の密度マップ。結晶構造に重ねて示している (図は XCrySDen で描かれた³⁷⁾)。 (B)ケージを非対称結合量子ドットでモデル化した際の波動関数。

ンの最高被占有準位 (HOAO) が C12A7 のケージ壁の伝導帯端よりも高ければ, イオンの電子はケージ壁に移ってしまう。つまり, H^- , O^- などの特異なイオン種が安定になるのは, これらの HOAO がケージ壁のバンドギャップ内に都合よく位置しているためである。このような状況を実現するには, バンドギャップが大きい母材のほう

が好ましく, より多くのイオン種の活性状態を安定化させることができる。

7.5 C12A7: e^- に内包される結合量子ドット²¹⁾

7.2 項では, 層状オキシカルコゲナイド結晶中に結晶構造に由来する 2 次元的な電子構造が存在することを述べた。それでは C12A7 には, ケー

表 3 非対称結合量子ドットモデルにおけるエネルギー準位、
遷移エネルギー (ΔE_i) と振動子強度 (f_i)

量子数 n	エネルギー準位 (eV)	ΔE_i (cal) (eV)	ΔE_i (exp) (eV)	f_i (cal)	f_i (exp)
1	-4.40				
2	-3.89	0.51	~0.4	0.49	0.34
3	-1.77	2.64	~2.8	0.03	0.05

cal : 計算値, exp : 実測値。井戸幅はそれぞれ 0.3nm と 0.5nm とし、井戸間のポテンシャル障壁は厚さを 0.1nm とした。具体的なポテンシャル分布は図 8 中に点線で示している。

ジ構造に由来する量子電子構造やメゾスコピック物性があるのでしょうか？ これに対しては、量子化学計算により、C12A7: e^- のケージ中の包接電子が自由電子的な軌道をもつことがわかっている (図 8 (A))^{22, 33)}。また、表 3, 図 8 (B) に示すように、単純な結合量子ドットモデルによって、C12A7: e^- にみられる ~0.4eV と ~2.8eV の光吸収バンドのエネルギーと振動子強度がよく説明できることから、C12A7 のケージを量子ドットとみなしてよいことを支持している。さらに、ケージ内に包接されるイオンの種類により、イオン内の電子のクーロン反発 (電子相関) を変えることができる²²⁾。このような特性をうまく利用することにより、単一電子帯電効果を利用した応用も期待される。

文 献

- 1) 神谷利夫ほか, セラミックデータブック, **32**, 158, 工業製品技術協会, テクノプラザ (2004)
- 2) H. Kawazoe *et al.*, *Nature*, **389**, 939 (1997)
- 3) K. Ueda *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **89**, 1790 (2001)
- 4) A. Kudo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 220 (1998)
- 5) K. Ueda, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2701 (2000)
- 6) T. Otabe *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1036 (1998)
- 7) K. Yamamoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L569 (1997)
- 8) T. Kamiya, H. Hosono, *Semicon. Sci. & Technol.*, in press (2005)
- 9) K. Nomura *et al.*, *Nature*, **432**, 488
- 10) A. Takagi *et al.*, *Thin Solid Films*, in press (2005)
- 11) S. Narushima *et al.*, *Phys. Rev. B*, **66**, 035203 (2002)
- 12) S. Narushima *et al.*, *J. Non-Cryst. Sol.* **274**, 313 (2000)
- 13) M. Orita *et al.*, *Phil. Mag. B*, **81**, 501 (2001)
- 14) H. Hiramatsu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1048 (2003)
- 15) 細野秀雄, 神谷利夫, セラミックス, **38**, 825 (2003)
- 16) S. Narushima *et al.*, *Phil. Mag. Lett.*, in press (2004)
- 17) A. Ohtomo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2635 (1999)
- 18) H. Ohta *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 139 (2003)
- 19) K. Nomura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1993 (2004)
- 20) K. Nomura *et al.*, *Science*, **300**, 1269 (2003)
- 21) T. Kamiya, H. Hosono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, in print (2005)
- 22) T. Kamiya *et al.*, *Microelectron. Eng.*, **73-74**, 620 (2004)
- 23) T. Kodaira *et al.*, *Phys. Rev. B*, **48**, 12245 (1993)
- 24) 細野秀雄, 神谷利夫, 化学工業, 683 (2004)
- 25) K. Ueda *et al.*, *Phys. Rev. B*, **69**, 155305 (2004)
- 26) T. Kamiya *et al.*, *Thin Solid Films*, in print (2005)
- 27) S. Inoue *et al.*, *Phys. Rev. B*, **64**, 245211 (2001)
- 28) H. Hiramatsu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5805 (2003)
- 29) K. Hayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 738 (2002)

- 30) K. Hayashi *et al.*, *Nature*, **419**, 462 (2002)
- 31) S. Matsuishi *et al.*, *Science*, **301**, 626 (2003)
- 32) 神谷利夫ほか, *フラインケミカル*, **33** (8), 22 (2004)
- 33) Y. Toda *et al.*, *Adv. Mater.*, **16**, 685 (2004)
- 34) P. V. Sushko *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 126401 (2003)
- 35) P. V. Sushko *et al.*, *Thin Solid Films*, **445**, 161 (2003)
- 36) M. Tardio *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods B*, **191**, 191 (2002)
- 37) A. Kokalj, *J. Mol. Graph. Model.*, **17**, 176 (1999)

透明酸化物半導体の高品質薄膜成長

High-quality Epitaxial Films Growth of Transparent Oxide Semiconductors

—太田裕道*

高品質透明酸化物半導体の薄膜成長に適した3種類のエピタキシャル成長技術、「高温パルスレーザー蒸着法」「固相エピタキシャル成長法」「反応性固相エピタキシャル成長法」および、材料によりそれらの成長技術を使い分けるポイントを述べた。

1. はじめに

液晶ディスプレイ（LCD）やプラズマディスプレイ（PDP）に代表される薄型平面ディスプレイに必要な透明電極配線用材料として、透明で金属並みの導電性を示す「透明導電性酸化物（TCO）」が実用化されている¹⁾。しかし、それらは単なる透明な金属として使われているのみで、半導体としての機能はほとんど注目されていなかった。その主たる原因は、既存のTCOがすべてn型伝導体であり、p型伝導を示す材料が見いだされていなかったことにある。多様な半導体機能のオリジンは、pn接合にあるからである。それに加えて、高品質エピタキシャル薄膜作製技術が確立されていなかったことも、TCOが半導体としての機能を発揮できなかった大きな要因となっていた。

1997年以降に CuAlO_2 ²⁾をはじめとする一群のp型TCO^{3~8)}が見いだされたことで、「透明酸化物半導体（TOS）」というフロンティアが開かれた。われわれは、TOSを用いた高性能透明光電子デバイスを開発するため、新材料の探索研究と並行して、透明酸化物半導体の「高品質エピタキ

シャル薄膜成長」に取り組んできた。高品質エピタキシャル薄膜を用いることにより、急峻なヘテロ接合が形成できる。さらに、エピタキシャル膜では粒界などの散乱中心が存在しないため、キャリア移動がスムーズになり、また発光効率が向上するために、高性能発光デバイスの形成が可能となる。

「エピタキシャル成長」とは、“基板結晶と特定の結晶学的方位関係を保ちつつ結晶膜を堆積成長させること”と、一般の教科書には書かれている。しかし、ひと口にエピタキシャル成長と言っても、原子レベルで平坦な表面をもつ2次元成長（Frank-Van der Merwe）モードから、凹凸が激しい3次元成長（Volmer-Weber）モードまで、3つの成長モードがある（図1）⁹⁾。成長モードによって、育成されたエピタキシャル膜の品質が異なるために、どの成長モードによってエピタキシャル膜が得られるかは、デバイス性能に大きな影響を及ぼす。高性能デバイス形成に必要な酸化物の2次元成長モードを実現するためには、基板とエピタキシャル膜間の格子ミスマッチを小さくすることや基板結晶表面を原子レベルで平坦化するなど、さまざまな成長条件の最適化が必要である。

*Hiromichi Ohta 名古屋大学大学院 工学研究科 助教授

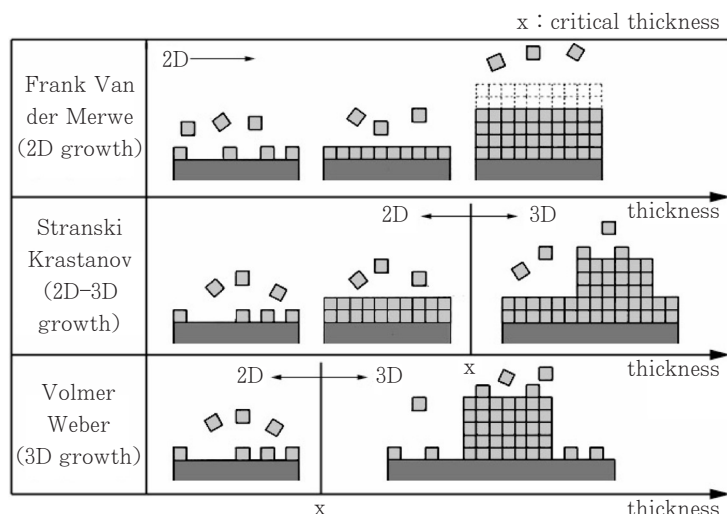


図1 エピタキシャル成長モード⁹⁾

なかでも最も重要な因子は、成長時の基板温度を融点の60%程度、すなわち1000℃程度に高めることである。しかし一方で、高温・超高真空中で薄膜成長を行うと、多くの複合酸化物では構成成分の蒸気圧差による組成ずれが起こり、その結果、エピタキシャル薄膜どころか、単一結晶相すら得られなくなる。

われわれの研究グループではこうした問題に対し、「高温パルスレーザー蒸着法 (PLD 法)」「固相エピタキシャル成長法 (SPE 法)」および独自に編み出した「反応性固相エピタキシャル成長法 (R-SPE 法)」¹⁰⁾の3種類のエピタキシャル成長技術を使い分けることにより、いろいろな種類の透明酸化物半導体の高品質エピタキシャル薄膜を作製することに成功した。さらにそれらの薄膜を積層化し、紫外発光ダイオード、紫外線ディテクター、透明トランジスタなどの光・電子デバイスを実現してきた^{11~16)}。

本稿では、3種類のエピタキシャル成長技術について、具体例をあげて紹介する。

2. 高温パルスレーザー蒸着法

「高温 PLD 法」とは、超高真空チャンバー内にセットした焼結体ターゲットに強力な紫外レー

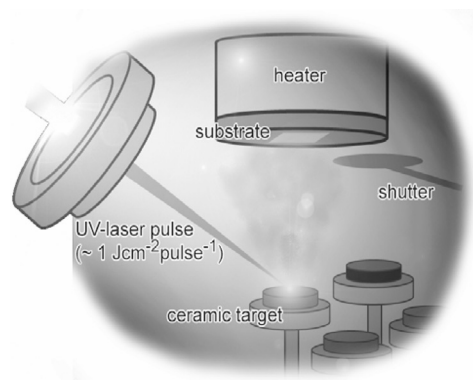


図2 高温パルスレーザー蒸着法の模式図

ザーパルス照射することによって、ターゲット材料を瞬時に蒸発させ、蒸着成分を高温に加熱した基板上に堆積させ、薄膜を成長させる方法である(図2)。われわれは、1350℃でアニールして得られる原子レベルで平坦なテラスと、高さ0.3nmのステップのみからなる「超平坦表面」(図3(a))を有するイットリア安定化ジルコニア(YSZ)単結晶を基板とし、基板温度900℃で、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)をヘテロエピタキシャル成長させた。その結果、基板と同程度に表面が超平坦なITO薄膜を作製することに成功した(図3(b))¹⁷⁾。この膜の平坦さの程度は、100m進んでも30cm

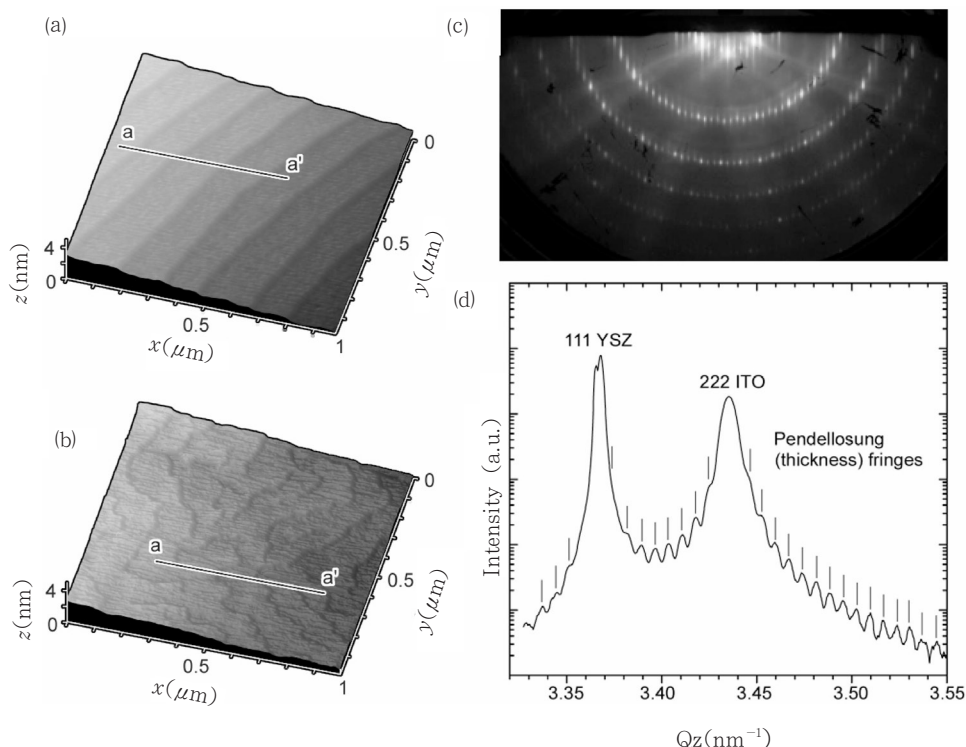


図3 (a)大気中、1350℃でアニールして得られたYSZ単結晶基板表面のAFM像、超平坦ITO薄膜表面の(b)AFM像、(c)RHEEDパターン、(d)XRDパターン

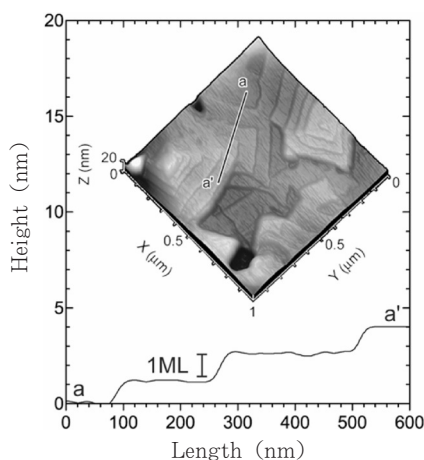


図4 超平坦ITO薄膜上にエピタキシャル成長したVOPcのAFM像

の段差しかないことに相当する。反射高速電子線回折 (RHEED) パターン (図3(c)) や X 線回折 (XRD) パターン (図3(d)) から、単結晶並

みの結晶性を有する高品質エピタキシャル薄膜であることがわかる。作製した ITO 薄膜は 10000 S cm^{-1} を超える高い導電性 (再現性のあるデータとしては世界最高の導電率) を示し、かつ可視光領域全域にわたって透明であった¹⁸⁾。

このように表面が超平坦で高い導電性を有する ITO 薄膜は、従来用途である LCD や有機 EL 用の透明電極材料のベンチマークとして機能するのに加え、有機分子エレクトロニクス用の透明電極・透明基板など新しい分野への応用が期待できる。われわれは、超平坦 ITO 薄膜の有機分子エレクトロニクスへの応用の可能性を検討するため、超平坦 ITO 薄膜上にバナジルフタロシアニン (VOPc) 薄膜を成長させ、品質の優れたエピタキシャル薄膜を得た (図4)¹⁹⁾。ITO 薄膜表面に対して、VOPc 分子平面が基板に垂直配向した状態でエピタキシャル成長したため、1 分子層に相当する高さ約 1.2nm のステップと、原子レベル

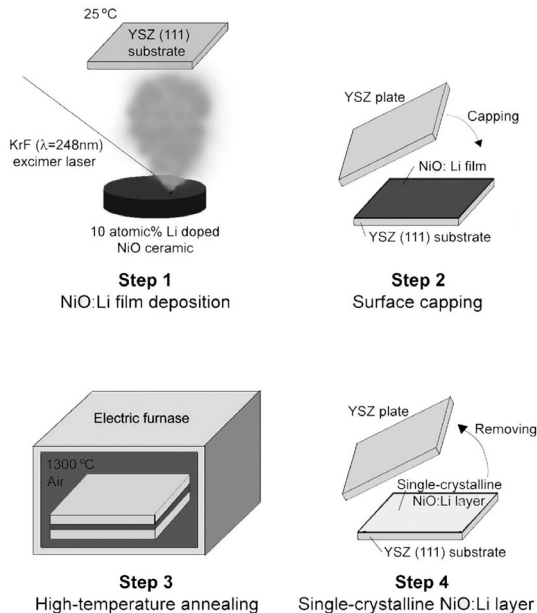


図5 LiドーピングNiO薄膜の固相エピタキシャル成長のプロセスフロー

で平坦なテラスからなる表面が観察された。さらに、この超平坦 VOPc 薄膜を用いて透明トランジスタを作製したところ、従来の報告値よりも3桁ほど大きな電界効果移動度が得られた。この結果は、超平坦 ITO 薄膜は有機分子エレクトロニクスデバイス用電極および基板としても、非常に有効であることを示すものである²⁰⁾。

3. 固相エピタキシャル成長法

ITO のように、構成成分の蒸気圧が小さい材料の場合には、単に成長温度を高めるだけで2次元成長が実現し、高品質なエピタキシャル薄膜を作製することができる。一方、たとえばアルカリ金属のように蒸気圧の高いドーパントを含む薄膜材料を高温で成長させると、一度基板上に堆積したドーパントが基板表面から再蒸発してしまうため、導電性が制御できなくなるだけでなく、2次元成長モードも実現しなくなる。たとえば Li をドーピングした NiO を高温で薄膜成長させた場合、成長温度の上昇とともに導電率が減少することに加え、表面がでこぼこな多結晶薄膜しか得られない。つまり、こうした材料に対し、高温パルスレー

ザー蒸着法をそのまま適用することはできない。

われわれはこの問題を解決するため、気相成長と固相成長を組み合わせた SPE 法を考案した(図5)¹²⁾。まず、室温で Li ドーピング NiO 薄膜を堆積させる。得られた薄膜は茶色に着色しており、表面には「ドロップレット」と呼ばれる粒子が多数観察される。また、RHEED パターンがブロードなスポット状であることから、エピタキシャル成長はしているものの、結晶性はきわめて低いといえる。ところが、この NiO:Li 薄膜表面に YSZ 単結晶板をかぶせて、大気中、 1300°C でアニールすることにより、 10^{18}cm^{-3} オーダーの正孔濃度と、バルク単結晶に匹敵するホール移動度を有する高品質 NiO:Li エピタキシャル薄膜が作製できるのである。ポイントは、低温薄膜堆積とポストアニールの組み合わせにより、高温堆積の長所を実効的に保持したことと、Li の蒸発を抑制するためにかぶせた YSZ 単結晶板のふたである。

こうして作製した NiO 薄膜上に ZnO 薄膜をヘテロエピタキシャル成長させ、透明 pn ヘテロ接合ダイオードを作製した¹²⁾。図6は作製したダイオードの接合部分の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)

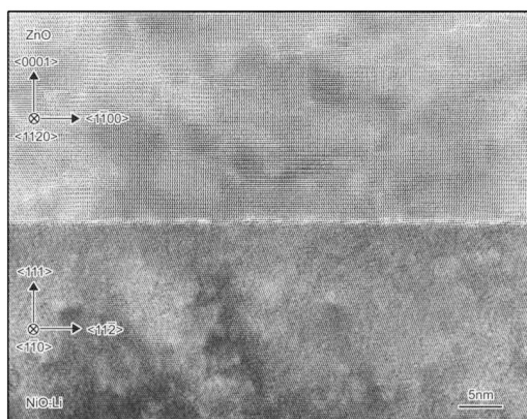


図6 ZnO/NiO:Li ヘテロ pn 接合界面の HRTEM 像

像である。各層ともに欠陥のないきれいな結晶になっており、界面部分を拡大してみてもきれいに結晶格子が整合していることがわかる。化合物半導体の pn 接合は真空チャンバー内で積層するのが常識だが、酸化物半導体の場合は一度真空チャンバーから取り出し、固相アニールを施してもきれいな pn 接合が得られる。これも透明酸化物半導体の大きな特徴といえよう。

4. 反応性固相エピタキシャル成長法

ナノサイズの層状構造を有する複合酸化物（たとえば高温超伝導体として知られる YBCO などの層状ペロブスカイト）は「自然の超格子」とみなすことができ、超格子構造に基づくユニークな

物性を示す材料が知られている。こうしたユニークな物性をデバイスとしてフルに活用するためには、良質な単結晶薄膜が必要不可欠である。たとえば、ホモログス相 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m =自然数) は n 型の透明酸化物半導体として知られ、図7のように InO_2 層と Ga-Zn-O 層からなる自然超格子構造を有する。 Ga-Zn-O 層の厚さは m の値を変えることにより自由に制御することが可能である。このような特徴的な構造をもつ $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ は、ユニークな特性を示すことが期待されるが、高品質エピタキシャル薄膜が作製できなかったため、これまでその特徴を活用することができなかった。

単純な気相法により薄膜成長を行った場合、基板温度が低温だと堆積膜は結晶化しない。一方、800℃程度の高温にすると蒸気圧の大きな ZnO が蒸発する、あるいは安定なスピネル型 ZnGa_2O_4 が析出するため、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ のエピタキシャル薄膜どころか単一結晶相の薄膜すら作製できない。

われわれは「反応性固相エピタキシャル成長法 (Reactive Solid Phase Epitaxy ; R-SPE 法)」と名づけた独自のエピタキシャル成長法を編み出し、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 化合物の高品質エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功した¹⁰⁾。図8に作製プロセスを示す。

まず、厚さ 2 nm ほどの ZnO エピタキシャル

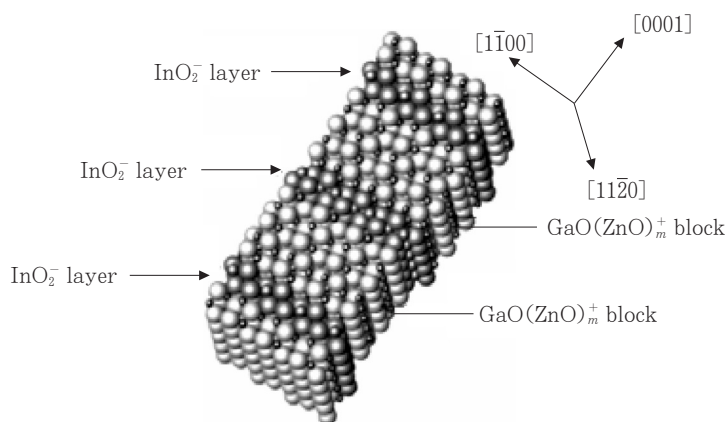


図7 自然超格子 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ の結晶構造

薄膜を成長させ、次に室温でアモルファス In-Ga-Zn-O 薄膜 ($m=5$ 相当) を必要な厚さだけ堆積させる。作製した 2 層膜表面を YSZ 単結晶板で覆い、大気中で加熱する。その結果、室温で

はアモルファス状態だった In-Ga-Zn-O 薄膜 (図 9 (a)) が 800℃では結晶化し (図 9 (b)), 1000℃になると基板表面上の ZnO と In-Ga-Zn-O が固相反応することにより基板表面近傍に InGaO₃

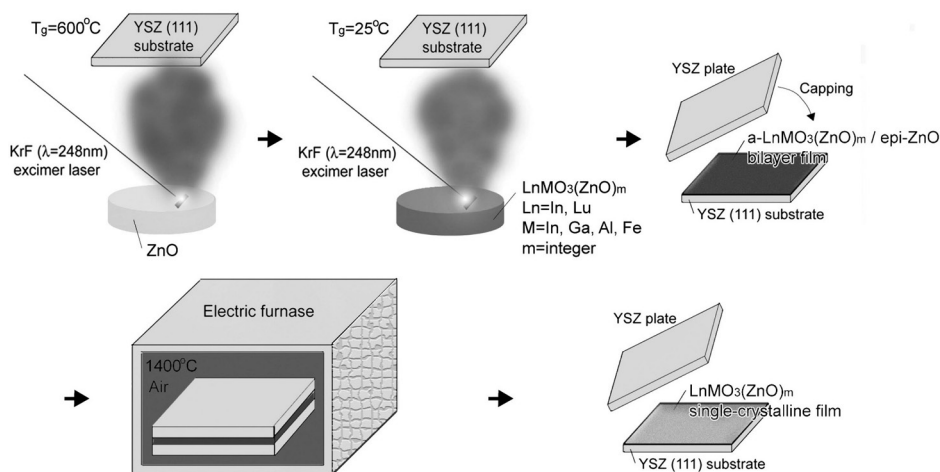


図 8 InGaO₃(ZnO)₅ の反応性固相エピタキシャル成長のプロセスフロー

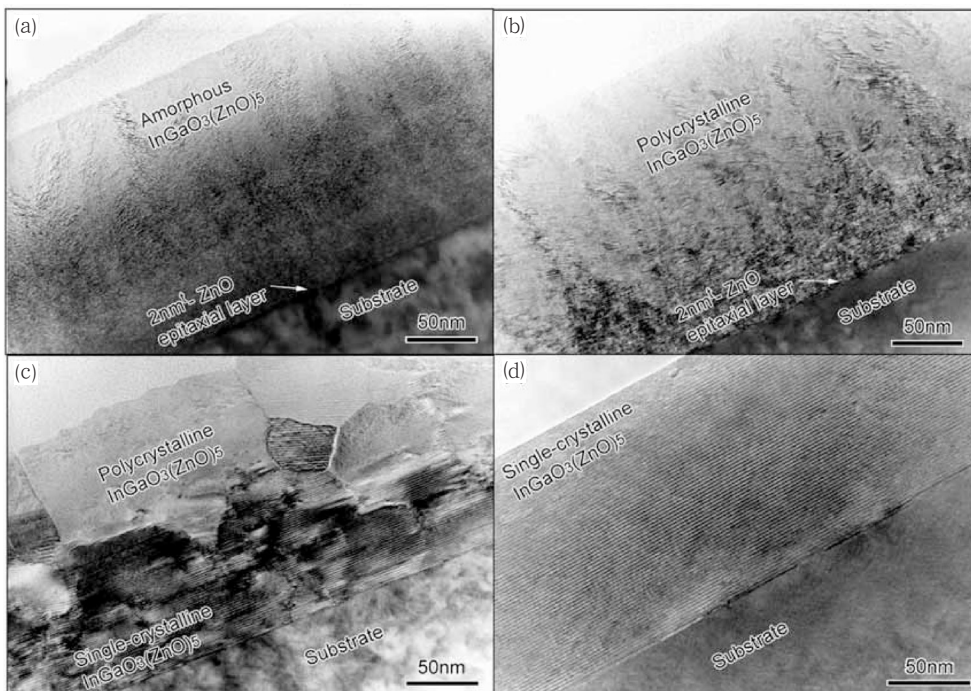


図 9 アモルファス InGaO₃(ZnO)₅/ZnO 2 層膜のアニールによる変化
(a)加熱なし, (b)800℃, (c)1000℃, (d)1400℃

(ZnO)₅ 単結晶薄膜が生成する (図 9(c))。その薄膜が膜厚方向に成長し、最終的には薄膜全体が単結晶化する (図 9(d))。

HRTEM による断面格子像 (図 10(a)) には InO₂ 層間に相当する 1.9nm 間隔の超格子模様が明瞭にみられ、表面には原子レベルで平坦なテラスと InO₂ 層間距離に相当する 1.9nm のステップのみしかみられない (図 10(b))。こうした評価結果から、作製した薄膜は InGaO₃(ZnO)₅ 高品質エピタキシャル薄膜であると結論される。われわれは R-SPE 法を適用することにより、複雑な自然超格子構造を有し、蒸気圧の高い成分を含む *LnCuOCh* (*Ln*: 希土類, *Ch*: カルコゲン)¹⁹⁾, ZnRh₂O₄¹⁴⁾, Na_xCoO₂ (*x*~0.8)²⁰⁾ などの複合酸化物の高品質エピタキシャル薄膜成長に成功した。このようにわれわれの開発した「反応性固相エピタキシャル成長法」を用いれば, InGaO₃(ZnO)_mをはじめとする複雑な自然超格子構造を有し、蒸

気圧の高い ZnO やアルカリ金属を含む複合酸化物を、いとも簡単に高品質エピタキシャル薄膜化できるのである。

5. おわりに

この章では、高温パルスレーザー蒸着法、固相エピタキシャル成長法および反応性固相エピタキシャル成長法という 3つのエピタキシャル成長技術について紹介した。これら 3つのエピタキシャル成長技術を使い分けるポイントをまとめると、次のようになる (図 11)。

蒸気圧の小さな成分からなる単純酸化物は「高温パルスレーザー蒸着法」により高品質エピタキシャル薄膜を作製することができる。蒸気圧の大きなドーパントを含む単純酸化物は、低温でエピタキシャル成長させ、表面にふたをしてアニールする「固相エピタキシャル成長」が適している。蒸気圧の大きな成分を含む複合酸化物、特に自然

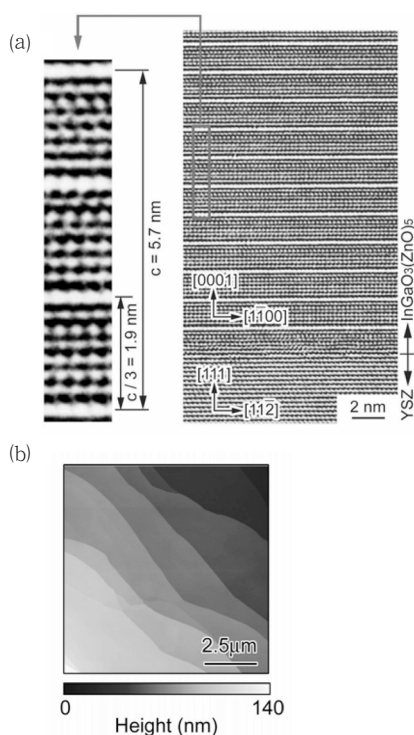


図 10 反応性固相エピタキシャル成長法により作製した InGaO₃(ZnO)₅ 薄膜の(a)格子像と(b)AFM 像

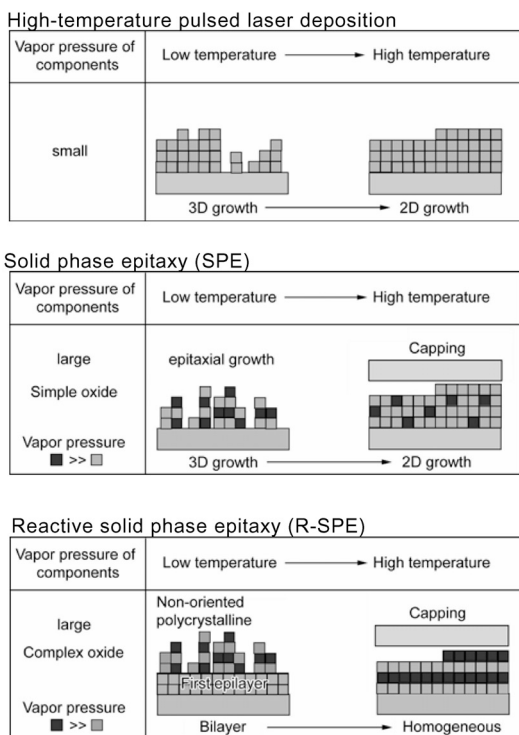


図 11 透明酸化物半導体の高品質エピタキシャル薄膜を作製するための 3つのエピタキシャル成長法

超格子構造を有する複合酸化物に対しては、構成成分の薄いエピタキシャル層とアモルファス薄膜または粉末原料とともに蒸発を抑えながらアニールする「反応性固相エピタキシャル成長法」が適している。

分子線エピタキシー法は代表的な化合物半導体 GaAs の高品質エピタキシャル薄膜成長のための必殺技であった。それに対応して、反応性固相エピタキシャル成長法は、複雑な自然超格子構造を有する複合酸化物の高品質エピタキシャル薄膜を作製するための必殺技になるといえよう。

文 献

- 1) たとえば,「透明導電膜の技術」, 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編, オーム社; “Transparent Conducting Oxides”, *MRS Bull.*, **25** (2000)
- 2) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature (London)*, **389**, 939 (1997)
- 3) H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, *J. Appl. Phys.*, **88**, 4159 (2000)
- 4) A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 220 (1998)
- 5) H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1583 (2001)
- 6) R. E. Stauber, J. D. Perkins, P. A. Parilla, D. S. Ginley, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 654 (1999)
- 7) H. Gong, Y. Wang, Y. Luo, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3959 (2000)
- 8) N. Duan, A. W. Sleight, M. K. Jayaraj, J. Tate, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1325 (2000)
- 9) “Current Topics in Materials Science”, Vol.3, ed. by E. Kaldis, p154 (1979)
- 10) H. Ohta, K. Nomura, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, T. Suzuki, Y. Ikuhara, H. Hosono, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 139 (2003)
- 11) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 475 (2000)
- 12) H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1029 (2003)
- 13) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science*, **300**, 1269 (2003)
- 14) H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 823 (2003)
- 15) H. Ohta, T. Kambayashi, K. Nomura, M. Hirano, K. Ishikawa, H. Takezoe, H. Hosono, *Adv. Mater.*, **16**, 312 (2004)
- 16) H. Ohta, H. Hosono, *Mater. Today*, **7**, 42 (2004) (Review)
- 17) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, **91**, 3547 (2002)
- 18) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2740 (2000)
- 19) H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 598 (2002)
- 20) H. Ohta, S.-W. Kim, S. Ohta, K. Koumoto, M. Hirano, H. Hosono, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 25 (2005)

透明酸化物半導体を用いた透明電子デバイス

Transparent Electronic Device using Transparent Oxide Semiconductor

野村研二*

n 型透明酸化物半導体 (TOS) であるホモロガス化合物 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ を基材とし、透明電界効果型薄膜トランジスタ (透明 TFT) を作製した。単結晶薄膜を用いた TFT は、ポリシリコン TFT に匹敵する特性を示した。一方、アモルファス膜を用いた TFT は低温プロセスでの製作が可能で、アモルファスシリコン TFT を凌駕する特性を示した。TOS は、透明エレクトロニクスおよびフレキシブルエレクトロニクスに有用な材料である。

1. はじめに

現在のエレクトロニクスは、材料面では、Si や GaAs などの化合物半導体をベースとしている。しかしながら、近年における電子情報システムへの要求の高度化・多様化に伴い、これらの半導体材料だけでは、要求される機能を十分に満たすことができなくなっていることも事実である。たとえば、ヘッドアップディスプレイなどに適した透明ディスプレイ (パワー OFF 時には完全に透明で、ON 状態では文字や絵の情報が表示されるディスプレイ) に代表される「透明エレクトロニクス」は、小さなバンドギャップ (E_g)、つまり不透明な半導体材料 (Si の場合、 $E_g = 1.2\text{eV}$) を用いては、原理的に実現が不可能である。また、これら半導体材料を用いたデバイス化プロセスは 250°C 以上の高温が必要で、湾曲可能なプラスチック基板上には作製することは困難であり、これら従来の半導体材料では、「フレキシブルエレクトロニクス」に対応することができない。われわれは、これらの問題に対して、透明

な酸化物をベースとした新しい半導体材料を用いることが、根本的な解決になりうると考えている。

透明酸化物半導体 (TOS) は、可視光領域での光学透明性と伝導キャリアの濃度・極性の制御性という相反する機能を両立させている、ワイドギャップ半導体と並ぶユニークな材料群である¹⁾。また、酸化物は構成元素の多様性と結晶構造の複雑性に依拠し、電気的・光学的・磁氣的・化学的に多彩な物性を示す材料群でもある。さらに、酸化物半導体は、室温で形成したアモルファス相でも、単結晶相に比べて電子移動度などの電子特性がそれほど劣化しないという、フレキシブルエレクトロニクス材料に適した特性を有している。

しかし、このような従来の半導体材料にはないユニークな特長を有するにもかかわらず、これまで酸化物材料は、電子・光機能材料としては重視されてこなかった。これは、従来の TOS がすべて n 型伝導体で、p 型 TOS が発見されていなかったこと、高品質薄膜の作製が非常に困難であったこと、低濃度領域でのキャリア制御が難しかったことによる。

*Kenji Nomura (科学技術振興機構 ERATO-SORST 透明電子活性プロジェクト 研究員)

われわれの研究グループは、1997年に世界で初めて p 型 TOS: CuAlO_2 を発見して以来、透明 pn 接合ダイオードや紫外発光ダイオードなどの pn 接合デバイスを実現し、さらに反応性固相エピタキシャル成長法などの高品質エピタキシャル薄膜成長法を開発し、さらに高品質エピタキシャル薄膜を用いたデバイス化を行ってきた^{2~6)}。また、アモルファス酸化物に関しても、基礎的な研究成果を積み重ねてきた。

本章では、ホモロガス化合物 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ を基材とし、その単結晶およびアモルファスを用いた透明電界効果型薄膜トランジスタ（透明 TFT）を具体的な例として、透明酸化物半導体デバイスの有するポテンシャルについて議論する。

2. 透明トランジスタとフレキシブルトランジスタ

現在、液晶ディスプレイに代表される大面積平面ディスプレイには、大面積化が可能なアモルファスシリコン（a-Si）薄膜をチャンネル層とした TFT が主に使われている⁷⁾。しかしながら、a-Si の E_g は 1.7eV 程度であることから、600nm よりも短い波長の光照射により光応答を示し、スイッチング特性が低下すること、また光照射により特性が劣化（Staebler-Wronski 効果）するため、トランジスタ部位には光が当たらないように保護されている⁸⁾。また、a-Si TFT のデバイス化プロセスは、低温化への努力がなされているものの 250℃以下での成膜が不可能で、プラスチック基板上に TFT を形成することが難しい。

不透明性の課題に対しては、チャンネル層に透明 TOS を用いることにより解決することができる。透明 TOS トランジスタは、可視光に対して光応答性を示さないし、さらにプロセス工程数の削減によるコスト低下、開口率の上昇、さらなる高精度化などの付加的なメリットも期待される。このような背景から、典型的な TOS である SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 などをチャンネル層に用いた透明 TFT が試作されている^{9~13)}。しかし、これまで試作されたほとんどのトランジスタは、ゲート電圧非印

加時でもドレイン電流が流れてしまう「ノーマリーオン特性」を示す。これは、多くの n 型 TOS では薄膜作製時に導入される酸素欠損に起因して、残留キャリアの低濃度化ができないためである。高い残留キャリア濃度 ($>10^{17}\text{cm}^{-3}$) は OFF 電流を増加させ、電流 ON/OFF 比の低下をもたらす原因となる。また、多くの TOS は雰囲気耐性や経時安定性にも問題があり、こうした TOS を用いる限りは、信頼性に優れたデバイスを実現することができない。よって、酸素を含めた化学量論組成比の組成安定性に優れ、再現性よく低残留キャリア濃度を達成できる新たな TOS 材料を開拓する必要がある。さらに、従来までの多くの透明トランジスタではその結晶粒界を含む多結晶チャンネル層を用いているため、その電界効果移動度も $<10\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 程度と十分な特性ではなかった。このような多結晶薄膜では、材料本来の特性が結晶粒界により遮へいされていると考えられる。それゆえ、材料のポテンシャルを明らかにするためには、多結晶ではなく高品質な単結晶チャンネル層を用いて、デバイスを作製することが必須である。

一方、フレキシブルトランジスタ用の材料としては、低温で成膜可能な有機物半導体が多く注目を集めている。しかし、これまで試作された有機半導体 TFT は、トランジスタ性能が十分でないことに加え、熱的、環境的な安定性を向上させる必要があるなど、材料面でも多くの課題を残している。アモルファス TOS を用いた TFT の研究は、これまでまったく行われていないが、アモルファス TOS は環境的に安定であるうえに優れた電子輸送特性を有しており、フレキシブル TFT 材料として大きな可能性を有している。

3. 層状 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 単結晶薄膜

われわれは透明トランジスタのチャンネル層として、ホモロガス構造を有する一連の新しい n 型 TOS $\text{R}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-(ZnO)}_m$ （一般組成式： $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ 、 $\text{R}=\text{In, Ga, Lu}$ などの希土類元素、 $\text{M}=\text{In, Ga, Al, Fe}$ 、 $m=\text{自然数}$ ）に着目した。

図 1 に $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ の結晶構造を示す。この

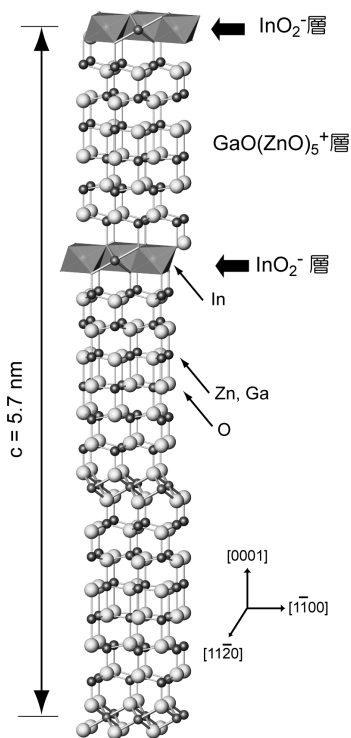


図1 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ の結晶構造

材料は c 軸方向に InO_2^- 層と代表的な TOS である ZnO をベースとする $\text{MO}^+(\text{ZnO})_5$ ナノ構造が交互に積層した層状化合物である¹⁴⁾。また、本材料は構成元素 (R, M) の選択肢が多いこと、 $\text{MO}^+(\text{ZnO})_m$ 層厚を ZnO 組成 (m 値) の選択によりナノメートルオーダーで制御可能であること、ナノ層状構造に起因する新たな機能を発現する可能性が期待できることなどの特徴がある、興味深い材料群である。

TFT 特性は、その活性層材料の品質に最も大きく影響されるため、高性能デバイスを実現するためには高品質薄膜が必要不可欠である。しかし一般に、本材料のような複数の金属元素を含む多元系複合酸化物 (融点 $> 1500^\circ\text{C}$) をエピタキシャル薄膜成長させる場合、 1000°C 以上の高温に加熱した基板上に蒸着する必要がある。しかし、そのような高真空下における高温成長では、構成成分の蒸気圧などの違いにより深刻な組成ずれが起こり、エピタキシャル薄膜はおろか、単相薄膜を作

製することすら困難である。

これらの問題を解決するために、われわれは新しい単結晶薄膜作製技術として、「反応性固相エピタキシャル成長法 (R-SPE 法)」を考案した^{15, 16)}。R-SPE 法により作製した $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 単結晶薄膜の薄膜最表面は、その結晶格子の c 軸長の $1/3$ に相当する高さ (約 $\sim 2 \text{ nm}$ 、最近接 InO_2^- 層間距離に対応) のステップと $1 \mu\text{m}^2$ 以上の原子レベルで超平坦なテラスから構成されており、作製した薄膜は大面積の単結晶薄膜である。よって、R-SPE 法を用いることで、今まではきわめて困難であった複合酸化物材料の高品質単結晶薄膜の作製が、再現性よく高スループットで作製できるようになったため、高効率でデバイス開発を行うことが可能になった。

n 型 TOS $\text{R}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-(ZnO)}_m$ のもう一つの優れた特徴は、安定なアモルファス相を形成できることである。 ZnO は、室温では多結晶相が安定で、アモルファス相を得ることが非常に困難である。一方、たとえば $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ では、 m が 4 以下の組成で、スパッター法や PLD 法を用いて安定なアモルファス膜を製膜することができる。さらに、製膜条件を最適化すれば、アモルファス膜中の電子キャリア濃度を低減することができ、アモルファス $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 膜を活性層に用いたトランジスタを作製することが可能である。

4. キャリア輸送特性と電子構造

n 型チャネル層として $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 単結晶薄膜、ゲート絶縁層にアモルファス Al_2O_3 膜を用いたトップゲート型透明 MISFET を、標準的なフォトリソグラフィーとリフトオフにより作製した。図 2 に作製した透明トランジスタの動作特性を示す。高い V_{ds} 領域において電流が飽和する明確なピンチオフ特性を示し、良好なトランジスタ動作をしていることが示されている。また、OFF 電流は 10^{-11} A オーダーであり、電流 ON/OFF 比として $\sim 10^5$ の値が得られた。しきい値電圧は $V_{\text{th}} \sim +1 \text{ V}$ 程度であり、ノーマリ・オフ型で駆動していることが確認できる。しかし、このデバイス

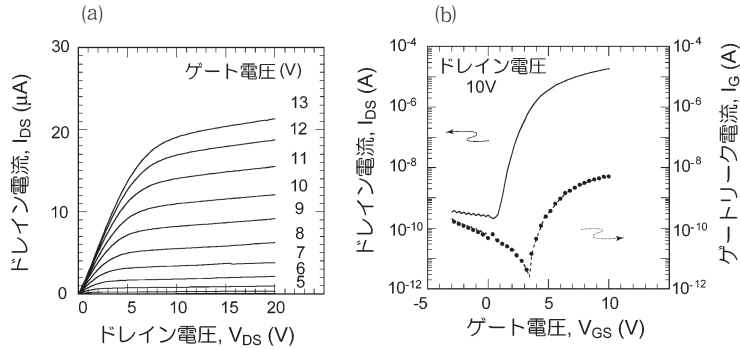


図2 a-Al₂O₃ ゲート透明トランジスタの動作特性
(a)出力特性, (b)伝達特性

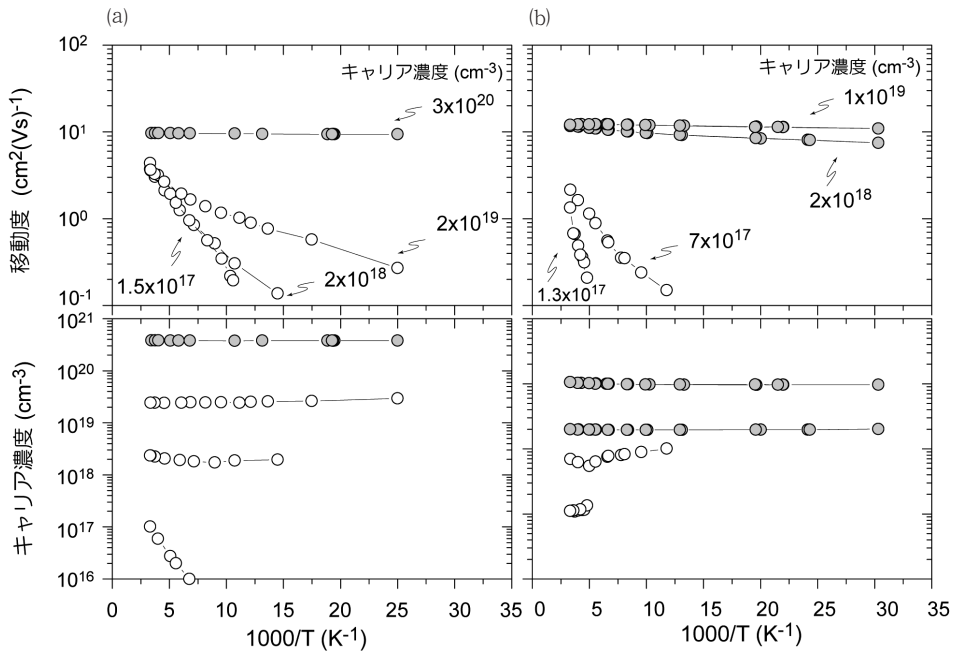


図3 InGaO₃(ZnO)₅におけるホール効果移動度およびキャリア濃度の温度依存性
(a)多結晶薄膜, (b)単結晶薄膜

における電界効果移動度は $\sim 2 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ と十分ではなかった¹⁷⁾。これらの実験の過程において、単結晶薄膜のホール移動度 ($< 1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ @ キャリア濃度 10^{17} m^{-3}) よりも多結晶薄膜あるいはアモルファス薄膜のホール移動度 ($> 10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ @ キャリア濃度 10^{20} m^{-3}) のほうが大きいという特異的なキャリア輸送特性が明らかになった。

材料のキャリア輸送特性は、結晶の品質と同様

に、デバイス特性に大きな影響を及ぼす。そのため、材料固有のキャリア輸送特性を明らかにすることは非常に重要である。しかし前述のように、多くのTOSでは、酸素欠損により導入された高濃度キャリアや結晶粒界によって物質本来の特性が遮へいされてしまい、物質固有の特性が調べられた例がほとんどなかった。R-SPE法により作製されたInGaO₃(ZnO)₅単結晶薄膜では、キャ

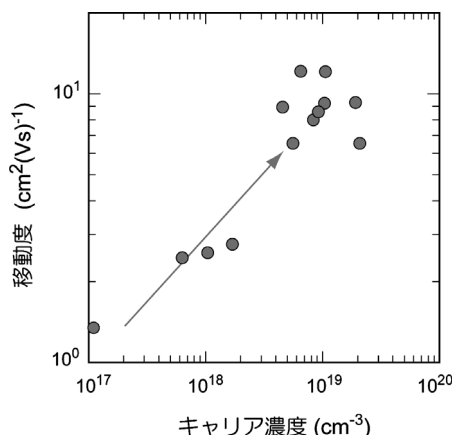


図4 室温における単結晶薄膜のホール移動度とキャリア濃度の関係

リア密度を 10^{14}cm^{-3} 以下（電子移動度を $\sim 10\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 程度と仮定）と非常に低キャリア濃度に行うことができる。よって、この単結晶薄膜を用いることにより、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ の物質本来のキャリア輸送特性を調べることが可能である¹⁸⁾。

図3に $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ の単結晶薄膜のホール効果移動度およびキャリア密度の温度依存性を示す。また、高温 PLD 法により作製した $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 多結晶薄膜における温度依存性についてもあわせて示す。まず多結晶薄膜の場合において、その結晶粒界に形成されたポテンシャル障壁により、キャリア濃度は 10^{18}cm^{-3} 以上で温度依存性

を示さないのに対して、移動度は 10^{19}cm^{-3} 以上まで熱活性化型を示す¹⁹⁾。それに対して、単結晶薄膜の場合では、その移動度は、 10^{18}cm^{-3} で温度依存性を示さなくなる。このように単結晶薄膜における低いしきい値キャリア密度は、粒界のポテンシャル障壁モデルで説明するのは困難であり、単結晶薄膜が材料固有のキャリア輸送特性を示していることを示唆している。

図4に室温における移動度とキャリア濃度の関係を示す。単結晶試料にもかかわらず、移動度はキャリア濃度の上昇とともに増加する傾向を示した。また、移動度が急峻に上昇するキャリア密度 $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ は、移動度の温度依存性が熱活性化型から縮退型に変化するキャリア密度と一致している。

以上のことから、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ ではポテンシャル障壁が伝導帯内に形成されていることが示唆される。

$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ において、 $\text{GaO}(\text{ZnO})_5$ 層中に存在する Ga^{3+} および Zn^{2+} は四配位四面体および五配位三方両錘位置をランダムに占有することが知られている。このような、結晶構造内に内因した一種の構造的ランダムネスが、伝導帯端のポテンシャルに分布を与え、ポテンシャル障壁を形成していると考えられる²⁰⁾。こうした考察に基づく、伝導帯近傍の電子構造モデルを図5に示す。

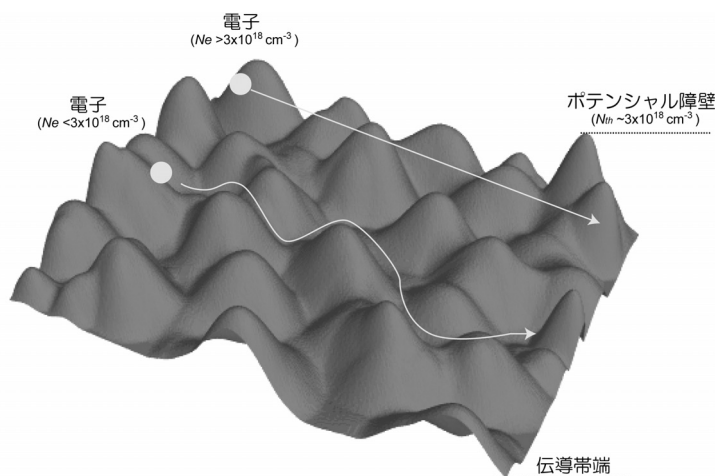


図5 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ における伝導帯近傍の電子構造モデル

キャリア濃度が $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ よりも低い場合、フェルミレベルはポテンシャル障壁を越えていないため、キャリアはポテンシャル障壁により散乱などの影響を受け、移動度は $< 1 \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ と制限される。このとき、温度依存性は熱活性化型を示すことになる。一方、キャリア濃度が増加し、フェルミレベルがポテンシャル障壁を完全に越えると、キャリアはポテンシャル障壁の影響を受けなくなり、移動度は $> 10 \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ と上昇し、温度依存性も示さなくなる。このように、図5に示したモデルにより、移動度がキャリア濃度とともに増加することを説明することができる。

5. 高性能単結晶透明トランジスタ

以上の結果より、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ において高い電界効果移動度を得るためには、デバイス ON 時のチャンネル層内キャリア濃度を高くする必要があることがわかった。図6に n 型チャンネル層に $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 単結晶薄膜を用いたトップゲート型透明 MISFET のデバイス構造を示す。高キャリア濃度を実現するために、ゲート絶縁材料に



図6 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 単結晶薄膜を用いたトップゲート型透明トランジスタのデバイス構造

high k 材料のアモルファス HfO_x (膜厚: 80nm) を用いた。また、電極には透明な ITO を使用した。

作製したデバイスの可視光領域における光学透過率は、基板自身による透過損失を含んでも 80 % と透明であることが確認できる (図7)。作製したデバイスの出力特性 (図8(a)) は、正のゲート電圧の印加により、ドレイン電流が急激に増加する典型的な n 型チャンネル FET 動作を示す。また、 I_{ds} が飽和する明確な「ピンチオフ特性」を示し、FET 理論に従う良好な動作をしている。また出力特性より見積もった電界効果移動度は $\sim 80 \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ であり、従来報告されている透明ト

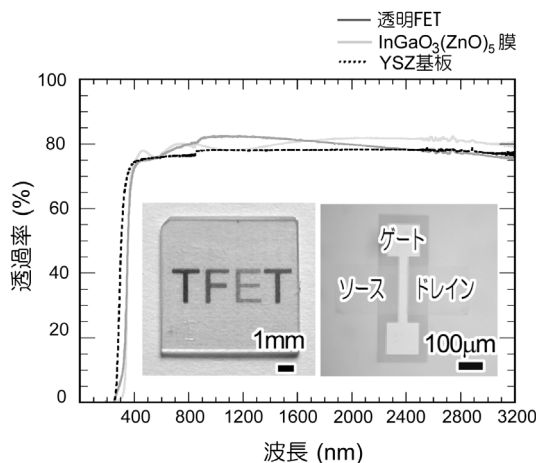


図7 透明トランジスタの光学透過スペクトルとデバイス写真

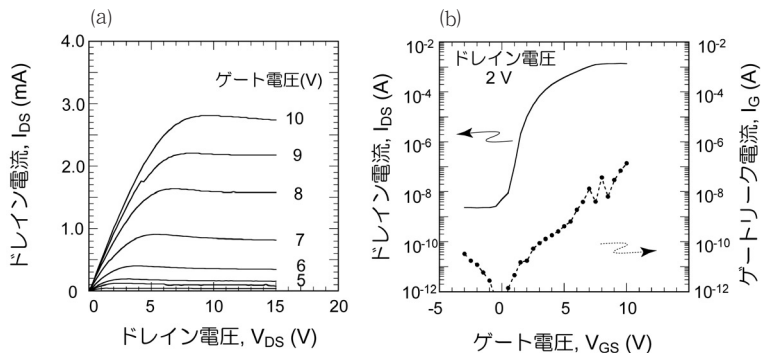


図8 a- HfO_x ゲート透明トランジスタの動作特性
(a)出力特性, (b)伝達特性

ランジスタと比較して大幅に改善された値を示す。また、伝達特性(図 8 (b))より、OFF 電流は 10^{-9} A オーダーであり、正のゲート電圧 V_{gs} を印加することにより I_{ds} が増大し、飽和電流は 1 mA 以上に達し、電流 ON/OFF 比として $\sim 10^6$ の値が得られた。しきい値電圧は $V_{th} \sim +3$ V 程度であり、ノーマリ・オフ型で駆動している²¹⁾。

このような良好な特性は、チャンネル層として低欠陥濃度の高品質単結晶薄膜、ゲート絶縁膜として高誘電率の HfO_x を用いたことに起因している。適切な材料を選択し、高品質単結晶薄膜作製技術と組み合わせることにより、多結晶シリコントランジスタ(実用平面ディスプレイに用いられている典型的な電界効果移動度は $\sim 100 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$) に匹敵する高性能を示す TOSTFT を実現することができた。

6. フレキシブルアモルファス透明トランジスタ

しかしながら、上述した単結晶チャンネル層を用いた TOSTFT は、TOS 材料のポテンシャルを明

らかにするうえでは非常に重要であったが、実用化には、高温プロセスや高価酸化物単結晶基板の使用など多くの難点を有している。これに対して、安価な基板上に低温・大面積成膜可能などの多くのプロセスメリットを有するアモルファス酸化物半導体は、実用デバイスを提供できるポテンシャルがある²²⁾。

アモルファス TOS のユニークな特徴の一つとして、その母体結晶材料と類似のキャリア輸送特性を示すことがあげられる²³⁾。図 9 に酸化物半導体のキャリア伝導経路を示す。また、図中には、比較のために Si に代表される共有結合性半導体の場合についても示してある。共有結合性半導体におけるキャリア伝導経路は、空間的に強い指向性を有する sp^3 軌道により構成されているため、アモルファス化するとその伝導経路は大きな影響を受け、キャリア移動度は大幅に減少する。たとえば Si 単結晶では $200 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ (キャリア濃度 10^{19} cm^{-3}) であるのに対して、アモルファス Si では $1 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ 程度まで減少する。一方、酸化物半導体では、その伝導帯は球対称の金属 ns 軌

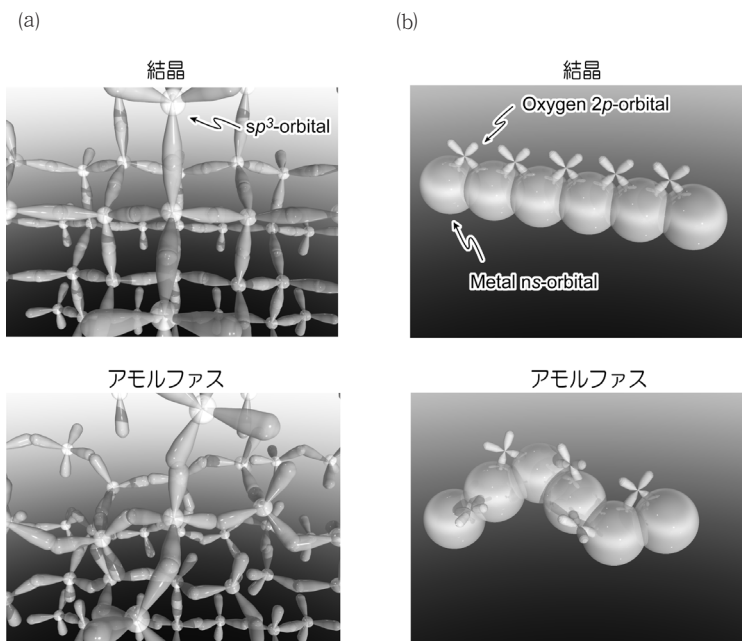


図 9 半導体材料におけるキャリア伝導経路
(a)共有結合性半導体(たとえば Si), (b)酸化物半導体

道から構成されている。このため、アモルファス構造になってもその電子構造はほとんど影響されず、キャリア輸送特性は母体結晶材料と類似の傾向を示すことになる。図 10 にアモルファス In-Ga-Zn-O 薄膜における室温のホール移動度とキャリア濃度の関係を示す。ホール移動度はキャリア

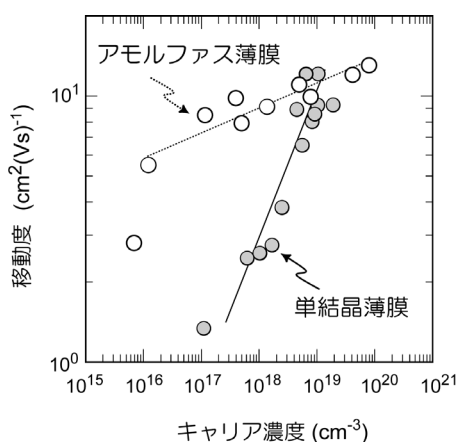


図 10 アモルファス In-Ga-Zn-O 薄膜における室温のホール移動度とキャリア濃度の関係

濃度の上昇とともに増加し、キャリア濃度 10^{18} cm^{-3} 以上で $>10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ とアモルファス材料としては大きな移動度が達成される。

われわれは、室温でプラスチック基板上に成膜したアモルファス In-Ga-Zn-O 薄膜を n 型チャ

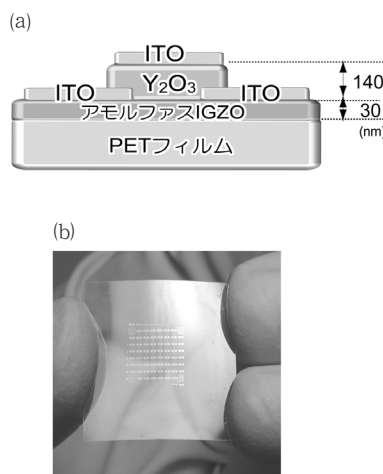


図 11 室温で作製したフレキシブル透明トランジスタ (a)デバイス構造, (b)デバイス写真

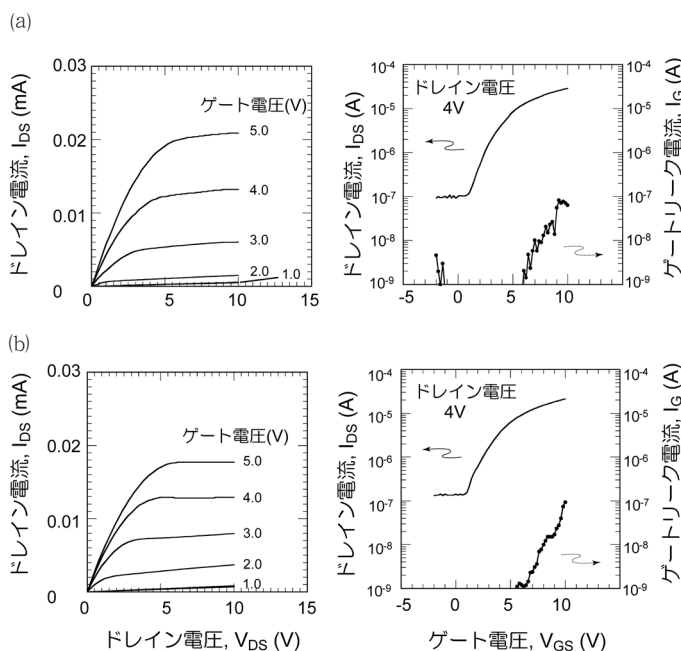


図 12 フレキシブル透明トランジスタの動作特性 (a)曲げ試験前, (b)曲げ試験後

ネル層に用いたフレキシブル透明トランジスタを作製した²⁴⁾。図 11 (a)にデバイス構造を示す。透明電極には ITO, ゲート絶縁膜には Y_2O_3 (膜厚: 140nm) を使用している。図中に挿入した写真より, 作製したデバイスは, 可視域で透明であることが確認できる (図 11 (b))。図 12 (a)に作製したデバイスのトランジスタ特性を示す。良好な n 型チャネルトランジスタ動作が確認され, 電界効果移動度として $\sim 8 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ が得られた。この値は, a-Si TFT や多結晶有機半導体 TFT と比べて 1 桁以上改善されている²⁵⁾。また, 曲げ試験 ($R=30\text{mm}$) 後のトランジスタ特性からも, 明確なピンチオフ特性を確認することができる。電界効果移動度は $\sim 7 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ とわずかに劣化しているものの, 大幅なトランジスタ特性の劣化は生じない。

7. おわりに

低キャリア密度に制御したホモロガス化合物 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ の単結晶薄膜を n 型チャネル層に用い透明 TFT を作製し, ノーマリ・オフ (しきい値電圧 $V_{\text{th}} \sim 3 \text{ V}$), 電界効果移動度 $\sim 80 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, 電流 ON/OFF 比 $\sim 10^6$ の優れた特性を得た。これは, 適切な材料選択と, 欠陥密度を低減した良質の単結晶薄膜, 物質固有のキャリア輸送特性を考慮したデバイス最適化設計により達成されたものである。また, 伝導帯が球対称の ns 軌道から構成されている酸化物半導体ゆえのユニークな特徴を示すアモルファス相を用いることにより, 室温で作製でき, 実用レベルの特性を有するフレキシブル透明 TFT を作製できた。これらの成果は, 酸化物半導体が電子デバイス材料として高いポテンシャルをもつことを実証するものである。

文 献

1) TCO special issue, *MRS Bull.*, **25** (8), (2000)

- 2) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodou, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, **389**, 939 (1997)
- 3) H. Ohta, H. Hosono, *Material Today*, **7**, 42 (2004)
- 4) H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1583 (2001)
- 5) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, N. Sarukura, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 425 (2000)
- 6) H. Hosono, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**, 106 (2004)
- 7) Y. Taur, H. T. Ning, Fundamental of modern VLSI device, Cambridge University, New York (1988)
- 8) O. Madelung ed., Technology and application of amorphous silicon, Springer, Berline (2000)
- 9) M. W. J. Prins, K.-O. Grosse-Holz, G. Muller, J. F. M. Cillessen, J. B. Giesbers, R. P. Weening, R. M. Wolf, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3650 (1996)
- 10) J. B. Giesbers, M. W. J. Prins, J. F. M. Cillessen, *Microelectro. Engin.*, **35**, 71 (1997)
- 11) R. L. Hoffman, B. J. Norris, J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 733 (2003)
- 12) B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, D. A. Keszler, *J. Phys. D.*, **36**, L105 (2003)
- 13) P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, G. Nunes Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1117 (2003)
- 14) N. Kimizuka, M. Isobe, M. Nakamura, *J. Solid State Chem.*, **116**, 170 (1995)
- 15) H. Ohta, K. Nomura, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, T. Suzuki, Y. Ikuhara, H. Hosono, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 139 (2003)
- 16) K. Nomura, H. Ohta, T. Suzuki, C. Honjyo, K. Ueda, T. Kamiya, M. Orita, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, **95**, 5532 (2004)
- 17) K. Nomura H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **747**, 267 (2003)
- 18) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, K. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1871 (2004)
- 19) Y. Hirai, K. Kubota, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3051 (1988)
- 20) M. Sayer, R. Chen, R. Fletcher, A. Manisingh,

- J. Phys. C*, **8**, 2059 (1975)
- 21) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science*, **300**, 1269 (2003)
- 22) S. Narushima, K. Ueda, H. Mizoguchi, H. Ohta, M. Hirano, K. Shimizu, T. Kamiya, H. Hosono, *Adv. Mater.*, **15**, 1409 (2003)
- 23) H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Sol.*, **198-200**, 165 (1996)
- 24) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004)
- 25) C. R. Kagan, P. Andry ed., Thin film transistors, Marcel Dekker, Inc., New York/Basel (2003)

透明 p 型半導体：層状オキシカルコゲナイド —— 2 次元構造に起因したユニークな光・電子物性——

Transparent p-type Semiconductors : Layered Oxychalcogenides
—— Unique Optoelectronic Properties Originating from the Two-dimensional Structure ——

平松秀典^{*1} 上岡隼人^{*2}

狭バンドギャップカルコゲナイド層と広バンドギャップ希土類酸化物層の積層構造を有する $LnCuOCh$ は、自然の多重量子井戸構造とみなすことができる。この結果生じる 2 次元電子状態に特徴的な、室温励起子、階段状光吸収スペクトル構造、大きな非線形光学効果、p 型縮退電気伝導などについて概説する。

1. はじめに

1997 年にわれわれのグループは、透明 p 型酸化物半導体の探索指針と、その実例として $CuAlO_2$ を報告した¹⁾。1 価の Cu を含む酸化物の p 型伝導は、O $2p^6$ 軌道とエネルギー的に近い Cu $3d^{10}$ 閉殻軌道との混成によって、正孔を非局在化させることにより達成される²⁾。さらに 2000 年以降、O $2p^6$ 軌道と比較して軌道の広がりが大きく、またエネルギー的に Cu $3d^{10}$ 軌道により近い硫黄 ($3p^6$ 軌道) やセレン ($4p^6$ 軌道) を含むオキシカルコゲナイドに対象を拡張して材料探索を行い、新たに透明 p 型オキシカルコゲナイド半導体 $LnCuOCh$ (Ln =希土類元素, Ch =S, Se, Te などのカルコゲン元素) を見いだした^{3~6)}。また、最近では、 $La_2CdO_5Se_2$ などの新規層状オキシカルコゲナイドの単一相の合成にも成功した⁷⁾。

これらの層状オキシカルコゲナイドの結晶構造 (図 1) をみると^{8, 9)}、すべての化合物に共通して、原子層オーダーでワイドギャップを有する希土類酸化物層 (単純酸化物のバンドギャップは約 6 eV) とナローギャップを有するカルコゲナイド

層 (単純カルコゲナイドで 2 eV 以下) が、 c 軸方向に交互に積層していることがわかる。したがって、これらの物質群には、自然の結晶構造中に形成された 2 次元構造に基づいたユニークな光・電子物性を発現することが期待できる。

2. 層状オキシカルコゲナイドのエピタキシャル成長

新物質の光・電子物性を評価し、その物質群ならではのユニークな特徴を見いだすためには、高品質なエピタキシャル薄膜作製技術がキーとなる。しかし、層状オキシカルコゲナイドの場合、酸化物層とカルコゲナイド層の蒸気圧差が非常に大きく (酸化物成分に対してカルコゲナイド成分が圧倒的に蒸発しやすい)、通常の高温気相成長法ではエピタキシャル薄膜はおろか、単一相の多結晶膜すら得ることが困難である。そこでわれわれは、反応性固相エピタキシャル成長法 (R-SPE) を開発し¹⁰⁾、その方法を用いてエピタキシャル薄膜の作製を試みた。

具体的には、まずパルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて MgO (001) 単結晶基板上に厚さ

^{*1}Hidenori Hiramatsu ^{*2}Hayato Kamioka (独) 科学技術振興機構 ERATO-SORST ^{*1,2} 研究員

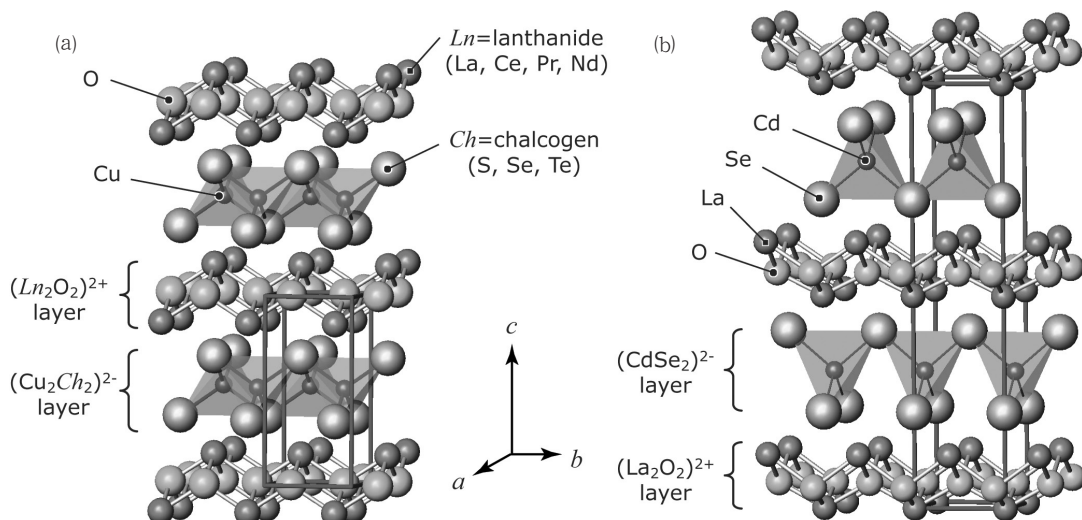


図1 層状オキシカルコゲナイドの結晶構造

(a) $LnCuOCh$ (Ln =希土類, Ch =カルコゲン), (b) $La_2CdO_2Se_2$
 希土類酸化物と, Cu または Cd のカルコゲナイドが c 軸方向に交互に積層した層状構造を有する。結晶系はともに正方晶で, 図中直方体が単位格子を表す。酸化物層は両者ともに Ln_4O 四面体が稜共有して構成されているが, $LnCuOCh$ のカルコゲナイド層は $CuCh_4$ 四面体が稜共有であるのに対して, $La_2CdO_2Se_2$ の場合は頂点共有の $CdSe_4$ 四面体で構成されている。

約 5 nm の薄い金属薄膜 ($LnCuOCh$ の場合は Cu を, $La_2CdO_2Se_2$ の場合は Cd を用いる) を成長させ, 次いで結晶組成をもつ非晶質のオキシカルコゲナイド膜を室温で堆積する (図 2)。こうして得られた積層膜を, シリカガラス中に真空封入して 1000°C で熱処理することにより, 一連の層状結晶 $LnCuOCh$ (Ln =La, Ce, Pr, Nd, Ch = $S_{1-x}Se_x$, $Se_{1-y}Te_y$ ($x=0\sim1$, $y=0\sim0.4$)) または $La_2CdO_2Se_2$ のエピタキシャル薄膜を作製することができる¹¹⁻¹³⁾。高分解能 X 線回折測定から, 得られた薄膜はすべて強く c 軸配向していることがわかり, 膜面内からは正方晶に由来する 4 本の回折ピークのみが観察された¹²⁾。図 3 に, 得られた $LaCuOS$ 薄膜の透過型電子顕微鏡による断面写真を示す。 $LaCuOS$ の c 軸の長さとも一致する 0.853nm の周期構造が認められる。また熱処理前に堆積した極薄 Cu 層は, 基板-膜界面から完全に消滅している。

図 4 に, R-SPE による $LaCuOS$ のエピタキシャル成長機構を検討した結果を示す¹⁴⁾。極薄 Cu 層は, 基板-膜界面に薄くエピタキシャル成長した

$LaCuOS$ 種結晶を低温 ($\sim 500^\circ\text{C}$) で生成する役割を果たすことが明らかになった (図 4 (b))。さらに熱処理温度を上げると ($> 800^\circ\text{C}$), その種結晶を成長核として固相エピタキシャル成長が起きる (図 4 (c)(d))。また, 厚さおよび表面形状の異なるさまざまな Cu を用いて R-SPE 法を適用した結果, 基板面が一部露出した島状構造を有する薄い Cu 層を用いた場合のみ (図 4 (a)), $LaCuOS$ のエピタキシャル成長が起こることがわかった。この結果は, (Cu)-(非晶質 $LaCuOS$)-(単結晶基板) からなる三重点が成長核およびエピタキシャルテンプレートとして働くことで, 種結晶が生成していることを示している。

3. 光物性

3.1 室温で安定な励起子と 2 次元的な電子構造

Te 化合物を除く層状オキシカルコゲナイド $LnCuOCh$ は直接遷移型の半導体で, 伝導帯下端および価電子帯上端は Cu 4s 軌道および Cu 3d+ Ch p (S 3p または Se 4p) 混成軌道でそれぞれ構成されている¹⁵⁻¹⁷⁾。すなわち, 両バンド端の電

子構造は、ともにカルコゲナイド層が支配している。一連のオキシカルコゲナイドの高品質なエピタキシャル薄膜作製に成功したことによって、この物質群ならではの光物性を調べることができた。その結果、これらの材料には、透明 p 型伝導性の特徴に加え、室温で安定な励起子（電子-正孔対）が観察される数少ないワイドギャップ半導体の特徴があることが明らかになった^{4~6)}。

フォトルミネッセンス（PL）の温度依存性^{13, 18)}を調べた結果、すべてのオキシカルコゲナイド薄

膜において、低温では束縛励起子（BE）と自由励起子（FE）による発光線が観測される。また、温度の上昇とともに、BE は FE へと熱励起される挙動が観察された（図 5）。さらに PL 強度の温度依存性から、それらの励起子の束縛エネルギーは室温の熱エネルギー（26meV）よりも十分に大きく、それぞれ 50meV（ LaCuOCh ）、40meV（ $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ ）と見積もられた。これらの大きな束縛エネルギーを反映して、FE による強い PL ピークが室温でも明確に観察される。 LnCuOCh

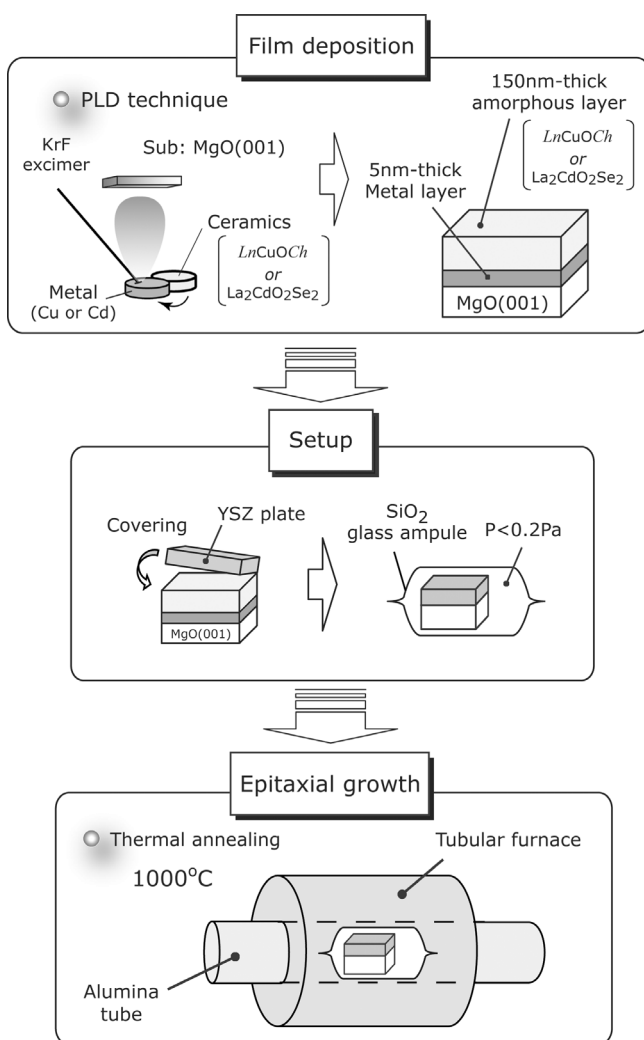


図 2 層状オキシカルコゲナイドの反応性固相エピタキシャル成長法（R-SPE）によるエピタキシャル成長

最初に成長させる厚さ約 5 nm の金属膜がキーとなる。

においてカルコゲン置換および希土類置換を行うことによって、その室温での発光波長は 386～429nm の範囲で連続的に制御可能であり、広範囲なバンドギャップエンジニアリングが実現できる¹⁸⁾。

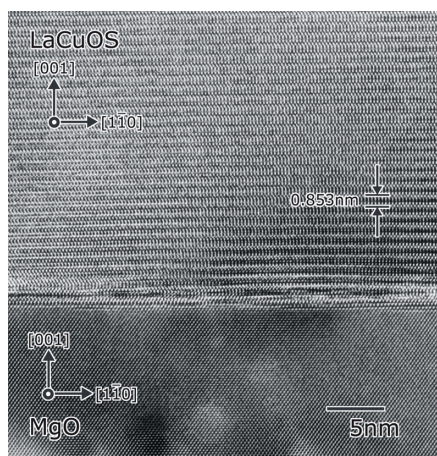


図3 R-SPE 法によって作製した MgO (001) 単結晶基板上の LaCuOS エピタキシャル薄膜の透過型電子顕微鏡による断面写真
層状構造に由来する格子縞が基板-膜界面から膜表面に向かって明瞭に観察されている。

また、 $LnCuOCh$ エピタキシャル薄膜の 10K における光吸収スペクトルの測定、およびその解析を行った¹⁶⁾。 $LaCuOS_{1-x}Se_x$ ($x=0\sim1$) において、シャープな励起子吸収を伴う階段状の光吸収スペクトルが観察された (図 6)。その吸収ピークはバンド端で 2 本に分裂し、その分裂幅は Se 濃度の増加に伴って増加する。 Γ 点の対称性および Se 濃度依存性から、その分裂は価電子帯上端でスピン縮退したカルコゲン p 軌道がスピン軌道 (SO) 相互作用によって分裂しているためであることがわかる。またその階段状の吸収スペクトルから、この層状オキシカルコゲナイドには 2 次元的な状態密度が存在することが示唆される。すなわち、階段状の吸収スペクトルは、層状オキシカルコゲナイド $LnCuOCh$ には $(Cu_2Ch_2)^{2-}$ 層を正孔閉じ込め層とする多重量子井戸的な 2 次元構造が内包されていることを示す、実験的な証拠であると考えられる。さらにバンド計算によって、正孔がカルコゲナイド層中に閉じ込められている様子も明らかにすることができた。同様の 2 次元的な光物性は $La_2CdO_2Se_2$ においても観察され¹³⁾、バンド計算からもカルコゲナイド $(CdSe_2)^{2-}$ 層

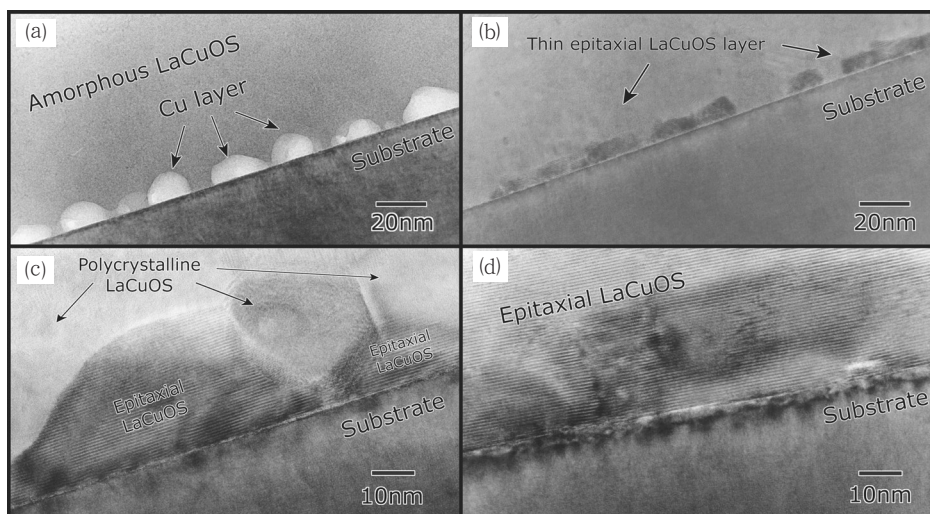


図4 LaCuOS のエピタキシャル成長メカニズム

(a) As-grown, (b) 500°C, (c) 800°C, (d) 1000°C

As-grown (a)では金属銅は不連続な島状構造を有し、(Cu)-(非晶質 LaCuOS)-(単結晶基板)の三重点が存在する。500°C(b)において、その三重点を起点にエピタキシャル成長した薄い LaCuOS 種結晶が基板-膜界面に生成している。この種結晶がエピタキシャル成長の核となる。

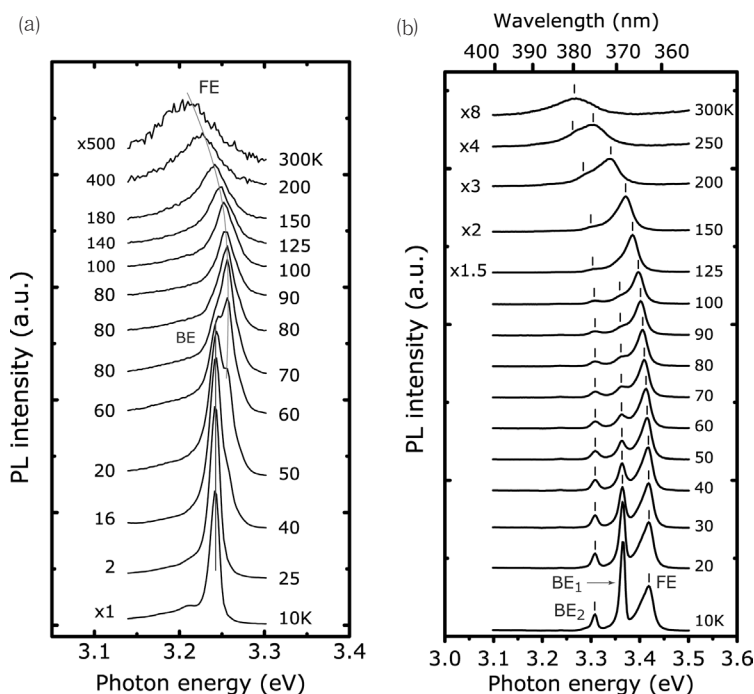


図5 層状オキシカルコゲナイド薄膜の PL スペクトルの温度依存性

(a) LaCuOS, (b) La₂CdO₂Se₂

束縛励起子 (BE) が温度の上昇に伴って自由励起子 (FE) へ熱励起される挙動がみられる。どちらのサンプルも PL スペクトルは室温においても明瞭に観察されている。励起光: He-Cd レーザー (波長 325nm, 励起密度 30mW cm⁻²)

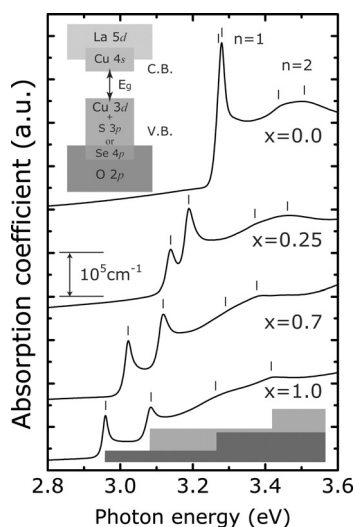


図6 LaCuOS_{1-x}Se_x ($x=0\sim1$) 薄膜の 10K における光吸収スペクトル

鋭い励起子吸収を伴った階段状のスペクトルが観察されている。このことは 2 次元的な状態密度が存在することを示唆している。挿入図は 2 次元的な電子構造のイメージ。

が両バンド端の電子構造を支配していることがわかった。また, CdSe バルク単結晶, CdSe/CdS 人工超格子および CdSe ナノ微粒子の光物性との比較から, La₂CdO₂Se₂ の広いバンドギャップ (3.3eV) および励起子の大きな束縛エネルギーは, 原子層レベルの酸化物層とカルコゲナイド層が交互に積層した 2 次元電子構造に由来すると考えられる。

3.2 光学非線形性および励起子間相互作用

LnCuOCh では正孔が (Cu₂Ch₂)²⁺ 層内に閉じ込められており, 光励起によって生成される励起子も層内に拘束される。このことは, LaCuOCh (Ch=S, Se) が本質的に巨大な光非線形性を有することを示唆しており, 励起子物性と非線形効果を利用した紫外光デバイスへの応用が期待される。

そこで, 波長可変パルスレーザー光を光源とする縮退四光波混合 (DFWM) を利用して,

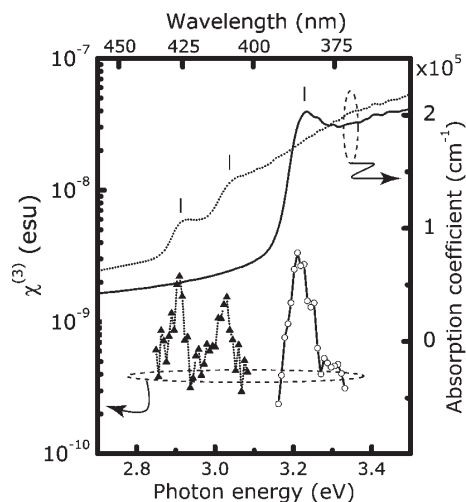


図7 LaCuOS (○—実線), LaCuOSe (▲—点線) の室温での $\chi^{(3)}$ 値の励起エネルギー依存性と光吸収スペクトル

LaCuOS および LaCuOSe とともにそれぞれの室温励起子の吸収位置で共鳴的な構造を有する。

LaCuOCh の光学非線形性の評価を行った。この方法は励起子が生成する過渡的な回折格子により回折されてきたパルス光強度をモニターするものである。回折線の強度から3次の光非線形性の指標である $\chi^{(3)}$ の絶対値を得ることができる。また、微小なエネルギー分裂構造がある場合は、それぞれの準位どうしの過渡的な干渉効果として、回折強度の時間変化にいわゆる「量子ビート」が観測され、その時間周期から、干渉している2準位間の分裂幅を正確に求めることができる。光源は波長可変なモード同期 Ti : Sapphire レーザーの第2高調波を使用し、バンド端近傍で励起エネルギーの掃引を行った。

図7に室温下で測定された LaCuOCh (Ch=S, Se) の吸収スペクトルおよび $\chi^{(3)}$ 値の励起波長依存性を示す¹⁹⁾。それぞれの吸収スペクトルには、安定な励起子状態に対応したピークがそれぞれ観測されている。測定された LaCuOS の $\chi^{(3)}$ スペクトルはこの励起子吸収の位置 (3.23eV) に共鳴的な構造をもっており、共鳴位置での $\chi^{(3)}$ 値は 4×10^{-9} esu と見積もられた。一方 LaCuOSe では、Se の SO 相互作用分裂が S よりも大きいため、

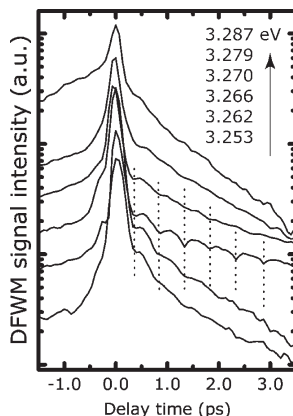


図8 LaCuOS における吸収端近傍の6つのエネルギー位置でのDFWM 信号の時間発展

LaCuOS の励起子吸収ピークと一致する励起エネルギー (3.266eV) において、量子ビート構造が明瞭に観察されている。

前述のように2つの励起子吸収ピーク (2.9eV, 3.1eV) が観測されており、 $\chi^{(3)}$ スペクトルにはそれぞれの励起子への共鳴がみられる。その共鳴位置においては $\sim 2 \times 10^{-9}$ esu という、LaCuOS とほぼ同程度の $\chi^{(3)}$ 値が得られた。これらの値は室温下での励起子由来のものとしては、CdS の微粒子 (準1次元系) において得られている値 ($10^{-9} \sim 10^{-6}$ esu) に迫る大きな値である。また、同様の室温安定励起子状態をもつ ZnO に関して同じ測定配置・励起強度で測定し得られた $\chi^{(3)}$ の値 (1×10^{-9} esu) を凌駕する。LaCuOCh の比誘電率はほぼ同じ (~ 8) で、励起子束縛エネルギーはむしろ ZnO (59meV) より小さいにもかかわらず、相対的に大きな光非線形性を示しているのは、 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$ 層内への励起子閉じ込めによる状態密度の集中が生じていることを示唆している。

さらに、LaCuOS に対し励起パルスエネルギーを励起子吸収の近傍 3.253~3.287eV の間で掃引するDFWM 測定を極低温下 (4 K) で行った (図8)²⁰⁾。これら信号の時間減衰部分には弱い振動構造が重なっており、これは励起子吸収ピークと一致する励起エネルギー位置 3.266eV において最も明瞭に観測されている。この量子ビート構

造は、微小なエネルギー間隔 (ΔE) で隔てられた励起子それぞれの分極位相間の干渉によるものであり、振動周期 480fs から得られた ΔE の値は 9 meV であった。この値は、バンド計算から求めた SO 分裂エネルギーに一致し、LaCuOS の励起子吸収ピークが、近接する 2 つの励起子状態からなることが確認された。

以上の結果から、LaCuOCh 系の価電子带上端がカルコゲンの SO 相互作用によって分離していること、それぞれの準位で励起子が安定に形成され、LaCuOS のようにエネルギー分裂が小さい場合、それぞれの準位間で相互作用があることが明らかになった。

4. 電子物性

4.1 正孔輸送特性

透明 p 型半導体 $LnCuOCh$ の価電子带上端は Cu 3d と Ch p (S 3p または Se 4p) の混成軌道で構成されていることから¹⁵⁻¹⁷⁾、その p 型伝導はカルコゲナイド層に起因している。このことから、価電子帯の電子構造を設計するためには、カルコゲナイド層の元素置換が有効と考えられる。

そこでまず、LaCuOS の S サイトを Se で連続的に置換した $LaCuOS_{1-x}Se_x$ ($x=0\sim 1$) エピタキシャル薄膜を作製し、それらの薄膜の室温での正孔輸送特性を調べた (図 9)²¹⁾。Se 濃度の増加に伴って、電気伝導度 (σ) は増加傾向を示すが、正孔濃度 (n) とゼーベック係数 (S) はほぼ一定値を示した。すなわち、Se 濃度の増加に伴う正孔移動度 (μ) の増加がその電気伝導度増加の要因である。こうした移動度の増加は、カルコゲンイオンを置換した場合 (S $\rightarrow$ Se)、価電子带上端が Cu 3d+S 3p から Cu 3d+Se 4p の混成軌道へ変化することに対応する。すなわち、空間的により広がった Se 4p 軌道と Cu 3d 軌道との混成によって、価電子带上端の分散が増大した結果であると考えられる。カルコゲンイオン置換は移動度 (価電子帯分散) の増大に有効であり、S をすべて Se で置換した LaCuOSe の正孔移動度は $8\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に達し、p-GaN:Mg に匹敵する大

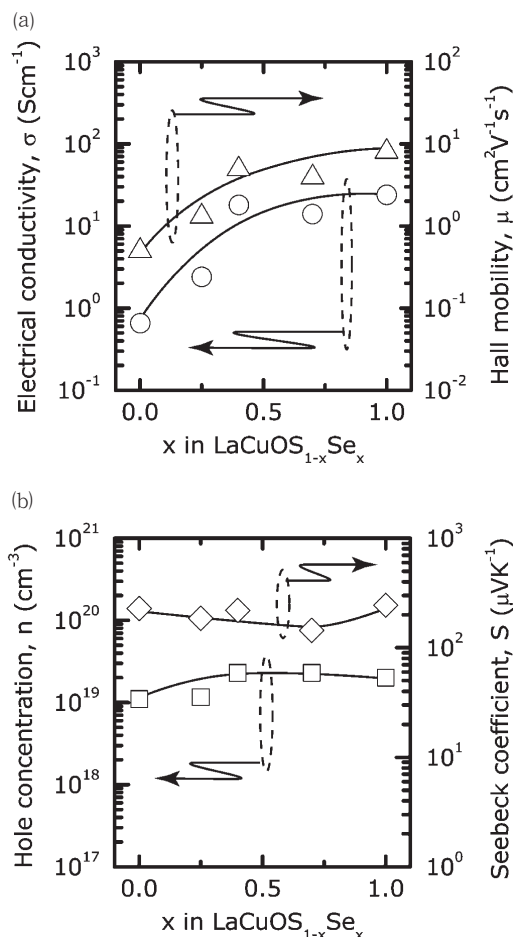


図9 $LaCuOS_{1-x}Se_x$ ($x=0\sim 1$) エピタキシャル薄膜の室温における正孔輸送特性

(a)電気伝導度 (σ) と正孔移動度 (μ), (b)正孔濃度

(n) とゼーベック係数 (S)
Se 濃度 (x) の増加に伴う移動度の増加が認められ、それが電気伝導度の増加につながっている。移動度の最大値は $8\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ で p-GaN:Mg と同等の高い値を示す。

きな値が得られた。それに対して、La イオンを他の希土類イオンで置換した場合 (La $\rightarrow$ Nd) は、その正孔輸送特性に大きな変化は認められなかった²²⁾。このことから、希土類イオンは価電子带上端の分散にはほとんど寄与していないことがわかる。置換するイオン種によって電子構造に与える影響が大きく異なるのも、2 次元的な電子構造を有する層状物質の特徴であるといえよう。

以上のように、 $LnCuOCh$ (Ln =希土類, Ch =

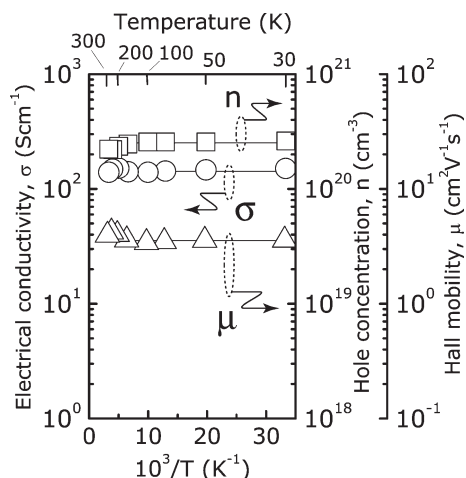


図 10 Mg ドープ LaCuOSe エピタキシャル薄膜の正孔輸送特性の温度依存性

Mg ドープによって正孔濃度は 10^{20} cm^{-3} を超え、温度によらず一定の値をとることから、縮退半導体となっていることがわかる。その電気伝導度は 140 S cm^{-1} (抵抗率 $7.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) に達する。

カルコゲン)においては、意図的にドーピングを行うことなく p 型伝導性を確認することができる。現在のところ、Cu 欠損由来で正孔が生成していると考えている。一方、 $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ においては、バルク焼結体およびエピタキシャル薄膜にドーピングを試みたが、いずれの試料も $10^{10} \Omega \text{ cm}$ 以上の高い抵抗値を示し、電気伝導性を実現できなかった^{7, 13)}。両者の結晶構造を比較してみると(図 1), LnCuOCh のバンド端を支配するカルコゲナイド層は CuCh_4 四面体が稜共有であるのに対して、 $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ のそれは頂点共有である。したがって、構造欠陥(LnCuOCh の場合は Cu 欠損, $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ の場合は Cd または Se 欠損)に対して、 $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ は LnCuOCh よりも非常に不安定であり、結晶構造を保ったまま Cd 欠陥などを導入できないことが原因の一つであると考えられる。

4.2 透明 p 型縮退伝導

さらなる電気伝導度の増大を目的として、最も大きな正孔移動度 $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を有する LaCuOSe の La サイトに Mg イオンを置換ドーピングした

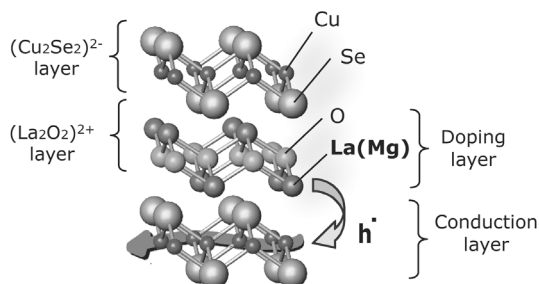


図 11 Mg ドープ LaCuOSe における空間変調ドーピングのイメージ図

Mg イオンは希土類酸化物層の La サイトを選択的に置換し、生成された正孔は伝導層となるカルコゲナイド層を伝搬するため、正孔はドーピングした不純物による散乱の影響が小さい(クーロン散乱はゼロにならない)。

ところ、金属的な伝導を示す透明 p 型縮退半導体を初めて実現することができた(図 10)^{21~23)}。Mg ドーピングにより、室温の電気伝導度は 24 S cm^{-1} から 140 S cm^{-1} ($7.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) まで飛躍的に増加した。正孔濃度は $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ にまで到達し、温度変化によらず一定の値を示した。ワイドギャップ p 型半導体 GaN:Mg や ZnSe:N の場合、アクセプターレベルが深い (100 meV 以上) ため、 10^{20} cm^{-3} を超える正孔濃度は実現できておらず、半導体/電極界面がショットキー接合になりやすい。これに対し、LaCuOSe:Mg は金属的の伝導を示す縮退半導体となるため、容易にオーミックコンタクトをとることが可能であり、今後、高効率な正孔輸送層としての応用が期待できる。

さらに興味深いことに、 10^{20} cm^{-3} 以上の高濃度の不純物を置換ドーピングしたにもかかわらず、正孔移動度はアンドープの場合と比較して 50% 減にとどまった ($4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。Mg イオンは $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層内の La サイトを選択的に置換して正孔を生成するので、正孔移動層として働く $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 層中には散乱中心を作らない(図 11)。つまり人工超格子構造などで実現されている高電子移動度トランジスタ (HEMT) にみられる空間変調ドーピングが、自然の層状化合物内で実現できていると考えられる。キャリア生成層と移動層が結晶中で空間分離しているという層状の 2 次元構

造特有の結果といえるであろう。

5. おわりに

本章で述べた一連のオキシカルコゲナイドは、すべて層状構造をとり、それぞれの層を形成する化合物の局所的なエネルギーギャップが大きく異なっている。すなわち、それぞれが原子層レベルの厚みしかもたない、多重量子井戸的な2次元電子構造をとると期待される化合物群である。

今回、エネルギー構造を実験的に調べるために不可欠な高品質エピタキシャル膜の作製に成功し、その光学スペクトルから、これらの化合物群には自然の2次元電子構造が内包されていることを実験的に確認できた。さらに、これらの物質固有の特長を活用して、2次元性に起因する室温励起子による高効率紫外発光、巨大な光非線形性を見いだし、イオン置換による広範囲のバンドギャップエンジニアリングを実現した。さらには変調ドーピングにより高い移動度を有するp型縮退伝導を達成することができた。今後このような自然の2次元層状構造を活用した材料設計が、新たな高機能ワイドギャップ化合物開拓につながると期待される。

文 献

- 1) H. Kawazoe *et al.*, *Nature*, **389**, 939 (1997)
- 2) H. Kawazoe *et al.*, *MRS Bull.*, **25**, 28 (2000)
- 3) K. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2701 (2000)
- 4) K. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2333 (2001)
- 5) K. Ueda *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **91**, 4768 (2002)
- 6) K. Ueda *et al.*, *Chem. Mater.*, **15**, 3692 (2003)
- 7) H. Hiramatsu *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2946 (2004)
- 8) D. O. Charkin *et al.*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **44**, 833 (1999)
- 9) I. Yu. Baranov *et al.*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **41**, 1819 (1996)
- 10) H. Ohta *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 139 (2003)
- 11) H. Hiramatsu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 598 (2002)
- 12) H. Hiramatsu *et al.*, *J. Mater. Res.*, **19**, 2137 (2004)
- 13) H. Hiramatsu *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17344 (2004)
- 14) H. Hiramatsu *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **4**, 301 (2004)
- 15) S. Inoue *et al.*, *Phys. Rev. B*, **64**, 245211 (2001)
- 16) K. Ueda *et al.*, *Phys. Rev. B*, **69**, 155305 (2004)
- 17) K. Ueda *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 5179 (2004)
- 18) H. Hiramatsu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5805 (2003)
- 19) H. Kamioka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 879 (2004)
- 20) H. Kamioka *et al.*, *Opt. Lett.*, **29**, 1659 (2004)
- 21) H. Hiramatsu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1048 (2003)
- 22) H. Hiramatsu *et al.*, *Appl. Phys. A*, **79**, 1521 (2004)
- 23) H. Hiramatsu *et al.*, *Thin Solid Films*, **445**, 304 (2003)

ナノポーラス結晶 C12A7：雰囲気制御による活性アニオンの包接と機能性発現

Nanoporous Crystal C12A7: Incorporation of Active Anions and Functional Design by Control of Atmosphere

— 林 克郎*

典型軽金属元素のみの酸化物である $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) において、ナノポーラス構造とそのケージ構造中に包接される陰イオンを利用することによって、従来にはない機能性をもたせることが可能になった。雰囲気処理によって、活性酸素 O^- や水素化物イオン H^- など、通常の酸化物結晶中では安定には存在しにくい活性イオン種が、C12A7中では大量にかつ安定に存在することができる。これらの陰イオン種の挙動と、それに伴う機能性について概説する。

1. はじめに

典型軽金属元素の酸化物は、資源的に豊富であり、環境調和性に優れているという特徴を有しているが、電子機能材料としては可能性がほとんどないと思われてきた。これは、多くの機能性セラミック材料：磁性体、誘電体、イオン伝導体、高温超伝導体や強相関化合物の設計において、遷移金属や希土類などの重元素陽イオンの役割が重要視されていることに典型的に現れている。しかし、ナノ構造の活用、陰イオンの制御という新しい視点と方向性を持ち込むことで、典型軽金属元素の酸化物を新しい機能材料として見直す必要があると考えられる。

この章で取り上げる $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) は、クラーク数上位の典型元素 (Ca: 5 位, Al: 3 位, O: 1 位) のみから構成される複合金属酸化物である。C12A7 はたいへんありふれた物質で、古くからアルミナセメントの一成分として用いられてきた¹⁾。しかしミクロな構造の視点から

C12A7 を見直してみると、図 1 に示すように、その結晶格子は直径約 0.4nm の空隙をもつ cage 状構造 (ケージ) から構成されている独特な特徴をもつ。さらに、この結晶格子は正電荷を帯びているので、ケージ内部にさまざまな陰イオンを自在に取り込む (= 包接) ことができる。これは、ゼオライトなど多くの自然ナノポーラス結晶が、

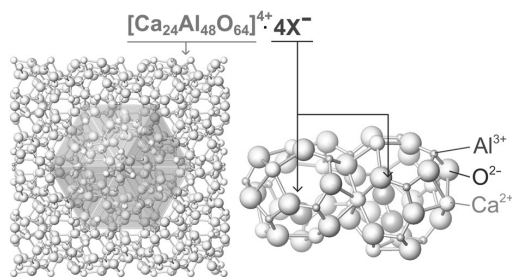


図 1 C12A7 の結晶構造と、ケージ中への陰イオン (O^- と O_2^-) の包接

結晶格子は 1 ケージ当たり $+1/3$ の電荷をもち、全体の $1/6$ のケージに自由酸素イオンもしくは $1/3$ のケージに 1 個の陰イオンを包接することで、結晶の電気的中性が保たれる。

*Katsuro Hayashi 東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター 助手

陽イオンを包接した形態で生成するのと対照的である。また、C12A7 相は高温安定相であり、単純な固相反応で多結晶が得られ、融液からの単結晶育成も可能である²⁾。こうした特性は、実用上、ゼオライトなどにはない大きな強みである。

陰イオンをケージ中に包接するという特徴に起因して、C12A7 は、さまざまなユニークな機能を発現する。たとえば、酸素雰囲気中で C12A7 を熱処理すると、ケージ内部に強力な酸化力をもつ活性酸素が大量に取り込まれ、また水素雰囲気での還元下で処理した C12A7 には強力な還元性をもつ H^- が包接される。さらに、 H^- 包接 C12A7 に接紫外線を照射すると電子伝導性が発現する。すなわち、典型軽金属元素酸化物での電気伝導という従来では不可能と考えられていた機能を、C12A7 を単に雰囲気処理することによって実現させることができる。

本章では、雰囲気処理とそれに応じてケージ内に取り込まれる陰イオン種の挙動に着目して、C12A7 の機能材料としての応用の可能性について、筆者らのグループで得られた成果を中心に解説する。なお、最も軽い陰イオンともみなせる電子がケージ内に取り込まれた C12A7 エレクトライドに関しては、次の論文で詳しく紹介する。

2. 活性種としての酸素イオン、 O^{2-}

化学量論組成の C12A7 単位格子は $[Ca_{24}Al_{48}O_{64}]^{4+} \cdot 2O^{2-}$ で表され、前者は正に帯電した結晶格子に、後者はケージ内に包接された酸素イオンに対応する³⁾。ケージの数は単位格子当たり 12 個あり、酸素イオンはそのうちの 2 個、すなわち全ケージの 1/6 のケージに空間的にランダムに包接されている。この O^{2-} は、結晶格子に属さず「フリー酸素イオン」と呼ばれ、C12A7 の高速酸化物イオン伝導性の起源と考えられている⁴⁾。奇異に感じられるかもしれないが、フリー酸素イオンは一種の活性種とみなすことができる。すなわち、通常のイオン結晶中の O^{2-} イオンは、主に結晶のマーデルングポテンシャルによって完全に安定化されているが、C12A7 中のフリー酸素

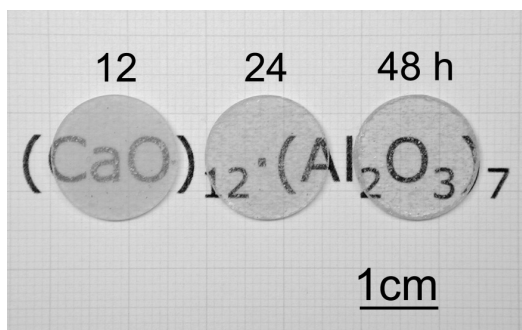
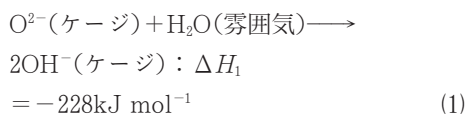


図2 乾燥酸素中で 12, 24, 48 時間焼成した C12A7 焼結体

1.3mm 厚に研磨。C12A7 中に含まれる OH^- イオンの放出過程で焼結が促進され、透明セラミックスが得られる。

イオンが置かれた状況はこれとは大きく異なる。フリー酸素イオンが閉じ込められているケージには、1 個当たり $+1/3$ の電荷しか割り当てられていないし、ケージ内の寸法も、通常のイオン結晶中の O^{2-} イオンサイトよりも約 40 % も大きいのである。したがって、ケージ内は結晶中と真空中の中間的、あるいは結晶表面に近い状態と考えるのが適切である。このような状況下では、 O^{2-} イオンは、より安定な F^- , Cl^{5-} , OH^- 、さらには次節で取り上げる「活性酸素イオン」(O_2^- , O^-) に置き換わりやすい。特に OH^- は、空気中の水分との反応：



によって容易に取り込まれる⁶⁾。たとえば、 $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ の反応エンタルピーが -103 kJ mol^{-1} であるから、上記の C12A7 中での ΔH_1 の値は酸化物の中でも例外的に大きく、フリー酸素イオンの不安定性を反映している。このため、大気中での脱水には $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 程度の高温が必要となる。言い換えれば、普通に空気中で合成された C12A7 のケージの大部分は OH^- で占有されており、このため C12A7 のもつ本来の機能が遮へいされ、その機能性について着目さ

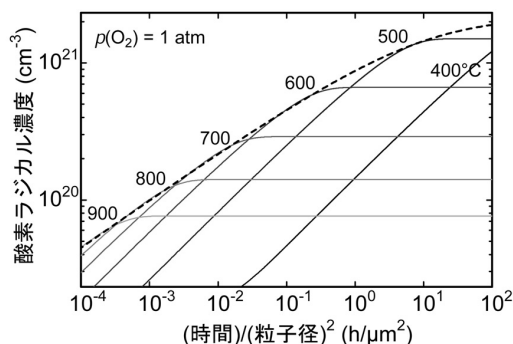


図3 化学量論組成のC12A7を酸素分圧1気圧の雰囲気中で熱処理した際の、時間、温度、結晶粒子径と平均酸素ラジカル濃度 ($\text{O}_2^- + \text{O}^-$) との関係

れることがなかったといえるだろう。

一方で、このような高温まで保持される OH^- イオンの存在が、高焼結C12A7透光性セラミックス⁷⁾ (図2)の生成プロセスに少なからず寄与している。

3. 活性酸素 O^- , O_2^- の包接と気相中への O^- 生成

活性酸素は、短寿命であるが、反応性に富んだ状態にある酸素関連化学種の総称である。この中でも、 O^- イオンは際立って強い酸化力をもつ⁸⁾。 O^- を制御された状態で酸化反応に利用できれば、工業的な波及効果は大きい、経済的に成り立つ生成手法や反応プロセスが実現されていない。また、超酸化物ラジカル (O_2^-) も、生体中を含めたさまざまな酸化反応にかかわる重要な化学種である。このような活性酸素陰イオン、 O^- と O_2^- が、条件を適切に選べばC12A7結晶のケージ中に大量にかつ容易に生成できることが、筆者らによって見いだされた。従来、空气中で焼成されたC12A7中に $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度の O_2^- が生成することは細野らによって報告されていたが⁹⁾、C12A7セラミックスの焼結・徐冷を乾燥酸素中で行うだけで、ケージ中により高濃度 ($\text{O}_2^- : 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $\text{O}^- : 2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 総量: $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ は気相に換算して10気圧)の活性酸素を包接できることを見いだした¹⁰⁾。このような高濃度の O^- が生成

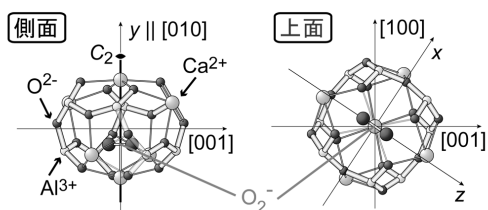
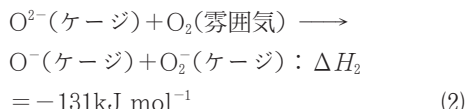


図4 cw および pulse-EPR によって決定されたC12A7のケージ中の O_2^- の包接状態
左図は側面より、右図は上面から見たもの

された状態は、筆者らの知る限り、C12A7のみでしか実現されていない。

ケージ中に生成される活性酸素の量は、熱処理雰囲気に強く依存し、酸素分圧を高めるほど、また水蒸気分圧を低くするほど多くなる^{10~15)}。たとえば、熱処理雰囲気の酸素分圧を100気圧以上に高めると、 O_2^- と O^- の総量は、1価の陰イオンのほぼ包接量上限 ($2.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$) 近くにまで達する¹¹⁾。詳細な検討の結果、活性酸素生成の主要な反応とその反応エンタルピーは、



であると見積もられた。ここでもやはり、ケージ内のフリー酸素イオンが不安定であることが、活性酸素生成の駆動力になっている¹²⁾。上記の反応式は、温度が下がるほど右側に進み、また高温域では酸素分圧の1/2乗に比例して平衡濃度が増大する。こうした傾向は、実験によっても確かめられている。図3は、結晶粒径、温度、時間などの熱処理条件と、その熱処理によって生成される活性酸素の総量の関係を示している。この図に基づいて、所定の活性酸素量を含むC12A7を合成する適切な条件を推定することができる¹³⁾。

C12A7中の O_2^- について、その占有サイト、配向、熱運動などの詳細な包接状態を、C12A7単結晶の電子スピン共鳴によって明らかにすることができた¹⁴⁾。図4に示すように、ケージの中心には結晶軸 $[010]$ に平行な2重回転対称軸 (C_2)

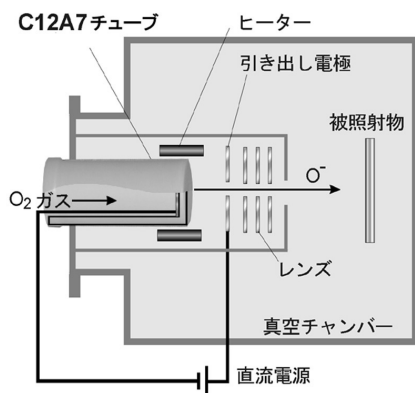


図5 C12A7を用いた連続 O^{2-} ビーム発生装置の概念図
C12A7管の背面側に多孔質金属電極を形成して、その界面で酸素ガスを O^{2-} にイオン化する

があり、ケージの6個の Ca^{2+} イオンのうち2個はこの軸上にある。 O_2^{2-} は、この2つの Ca^{2+} イオンのうちの一方と近い距離に位置し、化学的吸着状態にある。このとき O_2^{2-} のO-O結合軸はその中点で C_2 軸と直交している。温度の上昇に伴い、熱的擾乱によって、O-O結合軸は C_2 軸を中心に回転運動するようになる。C12A7中の O_2^{2-} の包接状態はCaOの表面に吸着した O_2^{2-} の状態と非常によく似ている。

また、東京大学定方研究室との共同研究により、結晶内部に生成させた O^{2-} を真空中で電場によって引き出し、高密度の O^{2-} イオン電流（ビーム）を得ることに成功した¹⁵⁻¹⁷。活性酸素を包接させたC12A7セラミックスの片面に電極を形成して、対向引き出し電極とともに真空チャンバー中に配置する。C12A7を800℃程度までに加熱しながら 1 kV cm^{-1} 程度の電場を印加すると、セラミックスから真空中にはほぼ純粋な O^{2-} イオンビームの放出が認められ、電流値は $1\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ 以上を達成した。これは O^{2-} ビームとしては実用レベルの高密度の値である。従来、固体から直接 O^{2-} を生成させるために、酸化物イオン伝導体であるイットリウム安定化ジルコニアが検討されていた¹⁸。しかし、 O^{2-} 放出の際に、表面で O^{2-} イオンが O^- と電子に解離する過程が必要であることなどから、イオン電流はナノアンペア程度にとどまっていた。

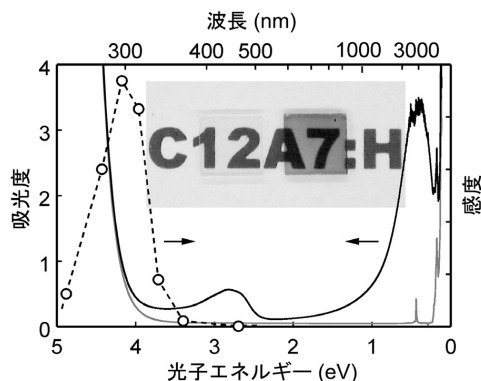


図6 H^- を包接したC12A7単結晶の紫外線照射前と照射後の光吸収スペクトル
丸点は感光感度の光子エネルギー依存性を示す

C12A7では、内部に存在する O^{2-} を直接電場で引き出すことで、飛躍的に O^{2-} の放出効率を高めることができた。

O^{2-} の高い反応性と、電場によって真空中に純粋な高密度の O^{2-} イオン電流として取り出せることを利用して、酸化触媒、滅菌、酸化膜形成プロセスなどさまざまな応用に展開できると期待される。この目的のため、いくつかのグループ間の協力により、図5に示す連続的に O^{2-} ビームを生成できる装置の開発を進めている。現在基本的な動作が確認できた段階であり、シリコンウェハの低温酸化などいくつかの適用例を実証中である。

4. 水素化物イオン H^- の包接と紫外線誘起電子伝導性

典型軽金属酸化物は良好な電気絶縁体で、決して電子伝導性は発現しないというのがこれまでの常識であった。C12A7も典型軽金属酸化物の範ちゅうに含まれるが、筆者らは H^- イオンをC12A7ケージ中に導入することで、典型軽金属酸化物における電子伝導を実現することに初めて成功した¹⁹。

H^- は、 H^+ と並ぶ水素の安定なイオン形態の一つで、最も強力な還元力をもつ陰イオンである。しかし、 H^- を含む無機固体や、 H^- の物性への影響は、最近になって注目され始めてきたにすぎ

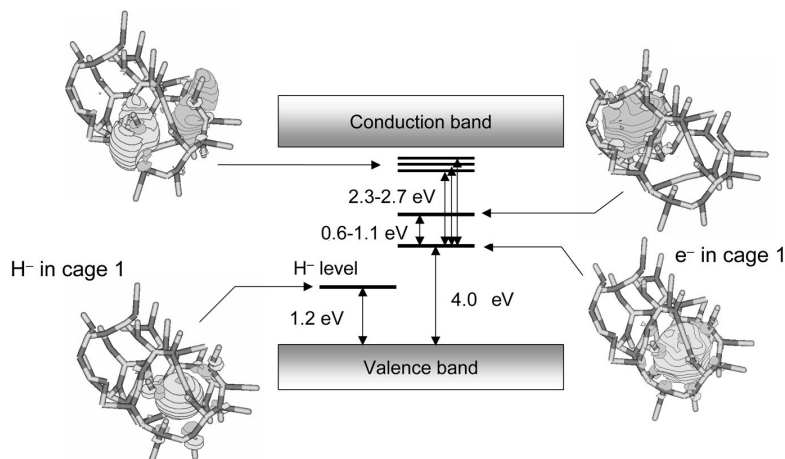


図7 埋め込みクラスター密度汎関数法による第一原理計算によって得られたC12A7のエネルギー準位図
左はH⁺をケージ1に含んだ系、右側はケージ1に電子を含んだ状態とその励起状態を表す

ない。C12A7の場合、高温水素熱処理によって、ケージ中へ 10^{20}cm^{-3} 程度のH⁺を取り込ませることができる。H⁺が導入されたC12A7単結晶は、作製後の段階では無色透明で、電気伝導率 10^{-10}S cm^{-3} 以下の絶縁体である。そこに波長300nm付近の紫外線を照射すると、0.4eVと2.8eVにピークをもつ2つの光吸収帯が生じ、緑色に着色する。同時に、室温で 0.3S cm^{-1} 程度の電子伝導性が生じる（図6）。電子伝導状態は室温では「永続的」で、1年後でもほとんど変化しない。さらに着色と電子伝導性は、300~400℃の加熱によって消失する。すなわち、中温熱処理により、C12A7:H⁺を可逆的に無色透明の絶縁体に戻すことができる。

同様な特性はC12A7:H⁺薄膜でも得ることができる。MgO基板上にパルスレーザー蒸着法によって成膜したC12A7薄膜を高温水素処理することで、同様にH⁺を生成させ、紫外誘起電気伝導性が得られる²⁰⁾。薄膜の厚みが200nm程度であれば、紫外線照射後も透明である（図7）。また、プロトンのイオン注入によっても、より高い電気伝導度をもつ薄膜を得ることができる。

H⁺を包接したC12A7の電子構造と光学特性を評価するために、構造緩和を考慮した「埋め込みクラスターの密度汎関数」による理論計算^{21), 22)}

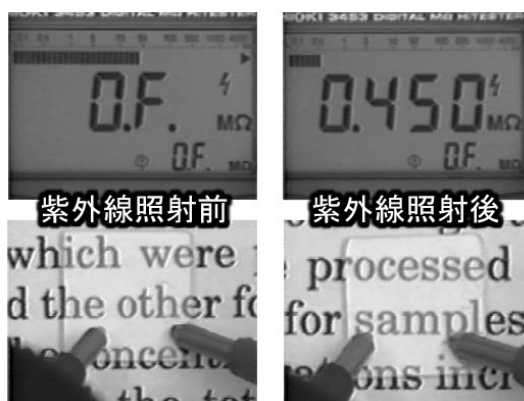


図8 H⁺を包接したC12A7薄膜(厚み：200nm)が紫外線照射によって絶縁体から電導体に変化する様子
薄膜は外観上、照射前後で無色透明のままである

を行った。その結果、H⁺はケージの中心を占有し、ケージのC₂軸上のCa²⁺イオン（図4参照）がケージの中心に向かって著しく格子緩和することで、H⁺が安定化されることがわかった。また、図8に示すように、H⁺のエネルギー準位は価電子帯頂上よりの約1.2eV上の位置にあり、H⁺イオンの有する2個の電子はケージ内に局在化している。これらの特徴は、ケージが正に帯電していること、および結晶格子が強く緩和する効果によるものである。また、最もエネルギーの低い光学

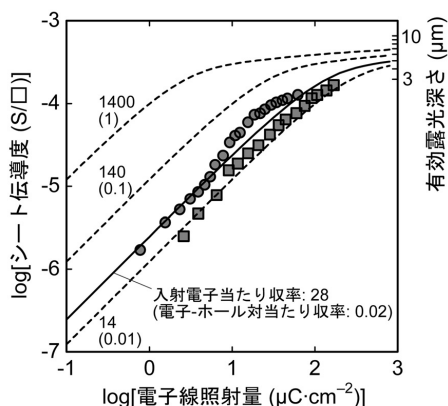


図9 電子線照射によるH⁻包接C12A7単結晶の絶縁体-導電体変換

丸点が実測伝導度、実線および点線が理論的な伝導度の照射量変化を表す。量子効率_{0.02}と見積もられた。

遷移は3.8~4.5eVにあり、これはH⁻イオンの電子が隣接ケージへ電荷移動する遷移であることがわかった。このエネルギーは、光励起感度の最大を示すエネルギー4.1eV(図6)と一致している。光励起によって生成したH⁰は、室温では不安定で、さらにH⁺と電子に解離する。H⁺は、O²⁻と結合してOH⁻イオンを作ることによって安定化される²¹⁾。したがって、H⁰の不安定性が、室温でのキャリア形成が不可逆プロセスである原因と考えられる。

一方、H⁻から放出された2つの電子は、図7中に示したように、H⁻と同様にケージ内に局在化している²²⁾。温度が室温程度に十分高いと、電子は格子振動に誘起され、隣のケージにホッピングすることができる。すなわち、ケージに束縛された電子は「ポーラロン」状態にあり、格子の緩和を伴ったケージ間の移動により、電気伝導が生じている。ポーラロン伝導では、エネルギーの高い状態を通過する必要があるため、電気伝導率は0.1eV程度の活性化エネルギーを有することになる。

C12A7:Hにおける絶縁体-導電体変換は、紫外線のみならず、X線や電子線²³⁾の照射によっても誘起することができる。図9に、電子線照射量に対する伝導度の増加を示す。図中の実線および

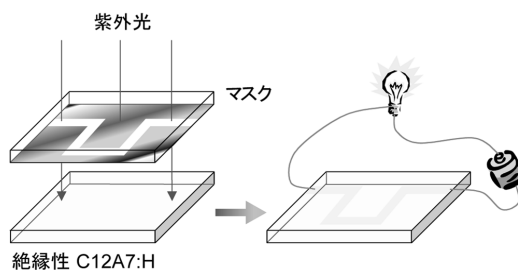


図10 H⁻包接C12A7の応用の一例

マスクを通して紫外線を照射することで、透明電子回路を瞬時に形成することができる

点線は理論値であり、高い照射量での飽和特性は、電子線によって感光できる深さが電子の飛程で決まるために生じる。この見積もりから、25keVのエネルギーをもつ電子1個を照射すると、約30個の永続的な伝導電子が生成されることがわかった。これは、H⁻が、電子線励起によって生じた電子-ホール対の効率的な捕捉中心となっていることを示唆している。

今回得られた機能性を利用すれば、たとえば図10に示したように、紫外線や電子線照射によって、透明電子回路をC12A7:H⁻に直接描画するといった応用が可能となる。特に電子線による直接描画は、半導体プロセスにおいて最も微細なパターン形成を可能にする技術であるから、新たなエレクトロニクス上の展開が期待される。

5. おわりに

ナノポーラス構造を有するC12A7複合酸化物を舞台として展開してきた、陰イオンの制御は、従来にない機能を生み出すために非常に有効な手法であることがわかった。ナノポーラス構造の有するケージ内の陰イオンサイトは、固体表面に近い状態にあり、さらに、結晶格子が非常に緩和しやすいために、通常の酸化物結晶中では安定には存在しえない活性イオン種が、大量にかつ安定に存在することができる。また、酸素イオン伝導、電場によるO⁻の放出、あるいは光励起によって電子を放出したH⁻が最終的にOH⁻として安定化することなど、化学種の移動を伴う化学反応的

な挙動が、機能性発現の鍵となっている。この点にも、ナノポーラス構造と陰イオンを利用することの特徴が、典型的に表れている。

文 献

- 1) Calcium Aluminate Cement 2001, ed. by R. J. Mangabhai, F. P. Glasser, IOM communications Ltd. (2001)
- 2) S. Watauchi, I. Tanaka, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *J. Cryst. Growth*, **237**, 496 (2002)
- 3) H. Bartl, T. Scheller, *N. Jb. Miner. Mh.*, **35**, 547 (1970)
- 4) M. Lacerda, J. T. S. Irvine, F. P. Glasser, A. R. West, *Nature*, **332**, 525 (1988)
- 5) J. Jeevaratnam, F. P. Glasser, L. S. D. Glasser, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 105 (1964)
- 6) K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, unpublished work
- 7) K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *J. Mater. Res.*, **17**, 1244 (2002)
- 8) 日本化学会編, 活性酸素種の化学, 学会出版センター (1990)
- 9) H. Hosono, Y. Abe, *Inorg. Chem.*, **26**, 1192 (1987)
- 10) K. Hayashi, M. Hirano, S. Matsuishi, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 736 (2002)
- 11) K. Hayashi, S. Matsuishi, N. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, *Chem. Mater.*, **15**, 1851 (2003)
- 12) K. Hayashi, S. Matsuishi, M. Hirano, H. Hosono, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8920 (2004)
- 13) K. Hayashi, N. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, *Solid State Ionics*, **173**, 89 (2004)
- 14) S. Matsuishi, K. Hayashi, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18557 (2004)
- 15) K. Hayashi, M. Hirano, Q. Li, M. Nishioka, M. Sadakata, Y. Torimoto, S. Matsuishi, H. Hosono, *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, J13 (2002)
- 16) Q. Li, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, M. Hirano, Y. Torimoto, H. Hosono, M. Sadakata, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4259 (2002)
- 17) Q. Li, H. Hosono, M. Hirano, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata, *Surf. Sci.*, **527**, 100 (2003)
- 18) Y. Torimoto, A. Harano, T. Suda, M. Sadakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L238 (1997)
- 19) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **419**, 462 (2002)
- 20) Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Thin Solid Films*, **445**, 309 (2003)
- 21) P. V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, in press
- 22) P. V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 126401 (2003)
- 23) K. Hayashi, Y. Toda, T. Kamiya, M. Hirano, M. Yamanaka, I. Tanaka, T. Yamamoto, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 022109 (2005)

室温で安定なエレクトライド：合成と物性

Room Temperature Stable Electrode : Synthesis and Properties

細野秀雄^{*1} 松石 聡^{*2}

イオン結晶はカチオンとアニオンが静電引力で結合することで構成されている。1983年、Dye 博士はクラウンエーテル溶液に金属セシウムを溶解させ溶媒を蒸発させることで、紫色の結晶を得た。この結晶中ではセシウムイオンがエーテル分子と錯体を形成し、電子がアニオンとして働くことで格子を作っていた。このようなエレクトライドは、これまで合成されてきたものはすべて低温下、不活性雰囲気中でのみしか安定でなかったため、材料化はもちろんのこと物性研究も十分ではなかった。われわれは、これまでとはまったく異なるアプローチで室温・空气中で安定なエレクトライドを初めて合成することに成功した。この章では、その合成法と得られた試料の物性について紹介する。

1. エレクトライドとは

イオン結晶は、図1の食塩(NaCl)のようにカチオンとアニオンがクーロン相互作用で結びつくことでできあがっている。電子はマイナスの電荷をもつので、究極のアニオンとみなすこともで

きる。イオン結晶で、アニオンが化学量論的に電子と置き換わったものをエレクトライド(電子化合物)と称している。これは、1983年に米国ミシガン州立大学化学科のDye 博士によって初めて合成され、命名された¹⁾。もちろん、NaCl結晶のCl⁻をすべて電子に置き換えると金属ナ

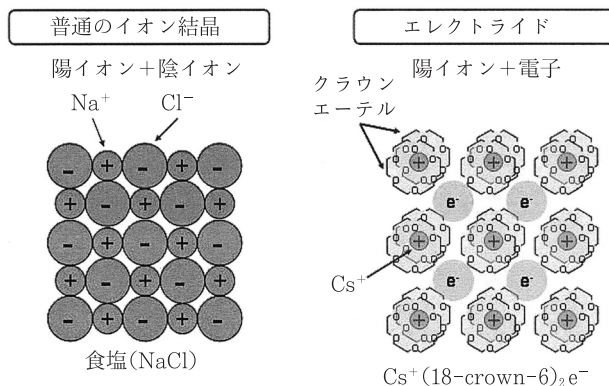


図1 通常のイオン結晶とエレクトライドの例

^{*1}Hideo Hosono ^{*2}Satoru Matsuishi 東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター ^{*1}教授/^{*2}博士研究員

トリウムになってしまい、エレクトライドは得られない。博士は、Csなどのイオン化傾向の強いアルカリ金属を、クラウンエーテルやクリプタンなどのポリエーテルの溶液に溶かし、溶媒を飛ばすと固体の結晶が得られることを見だし、X線回折で電子がアニオンとなってイオン結晶ができていたことを発見した。環状ポリエーテルは錯形成能が高いので、カチオンをその内部に包み込んでしまうため、図1のように電子とカチオンが再結合するのを阻止できたわけである。約200年前に、Faradayの師匠としても有名なDavy卿は、金属Caをアンモニア蒸気にさらすと金色がかったブルーに着色することを見出した。そして約100年たって、Krausは液体アンモニアにアルカリ金属を溶かして生じる色の原因は、金属がイオンと電子に解離し、アンモニア分子によって電子が溶媒和されるものによることを提案した²⁾。Dye博士はこの現象に魅了されて、エレクトライドやアルカリ金属がマイナスイオンとなる結晶であるアルカライドの研究を開始し、ポリエーテルという錯形成剤を用いることでそれを実現したのである。

電子はマイナスの電荷をもつという意味では1価のアニオンと同じであるが、質量が桁違いに小さいために量子力学的にふるまうので、エレクトライドには興味深い物性が期待される。しかしながら、物性研究はこれまで十分に進展しているとはいえない状況であった。最大の原因は、これまで得られているエレクトライドは、最も安定なものでも-40℃程度で分解してしまい、かつ低温でも空気にさらすと壊れてしまうという不安定さにあった。そのため、室温・空气中で安定なエレクトライドの実現は、その誕生以来の課題になっていた。この課題の克服は、同時にエキゾチック物質から材料への展開の可能性が現実的になることを意味している。

2. これまでのアプローチ

熱的に安定なエレクトライドの探索には、2つのルートがとられてきた。第1は捕獲電子による

還元能耐えられる有機錯形成剤を合成する方法である。ポリエーテル類ではC-O結合が解裂して分解が起こるので、酸素を窒素で置換することで安定性の向上を図ろうとするものである。しかしながら、これらの錯形成剤を使うと今度は結晶化が著しく困難になってしまい、現時点まで、このルートでのエレクトライドは実現していない。

第2のルートは、無機物質のエレクトライドを作ることである。Al-O-Si結合からなる骨格を有するゼオライト（沸石）には、ケージやトンネル構造を有するものが知られている。これをアルカリ金属の蒸気にさらすことによって、その空隙中に金属イオンを導入し、イオン化した電子をイオンとは異なる空隙にトラップさせるというアプローチである。たとえば、ゼオライトの一種であるソーダライト $\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]$ をNa蒸気にさらすと、各ケージの中にNa原子が1個ずつ導入される。しかしながら、この物質では、もともとケージの中に3個の Na^+ イオンが存在するため、 $\text{Na}_4^{3+}(=3\text{Na}^++\text{Na}^0)$ というクラスターが形成され、電子はアニオンとして機能しておらず、エレクトライドとは言い難い。最近、Dyeらは、 SiO_2 骨格からなるゼオライトのチャンネル中に金属Csを包接させる実験を行っている。その中でCs原子は Cs^+ と電子に解離したが、しかしながらイオンと電子は依然として同じチャンネルを共有している。また、得られた化合物は、空气中で水分と容易に反応してしまう³⁾。

3. われわれのアプローチ

これに対して、われわれはまったく逆のルートで室温・空气中で安定なエレクトライドの合成をめざした。すなわち、アニオンである酸素イオンが緩くケージに包接されているナノポーラス結晶から、適当な化学処理によって酸素イオンを外部に引き抜き、その代わりに電子の導入をしようともくろんだ⁴⁾。

その母体として選んだのは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶（以下C12A7）である。この物質は、図2のように AlO_4 の4面体がつながったケージを構成単位

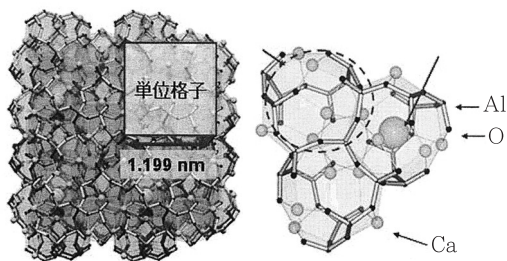


図2 12CaO · 7Al₂O₃ (C12A7) の結晶構造

12CaO · 7Al₂O₃ (C12A7) の特徴

- セメント原料
- 立方晶，格子定数 $a = 1.199 \text{ nm}$
- 単位格子 $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66} = [\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} + 2\text{O}^{2-}$
 12 個のケージ $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
 フリー酸素イオン $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

として、これが3次元的に連結して構成されるナノポーラス結晶である。結晶系は立方晶，単位格子当たりの式量は2で， $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} + 2\text{O}^{2-}$ と表現できる。前者が単位格子当たり12個存在するケージの壁を，後者は正電荷を補償するためにケージ中に包接されている酸素イオンをそれぞれ表している。各ケージの直径は4.4 Å，他のケージないしは外とつながる開口径は約1 Åである。ケージ中に包接されている酸素イオンは，ケージの壁を構成する6つの Ca^{2+} によって配位されているが，その距離はCaO結晶 (NaCl型構造) 中のそれよりも約50%大きく，かなり緩く束縛されているため，「フリー酸素イオン」と呼ばれる。単位格子当たりフリー酸素イオンは2個，ケージは12個存在するので，その占有率は1/6であり，5/6のケージは空になっている。このような構造から予想されるように，C12A7は高温域では安定化ジルコニアに匹敵する酸素イオンの高速イオン伝導性 (700℃における導電率は $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)⁵⁾を示す。この化合物は $\sim 1410^\circ\text{C}$ で調和熔融するので，CaOとAl₂O₃の組成比が12:7の融液を冷却するだけで結晶が析出する。よって，液体状態から単結晶の育成が可能である。ポーラス結晶として代表的なゼオライトと比べると，C12A7はケージがプラスの電荷を有し，開口系が小さく，大きな単結晶が得られ，高温まで安定

であることが際立って異なっている (ゼオライトはケージがマイナスの電荷をもち，開口系は10 Å程度と大きく，水を含んでいるために低温で分解してしまい，大型単結晶の育成は困難)。

実際のエレクトライドの合成は以下のように行う。フローティングゾーン法 (原料粉末をよく焼き固めた棒状試料を回転させ，一部を溶かしながら単結晶を育成する) で育成したC12A7単結晶を， $7 \times 4 \times 0.4 \text{ mm}$ のサイズにカットした。

次にフリー酸素イオンを引き抜き電子を導入するために，この試料を石英ガラス管に少量の金属Ca片とともに真空封入し，700℃で4～240時間加熱した。このCa処理を行うと，ガラス管の内壁は金属Caが蒸着されて金属光沢を与えるが，試料にはこの光沢はみられない。試料のX線回折を測定すると，C12A7に加え，CaO結晶によるピークが明瞭に観測された。このCaO結晶は表面層のみに生成するので，これを機械的研磨によって削り取った。その後，物性の測定を行い，本当にエレクトライドができあがったのか確認を試みた。

4. エレクトライドの合成は成功したのか：物性からの確認⁶⁾

図3には処理前後の試料の写真を示す。処理前はガラスのように無色透明であるが，処理を行うと，次節で詳しく述べるように，ケージに包接された電子が光を吸収するために黄緑色に着色され，その色が濃くなってやがて黒色を呈するようになる。図4の光吸収スペクトルをみると，0.4eVと2.8eV付近にピークをもつ2つのバンドがCa処理で出現し，その強度が処理時間とともに増大する。

室温付近 (約300K) の電気伝導度は，処理前の試料aでは $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 以下の値であったが，Ca処理によって劇的に増大し，試料fでは約 10^2 S cm^{-1} に達した。逆に電気伝導度の熱活性化エネルギーは急激に減少し，試料fではほとんどゼロになり，電気伝導度は温度に依存しなくなる (図5)。また，熱起電力の符号がマイナスである

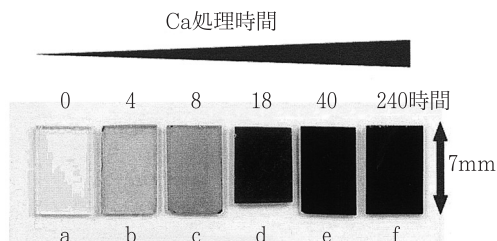


図3 Ca 処理による C12A7 の見かけの変化

ことから（試料の両端に温度差をつけると、高温側から低温側に負に帯電した粒子、すなわち電子が運ばれる）、電子の移動によって電気伝導が生じていることがわかる。

また、試料 f について粉末 X 線回折を測定したところ、C12A7 の基本骨格は維持したままケージ中のすべてのフリー酸素イオンが抜けて、抜けたフリー酸素イオン当たり 2 個の電子がケージ中に導入されていると仮定して計算した回折パターンとよく一致した。

以上のことから、エレクトライドの生成を確認した。また、これらの性質は空气中、300℃程度に加熱してもほとんど変化しない。

5. エレクトライドの電子状態

Ca 処理とともに誘起された 2 つの光吸収帯（図 4 参照）の起源を、クラスター計算によって

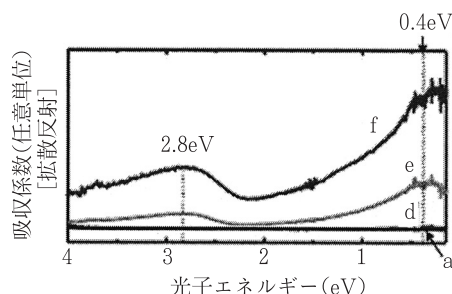
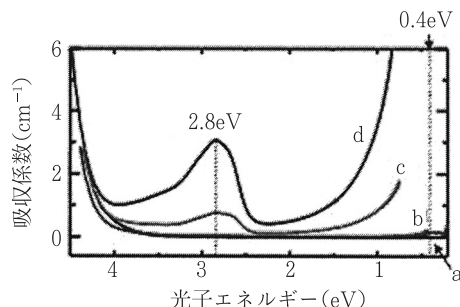


図4 Ca 処理した C12A7 の光吸収スペクトル
試料の記号は図 3 と同じ

検討した。電子を包接した 1 つのケージと、それに隣接する 1 つの空のケージを構造モデルとし、励起状態のエネルギーの最適化を含む精度の高い量子化学計算によりエネルギー準位を求めた。その際、ゲージ外のイオンの作るクーロンポテンシャルを古典力学的効果として取り入れた⁷⁾。

その結果を図 6 に示す。基底状態では、電子は

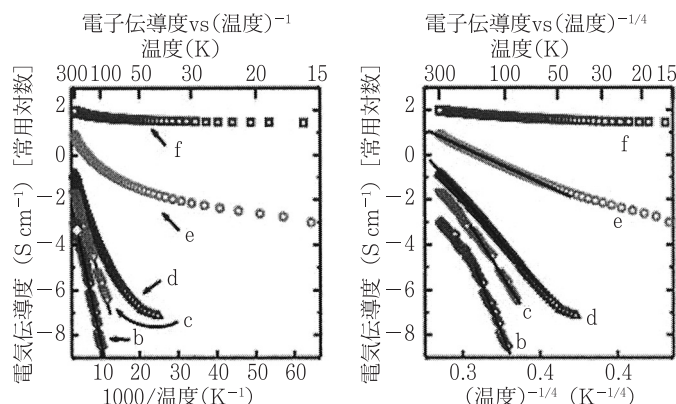


図5 Ca 処理した C12A7 の電気伝導度の温度変化
試料の記号は図 3 と同じ

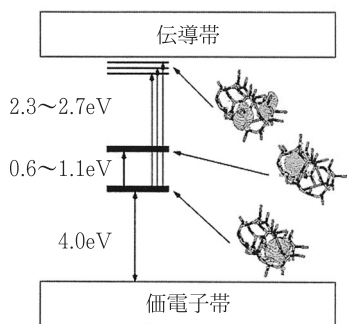


図6 電子をトラップしたC12A7のエネルギー準位図(計算)

1つのケージ中に存在し、電子軌道は球形でs軌道とみなすことができる。最低励起状態は、電子が隣のケージに移動したものに相当し、その位置は基底状態より $\sim 0.6\text{eV}$ 高い。そして、その上の励起状態は基底状態と同じケージ内で電子がp軌道に入っているもので、そのレベルは 2.5eV 程度高い。これらの計算結果から、実測の 0.4eV と 2.8eV の吸収帯は、ケージ内にトラップされたs電子が隣接する空のケージへ移動するケージ間遷移と、同じケージ内でs軌道からp軌道に移るケージ内遷移にそれぞれ相当すると帰属される。

基底状態はケージの中心部分に不対電子がs軌道をとっている状態でトラップされたもので、ケージの壁を構成する6つの Ca^{2+} によって配位されている。これはCaO結晶(NaCl型結晶構造)で O^{2-} が欠損し、そこに電子が1つトラップされた F^+ 中心と呼ばれる構造と類似している。実際、電子スピン共鳴(ESR)を測定すると、図7のように、このモデルから予想される特徴をもつ不対電子によるシグナルが観測される。以上の結果から、電子がケージに包接されて、フリー酸素イオンの代わりに結晶の電気的中性を保つためのアニオンとしてふるまっていることがわかった。以下では、この電子のことを電子アニオンと呼ぶことにする。光励起の場合と同様に、熱的な活性化によっても電子アニオンはケージ間を飛び移ることができるため、電気伝導性が生じたものと考えられる。

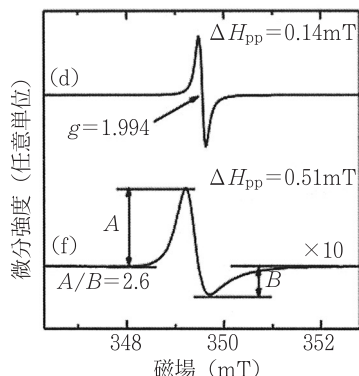


図7 Ca処理したC12A7の電子スピン共鳴スペクトル
試料の記号は図3と同じ。処理時間が長くなると、電気伝導度の上昇に伴いシグナル形状が非対称になる。

図8には、電気伝導度と光吸収帯の強度、ESRから求めた不対電子濃度の関係を示す。電気伝導度が 1 S cm^{-1} 以下の試料では、電子アニオンの濃度を表す光吸収強度と、電子濃度および電気伝導度が比例している。したがって、電子アニオンがすべて不対電子になっており、また伝導担体になっていると考えられる。ところが電気伝導度が 1 S cm^{-1} 以上の試料では、光吸収強度から求めた電子アニオンの濃度は依然、電気伝導度に比例して増加していることがわかるが、ESRから求めた電子濃度は飽和傾向を示している。確認のため、SQUID(超伝導量子干渉計)を用いて試料fの磁化率を測定したが、ESRで検出された微量の電子に対応する弱い常磁性が観測されるのみであった。つまり、光でみると大量の電子アニオンが観測されるが、磁性の面からみると、ケージに導入されたはずの電子がほとんど観測されないのである。どうやら、電子濃度が高くなると隣接する電子が対を作り、互いのスピンを打ち消し合うようだ。

試料fの電子アニオン濃度は、光吸収強度から $2 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ と見積もられるが、この濃度は次式のように、C12A7中に包接されているフリー酸素イオンをすべて電子で置き換えた場合の値($2.33 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$)に相当する。

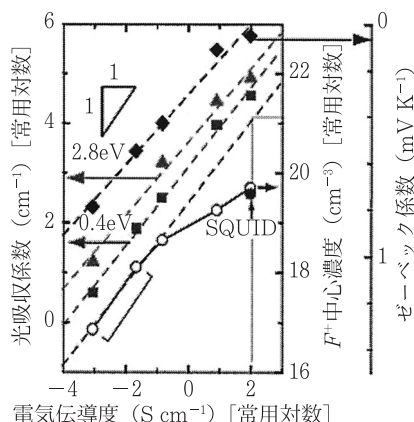
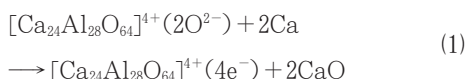


図8 Ca 処理した C12A7 の電気伝導度光誘起吸収帯の強度, ESR で評価した不對電子濃度, 熱起電力の関係



これにより, エレクトライドが生成したことが物性測定からも裏づけられた。図 9, 10 には生成したエレクトライドの構造モデルと上述の生成過程を, それぞれ模式的にまとめる。

イオン性の酸化物結晶から酸素イオンを欠損さ

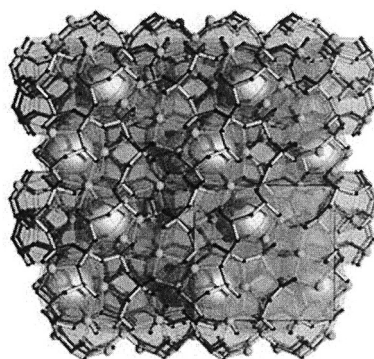


図9 Ca 処理で生成したエレクトライドの構造
球形がケージに包まれた電子を表し, そのケージ占有率は 1/3

せて, そこに高濃度の不對電子をトラップさせることができても, C12A7 のように高い電気伝導度が発現するとは限らない。たとえば, MgO (NaCl 型構造) に Li^+ を高い加速電圧で撃ち込むことで, $\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ の F^+ 中心を生成することができるが, その電気伝導度は 10^{-6}S cm^{-1} 程度にすぎない⁸⁾。これは C12A7 の結晶構造に秘密がある。もう一度 C12A7 の構造を詳細に眺めてみよう。図 11 のようにおのおののケージは 12 個のケージと連結して 3 次元構造を形づくっている。

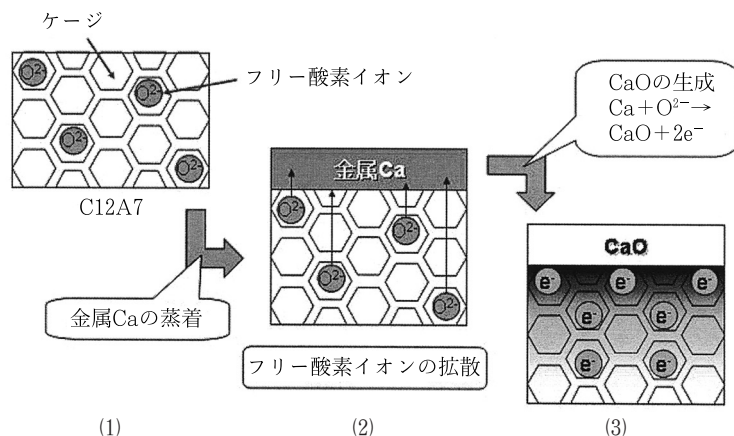


図 10 Ca 処理による C12A7 からエレクトライドへの変化

(1) C12A7 を金属 Ca とともに真空中で加熱すると, C12A7 表面に金属カルシウムが蒸着される。(2) C12A7 は高温で高い酸素イオン伝導性を示すため, 結晶表面に酸素イオンが移動し金属 Ca を酸化していく。(3) 結晶中のすべての酸素イオンが表面で CaO を作り, 内部には電気的中性を保つために電子が残される。

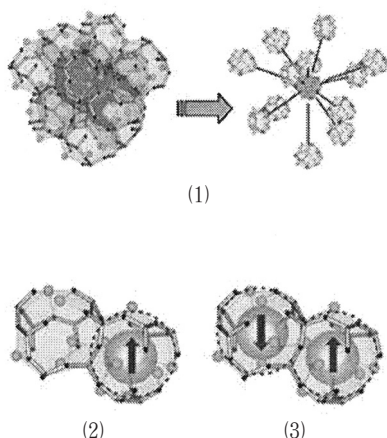


図 11 C12A7 中のケージの充填構造

(1) 1つのケージは12個のケージに取り囲まれている。(2) 電子を包接したケージの隣のケージに電子が存在しない場合、その電子は不対電子となり、ESR や SQUID により検出される。(3) 一方、2つの電子が隣り合う場合、それぞれのスピンは反平行に配列して磁性を打ち消し合い、観測されない。

1つのケージを1つの球とみなすと、最密充填構造になっている。よって、電界下でケージ内の不対電子は1原子層の壁を通り抜け、容易に隣接する空のケージ（正の電荷をもっているため電子をトラップしやすい）に移動できるので、高い導電性が出現するのである。正の電荷をもったケージは、単にサブナノサイズの空隙でなく、電子のアクセプターとして機能する。そして、ケージどうしが密につながっているため、禁制帯の中に新たな伝導帯が形成されているとみなすことができる。通常の酸素空孔のサイズは酸素イオンと同程度と小さく、高濃度に生成させてもC12A7中のケージのように空間的につながって電子が移動できる経路を形成する確率はきわめて低い。これが、典型的絶縁体であるCaOとAl₂O₃から構成されるC12A7が電子導電性を発現させることができる理由であろう。C12A7を水素雰囲気中で熱処理して、ケージ中の酸素イオンをH⁻イオンで置換した試料を紫外光にさらすと絶縁体から電子導電体に変換が生じる^{9~11)}が、この現象も光励起で



という反応が起こり、生じた電子が上述の機構でケージ間を動き回ることと理解できる。

Ca処理が進みケージ中の酸素イオンが電子でかなり置き換わってくると、不対電子の濃度が、光吸収の強度から評価された電子アニオンの濃度から大きく減少する理由も、上記の構造から定量的に説明できる。すなわち、(1)の反応が進行すると、電子をトラップしたケージどうしが隣接する確率が增大する。試料fのようにケージ内の酸素イオンがすべて電子で置換され、電子が1つのケージに1つ以上はトラップされない場合は、電子のケージ占有率は1/3となる。このとき、隣接するケージにトラップされた電子はお互いのスピンを打ち消すように反平行に配列すると仮定すると、ESRで観測されるようなスピンの反平行にカップルしていない不対電子の割合は、電子を包接したケージどうしが隣接しない確率に等しく、その値は $(1-1/3)^{12} \sim 0.01$ となる。すなわち、隣接するケージ内にトラップされた不対電子の間には互いのスピンを反平行にするような反強磁性的な相互作用が働くことが明らかになった。

6. 冷電子放出特性^{12, 13)}

上述のように、無機エレクトライドC12A7:e⁻は、最大100S cm⁻¹に達する高い電子伝導度を示す。この材料は、包接された電子が緩くケージ内に閉じ込められてFermi準位を形成しているという、興味深い電子構造をもつ（図12(a)参照）。このようなことから、電界電子放出源として有望であると考え、その特性を調べた。図12(b)のような測定系を組み、熱電子および冷電子放出特性を測定した。室温で80S cm⁻¹程度の伝導度を示す厚さ0.5mmの単結晶を試料として用い、その表面は粒径が約1μmのダイヤモンドで鏡面まで研磨して状態で測定に供した。

図13(a)は、試料の温度をパラメーターとして1000V以下の低電圧下で測定したI-V特性である。温度が上がるにつれて、放出電流量が急速に増大していることがわかる。一定温度で測定すると、印加電圧の増大に伴い指数関数的に電流が増

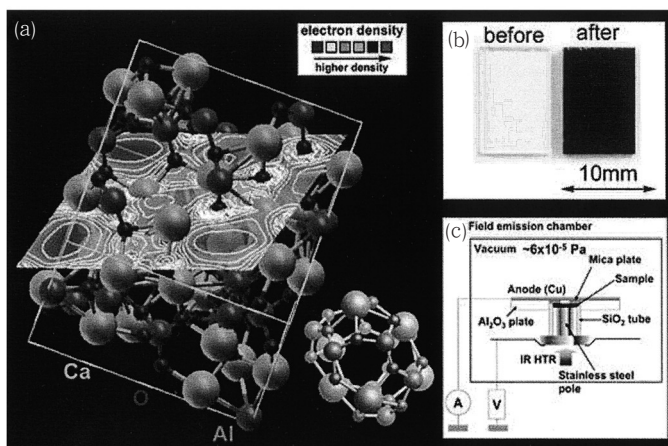


図 12 C12A7 エレクトライドのケージ中の電子密度分布(a)と電子放出測定のためのセットアップ(c)
ギャップは $50\mu\text{m}$ 。 (b)はカルシウム処理の前後の試料の写真

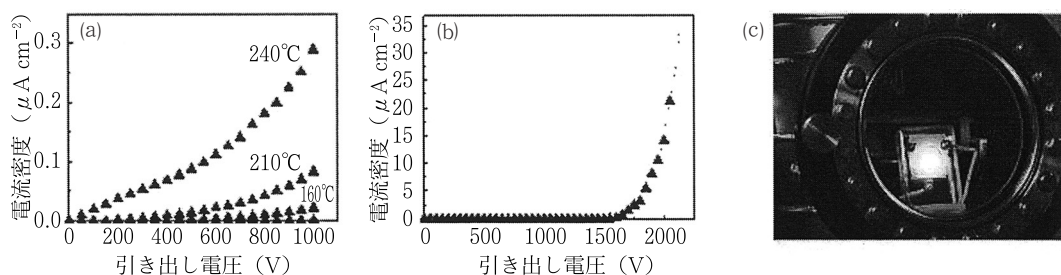


図 13 エレクトライドからの電子放出特性(a)(b)とそれを用いて試作した電界電子放射デバイスが動作している様子(c)
緑色蛍光体 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を、ITO 付けしたガラス上に塗布し、これを対陰極とした。(a)は低電圧下のデータでは試料温度によって顕著な変化がみられるが、高電圧になると温度依存性はほとんど消失する。

大する。さらに電圧を上げて測定する (図 13 (b)) と、 I - V 特性にはほとんど温度依存性は認められなくなった。電流は 1600V 付近から急激に立ち上がり、 2000V 印加時には $22\mu\text{A cm}^{-2}$ の放出電流密度が得られた。これらの結果から、低電圧では熱電子放出、高電圧になると Fowler-Nordheim (F-N) トンネルによる電界電子放出機構による、一般的な電子放出モデルに従うことを確認できた。Richardson-Dushman の熱電子放射、および F-N プロットから求めた仕事関数はいずれも約 0.5eV ときわめて小さく、電子は表面から容易に放出されるという特性をもつことが明らかになった。ちなみに単層カーボンナノチューブの仕事関数は 4V 程度と報告されている。

高密度の電子線が得られることが確認できたので、次に電界放射型ディスプレイ (FED) への応用を念頭に、発光デバイスを試作した。ここでは、収集電極に蛍光体を塗布した構造を作製した。この結果、図 13 (c)にみられるように、普通の蛍光灯照射下でも明確に緑色発光する FED デバイスが動作していることが確認できた。

7. これからの展開

エレクトライドという物質が発表されて、本稿の執筆時点でちょうど 20 年になる。筆者の一人 (細野) が、このエキゾチックな物質の存在を知ったのは Dye 博士が著した Scientific American の解説の和訳が、科学雑誌に載っていたのを目に

した 1986 年である。当時筆者は、ここで記した C12A7 組成のガラスで、紫外線を照射すると速やかに着色し、加熱すると内部から酸素ガスの微小な泡が 10% (体積比) も発生するなどという一連の新しい現象を発見し夢中になっていた¹⁴⁾。「世の中にはいろいろおもしろいものがあるなあ」と、しばらくその解説中のイラストに見入った記憶が残っている。

時は移り、1999 年 10 月から開始した ERATO「細野透明電子活性プロジェクト」で、どうも気になる物質である C12A7 を一つのテーマとして取り上げ、若い研究員と一緒に取り組んできた結果の一つが、室温・空气中で安定なエレクトライドの実現につながった。Dye 博士は、筆者らの論文が掲載された *Science* 誌の同じ号に、エレクトライドの研究の歴史とこの仕事の意義を解説している¹⁵⁾。これまでエキゾチック物質として多くの研究がなされ、興味深い性質が明らかにされてきた。この仕事で応用を図るうえで最大の課題であった室温・空气中で安定なエレクトライドが実現したことで、この分野は大きく飛躍するだろうと結んでいる。電子がナノサイズのケージの中に緩く束縛されているので、本稿で紹介した低仕事関数を利用した冷電子放出源や還元試薬などへの応用が期待される。

材料としての応用展開を図るうえでキーとなるのは、大量合成法の確立である。最近になって、単結晶を出発物質に使わずに、炭酸カルシウムとアルミナの粉を用い還元雰囲気下でメルトを経るという、簡便かつ効率的なエレクトライドの合成法を考案することができた (本特集の 8 章を参照)¹⁶⁾。エレクトライドの応用をめざした展開が、まさにこれから始まろうとしている。ぜひともこの物質の本性に基づくユニークな機能を生かし、応用につなげたいものである。

- 1) J. L. Dye, *Science*, **247**, 663 (1990); *Inorg. Chem.*, **36**, 3817 (1997)
- 2) N. F. Mott, 金属と非金属の物理, 小野, 大槻訳, p273-287, 丸善 (1997) にはこの系の金属-絶縁体転移に関して記されている
- 3) A. S. Ichimura, J. L. Dye, M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 117 (2002)
- 4) 細野秀雄, 固体物理, **38**, 423 (2003)
- 5) M. Lacerda, J. T. S. Irvine, J. P. Glasser, A. R. West, *Nature*, **332**, 525 (1988)
- 6) S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science*, **301**, 626 (2003)
- 7) P. Sushko, A. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 126401 (2003)
- 8) M. Tardio, R. Ramirez, R. Gonzalez, Y. Chen, E. Alves, *Nucl. Instr. Meth.*, **B191**, 191 (2001)
- 9) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **419**, 462 (2002)
- 10) K. Hayashi, Y. Toda, T. Kamiya, M. Hirano, M. Yamanaka, I. Tanaka, T. Yamamoto, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, in press
- 11) P. Sushko, A. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, in press
- 12) Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Adv. Mater.*, **16**, 685 (2004)
- 13) 神谷利夫, 戸田喜丈, 細野秀雄, ファインケミカル, **33** (8), 23 (2004)
- 14) 細野秀雄, 平野正浩, 現代化学, (9), 27 (2000)
- 15) J. L. Dye, *Science*, **301**, 607 (2003)
- 16) S. W. Kim, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Sakai, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1370 (2005)

非平衡プロセスによる C12A7 エレクトライド薄膜の作製

Synthesis of C12A7 Electride Thin Film by Non-equilibrium Process

—宮川 仁*

高温アルゴンイオン打ち込みにより、C12A7 結晶および薄膜中に電子および H^- イオンを包接することができる。ケージ中の自由酸素イオンが、アルゴンイオンにより選択的に弾き出され、電子がケージに残された結果である。また、C12A7 中に含まれる OH^- イオンが H^+ イオンの前駆体として機能し、 H^+ と電子が結合して H^- イオンが形成される。

1. はじめに

非平衡物理プロセスの一つであるイオン注入法¹⁾は、ビームの電流密度と注入時間を制御することで容易に注入量を制御できる特徴がある。また、平衡プロセスに比べ局所濃度を高めやすいという利点があげられる。

したがって、プロトンイオン打ち込みにより、化学平衡プロセス（水素雰囲気下での熱処理）では得られない高濃度の H^- イオンを、C12A7 薄膜へ導入することができる²⁾。さらに希ガスイオン注入では、化学的に不活性なイオンを注入したにもかかわらず、C12A7 結晶構造を壊すことなく包接フリー酸素イオンを選択的に弾き出し、代わりに H^- イオンまたは電子などの化学的活性なイオン種をケージにドーピングすることができる³⁾。

2. C12A7 へのアルゴンイオン注入

イオン注入において、アルゴンなどのように一定以上の質量をもった元素を高濃度に打ち込んだ場合、一般に注入ダメージにより結晶構造のアモルファス化が予期される。実際に室温で C12A7

にアルゴンイオンを高濃度に打ち込むと、結晶はアモルファス状態となってしまふ。

しかし、400℃以上の温度で C12A7 にアルゴンイオン注入を行うと、アモルファス化は生じない。しかも注入直後では、イオン注入前と同様な透明絶縁体である C12A7 薄膜が、紫外線照射により電気伝導性を示すようになった（図 1）。このと

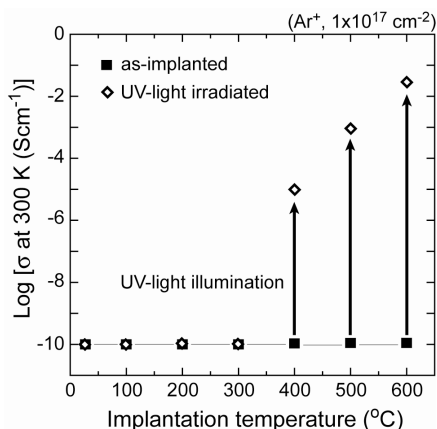


図 1 アルゴンイオンを $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 注入したときの、紫外光照射により誘起される電気伝導度の注入温度依存性

*Masashi Miyakawa 東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター 研究員

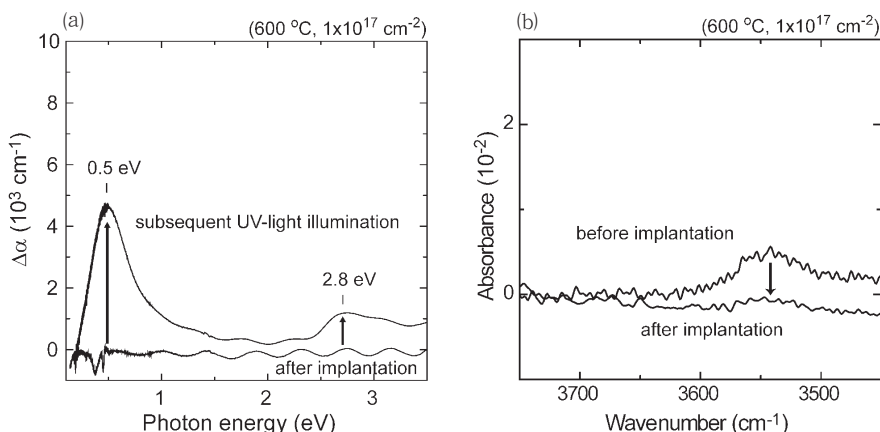


図2 アルゴンイオン注入と紫外光照射による光吸収スペクトル変化(a)と OH⁻ 基による吸収バンドの減少(b)

き同時に、2.8eV にピークを有する光吸収帯が誘起された (図 2(a))。この高温イオン注入した薄膜で認められる光誘起電子伝導性および着色は、H⁻ イオンを包接した C12A7 結晶が示す特異な現象と同様であり、アルゴンイオン注入により H⁻ イオンがケージ内に導入されたと結論できる。

なぜ、不活性なアルゴンイオン打ち込みにより、水素アニオンが生成するのであろうか？ もともと薄膜中には $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度の OH⁻ イオンが包接されていた。イオン注入後、この OH⁻ イオンによる吸収がほとんどみえなくなっていることから (図 2(b)), OH⁻ イオンが、打ち込まれたアルゴンイオンにより H⁻ イオンに変化したと考えられる。すなわち、C12A7 薄膜生成時に含まれていた OH⁻ 基が、H⁻ イオンの前駆体になっていたわけである。包接される H⁻ イオンの量は、紫外光照射により誘起される電気伝導度の大きさ (図 1) から、アルゴン濃度が一定の場合、注入温度が高いほど多いことがわかる。つまり、ケージ内へ H⁻ イオンを導入するには、高温でイオン注入することが効果的である。

次に、注入量を変化させた場合における注入後の電気伝導度を図 3 に示した。化学的に不活性なアルゴンを注入したにもかかわらず、 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 以上のアルゴンイオンを注入した場合、紫外光照射なしの状態で、注入前の $\sim 10^{-10} \text{S cm}^{-1}$ から注

入後の $\sim 1 \text{S cm}^{-1}$ まで約 10 桁も電気伝導度が増大していることがわかった。同時に、光吸収スペクトルで F^{+} -like センターによる吸収が出現することから、高濃度にアルゴンイオンを注入した場合、電子が直接ケージに導入されることがわかった。特記すべきことは、 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ と高濃度のアルゴンを注入しても C12A7 結晶構造が維持されていることである。すなわち、C12A7 の結晶格子構造は、イオン打ち込みダメージを吸収する柔構造をもっていると考えられる。また、注入後における薄膜中のアルゴン濃度は $\sim 4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以下であり、この量は打ち込んだアルゴンイオン

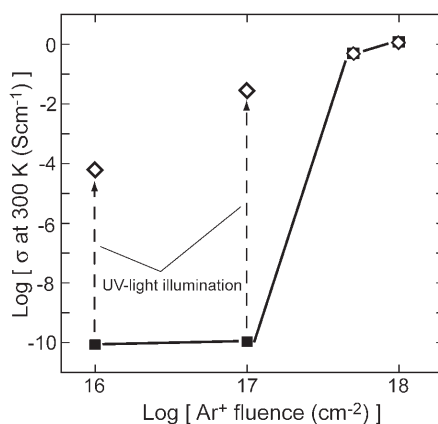


図3 アルゴンイオン注入による C12A7 薄膜の電気伝導度と注入量の関係

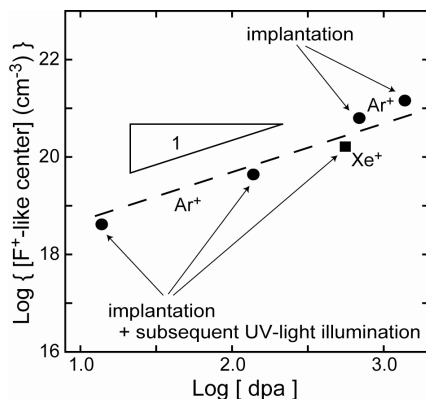


図4 イオン注入により生成したC12A7薄膜中の電子濃度とdpaの関係

量の0.4%以下である。つまり、打ち込まれたアルゴンはケージ内のフリー酸素イオンを弾き出し、その後、アルゴンイオン自身も薄膜から抜け出し、注入後にアルゴンは薄膜中にほとんど存在していないことになる。そして空になったケージ中に電子が導入され、電気的中性条件が満たされていると解釈できる。

このことを定量的に示した実験結果が図4である。ここで、イオン注入による弾き出しの程度を測る量としてdpaを用いた。その定義は(1)式で示される⁴⁾。

$$\text{dpa} \equiv \frac{\Phi \cdot S_n}{2T_d} \quad (1)$$

Φ : 全イオン照射量, S_n : 核的阻止断面積,

T_d : ノックオンしきい値エネルギー

1 dpa は注入層内のすべての原子がそれぞれ1回ずつ格子サイトから弾き出されることに相当する。したがって、dpaの値が大きいほど弾き出しの効果が大きいことになる。

図4の結果から、2つのことが読み取れる。一つは、包接電子が直接生成する場合とH⁻イオンの生成を介した場合においても、最終的に生成される包接電子濃度は同一直線上に乗っていることである。この結果から、H⁻イオン生成と電子の直接生成のどちらの場合においても同一の反応機

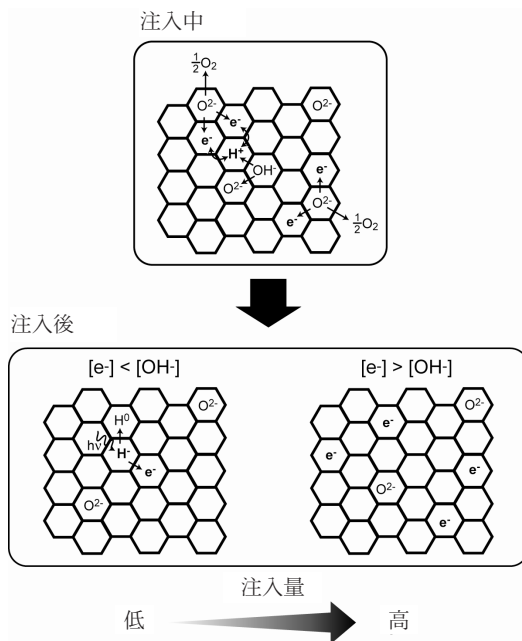


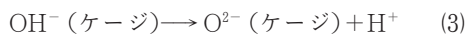
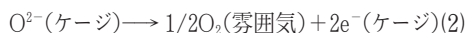
図5 アルゴンイオン注入によるH⁻イオンと電子の生成モデル

ヘックスはC12A7中のケージを表している

構が作用している、と考えられる。また、その直線の傾きから生成される包接電子濃度がdpaに比例していることがわかる。つまり、主にフリー酸素イオンの弾き出しにより電子がケージに導入されていることが示唆される。一般的に、イオン注入の照射効果において、同時に電子励起効果があることも知られているが、この効果により包接電子が生成しないことも実験的に確認している。

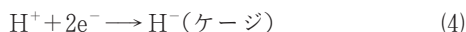
3. H⁻イオンおよび電子生成のメカニズム

以上の実験結果をもとに、アルゴン注入によるH⁻イオンと電子の模式的な生成機構を図5に示した。アルゴンイオン注入による照射効果により、注入層内のフリー酸素イオンの弾き出しやOH⁻基ボンドの切断が生じる。



また、生成したH⁺は、電子と反応してH⁻イ

オンとなる。すなわち、



アルゴンイオン注入量が低いときは、生成される電子の数がもともと薄膜中に存在するプロトンの数より少ないためすべてプロトンに捕獲され、最終的に H^- イオンのみが形成される。

しかし、注入量が増加し、反応式(2)で生成される電子濃度が反応式(3)で生成されるプロトン濃度を超えると、もはや反応式(4)は起こらなくなり、反応式(2)で生成した電子はケージにそのまま包接される。また、ケージ中の H^- イオンは 550°C 以上で反応して H_2 分子となり、C12A7 中から放出されることから⁵⁾、長時間の注入中では、ケージ内には電子のみが残されるようになる。

このように、高質量の不活性イオン注入でも、結晶構造を壊さずにフリー酸素イオンのみが最終的にケージから弾き出され、代わって H^- イオンおよび電子がケージに包接される。すなわち、光誘起電子伝導性薄膜とエレクトライド薄膜を形成する新規イオン打ち込みプロセスが実現できた。

4. おわりに

非平衡プロセスであるイオン注入法がケージ中へイオンを導入させるのに有効なプロセスの一つ

であることを示してきた。特に、アルゴンイオン注入による結果（結晶構造を壊すことなく、あたかもフリー酸素イオンを H^- イオン・電子で置き換える）は、これまでケージ中への導入が困難であった重金属イオンを導入するための有効なプロセス手段になると考えられ、C12A7 材料のさらなる展開が期待できるだろう。

文 献

- 1) J. S. Williams, J. M. Poate, "Ion Implantation and Beam Process", Academic, New York (1984); P. D. Townsend, P. J. Chandler, L. Zhang, "Optical Effects of Ion Implantation", Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- 2) M. Miyakawa, K. Hayashi, M. Hirano, Y. Toda, T. Kamiya, H. Hosono, *Adv. Mater.*, **15**, 1100 (2003)
- 3) M. Miyakawa, Y. Toda, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, N. Matsunami, H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, **97**, 023510-1
- 4) P. Jung, *Radiat. Eff.*, **35**, 155 (1978)
- 5) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **419**, 462 (2002)

C12A7 エレクトライドの大量合成法

Synthesis Method of Mass Product for C12A7 Electride

金 聖雄*

C12A7 粉末をカーボンるつぼ中で融解-固化させる、あるいは還元ガラスを真空中で結晶化させるプロセスで、C12A7 エレクトライドを直接的に合成できた。簡単で、大量生産に適した本合成法は、C12A7 エレクトライドの応用展開を大きく促進するものと期待される。

1. はじめに

C12A7 中のケージに包接された「自由酸素イオン」を電子で置換することにより、室温・空气中で安定なエレクトライド¹⁾が初めて実現し、その基礎的物性が明らかになりつつある。さらに、エレクトライドは、半局在した電子の特徴を生かした冷電子放出源など新しい用途を切り開く大きなポテンシャルを有していることが示された^{2~4)}。しかし、単結晶 C12A7 を金属カルシウム蒸気中で長時間熱処理する作製プロセス⁵⁾は、エレクトライドの大量合成には必ずしも適していない。C12A7 エレクトライドの実用化を大きく進展させるためには、より簡単で、かつ大量生産に適した合成プロセスの開拓が必要とされる。

化学当量組成の融液を用い、雰囲気を適切に選べば、融液固化により比較的容易に C12A7 单相を合成することができる。さらに、ひとたび C12A7 が合成されれば、その結晶格子は化学的にも物理的にも安定であり、結晶格子を破壊することなく、ケージ中に包接されたアニオンを選択的に電子で置換し、エレクトライドを作製するこ

とができた。しかし、より簡単で大量生産に適した合成法としては、融液状態から直接的にエレクトライドが合成できるプロセスであることが望ましい。こうした合成法を開拓することは、一見、不可能のように思える。それは、これまで C12A7 相は、限られた雰囲気でのみしか合成することができず、合成可能な雰囲気はエレクトライドの合成には適していないと考えられるからである。

C12A7 結晶格子は、ナノサイズのケージで構成されており、しかも結晶格子はプラスに帯電している。したがって、ケージを形成するために、また電気中性を保つためにも、C12A7 結晶相生成時には、ケージ中にトラップされるアニオンが存在する必要がある。言い換えれば、テンプレートの役割を果たすアニオンが、融液中あるいは雰囲気中に存在することが、C12A7 相を得るために不可欠な条件である。一般的に、ナノポーラス化合物の合成には、こうしたテンプレートの役割を果たすイオン種あるいは分子イオン種が必要で、ゼオライトではこうした化学種は、SDA (Structure Directional Agent) と呼ばれている。化学

*Sung Wng Kim 東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター

当量組成の C12A7 合成時には、自由酸素イオンがこの役割を果たしている。また、 OH^- イオン基、ハロゲンイオンもテンプレートの役割を果たすことができると考えられている⁹⁻¹²⁾。実際に、C12A7 を合成する際の融液あるいは雰囲気中には、これらのイオンあるいは前駆体となる分子（酸素分子、水蒸気、ハロゲン分子）が含まれている。逆に、乾燥した不活性ガス雰囲気にはこうした分子が含まれていないために、たとえ化学当量組成融液から出発しても C12A7 相を作製することはできず、C3A 相と CA 相に分解してしまう。

一方、C12A7 エレクトライドは、C12A7 中の自由酸素イオンを電子で置換して得られるのであるから、融液は化学当量組成に比べて酸素不足で、かつ雰囲気は還元性であることが、エレクトライドの直接的合成のためには不可欠の条件となる。しかしこれまで酸素不足融液組成、還元雰囲気で、C12A7 相が合成された例は知られていない。こ

うした考察から、融液からの直接的 C12A7 エレクトライドの合成には、2つの可能性が考えられる。第1の可能性は、電子そのものがテンプレートとして機能することである。第2は、還元状態で機能する新しいテンプレートアニオンが存在することである。しかも、そのテンプレートは高温でのみ安定で、還元雰囲気下では自発的に結晶格子から放出され、電子と置換することが必要である。

こうした可能性を求めて合成条件を精力的に探索した結果、カーボンるつぼ中で C12A7 を融液から固化した場合、電気伝導性 C12A7 が直接合成できることを見いだした⁶⁾。得られた C12A7 の電気抵抗値は 10S cm^{-1} に達し、大量の電子を含んでおり、実効的にエレクトライドとみなすことができる。ラマン散乱の測定などから、合成の際に融液中に溶解した C_2^{2-} イオンが、テンプレートとして機能していると考えられる。

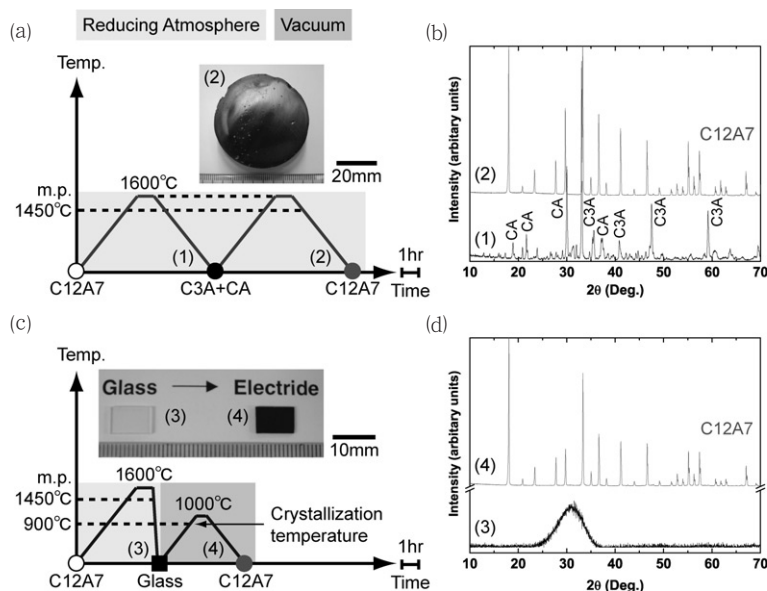


図1 還元雰囲気下での融解-凝固プロセスおよび還元ガラスの結晶化による C12A7 エレクトライドの作製方法

還元雰囲気はカーボン製のふたをしたカーボンるつぼ中で得られた。(a) C12A7 エレクトライドの融解-凝固による作製方法、写真は大きさ $\phi 50\text{mm} \times 10\text{mm}$ の凝固物（伝導性 C12A7）を示す。(b) 1 回目の融解-凝固で得られた C3A+CA および再融解-凝固で得られた C12A7 単相の X 線回折パターン。(c) 還元ガラスの結晶化による伝導性 C12A7 の作製方法。写真は透明な還元ガラスを真空中で結晶化すると濃い緑色に着色することを示す。(d) 還元ガラスと C12A7 単相の X 線回折パターン。

2. 融液状態からの電気伝導性 C12A7 の直接的合成

2.1 融解-凝固による伝導性 C12A7 の合成

炭酸カルシウムと Al_2O_3 の固相反応 (1350°C , 12hr, 空気中) によって得られた C12A7 粉末を出発原料として用いた。C12A7 粉末を、大気中に設置したカーボン製のふたをしたカーボンるつぼの中に入れ、 1600°C で融解し、1 時間保持したのち、ゆっくり冷却・固化させた (図 1 (a))。融解時のカーボンるつぼ中酸素分圧は 10^{-16}atm 程度であり、強い還元性雰囲気である。図 1 (b) の X 線回折パターンから、得られた凝固物は、C3A + CA の混合相であることがわかる。図 1 (a) に示す温度プロファイルで、C3A + CA 混合化合物をカーボンるつぼ中で再び融解-凝固する。すると、予想とは違い、単相の C12A7 が得られた。しかも、

固化した C12A7 は、図 1 (a) の写真が示すように濃い緑色に着色し、電気伝導性を示した。すなわち、カーボンるつぼ中で 2 度の融解-凝固を繰り返すことにより、伝導性 C12A7 が得られたことになる。

2.2 ガラスの結晶化による伝導性 C12A7 の合成

カーボンるつぼ中で C12A7 粉末を融解し、急冷すると透明なガラスが得られる。還元雰囲気で作製されたこのガラスは還元ガラスと名づけられ、紫外線を照射すると速やかに着色し、加熱すると着色が消える「フォトリソミック現象」を示すことが細野らにより報告されている⁷⁾。示差熱分析から還元ガラスの結晶化温度は 900°C であることがわかった。図 1 (c) に示す温度プロファイルで、還元ガラスを真空中で加熱・結晶化させると濃い緑色に着色し、電気伝導性を示すようになる。すなわち、還元ガラスを真空中で加熱し結晶化させるプロセス (結晶化ガラス⁸⁾) でも、伝導性 C12A7 を作製できることが示された。

2.3 融液から直接的に合成した 伝導性 C12A7 の評価

還元雰囲気での融解-凝固および還元ガラスの結晶化プロセスにより作製した伝導性 C12A7 の吸収スペクトル (図 2 (a)) には、 0.4eV および 2.8eV にピークをもつ吸収バンドがみられる。この 2 つのバンドは、C12A7 エレクトライドでみられるものと同様の特徴をもっている。また、図 2 (b) に示すように、融解-凝固プロセスで作製した C12A7 の ESR スペクトルには、 $g=1.994$ の強いシグナルがみられる。この ESR シグナルも、C12A7 エレクトライドでみられるシグナルと同様の特徴をもつ。これらの実験事実から、得られた C12A7 には、ケージに束縛された大量の電子が含まれていると結論できる。

図 3 (a) に、得られた C12A7 の電気伝導度の温度依存性を示す。室温付近 (約 300K) の電気伝導度は 10 S cm^{-1} に達し、その値は温度の低下とともに減少する。すなわち、半導体的な温度依

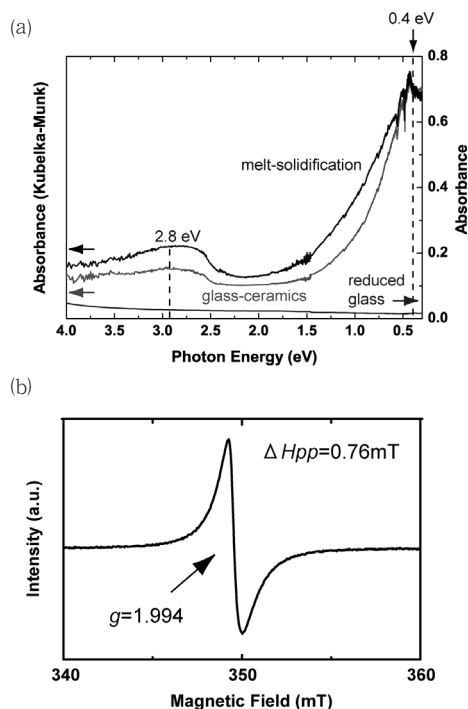


図 2 (a)融解-凝固プロセスおよび還元ガラスの結晶化で作製した伝導性 C12A7 の光吸収スペクトル、(b)融解-凝固プロセスで作製した伝導性 C12A7 の電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル

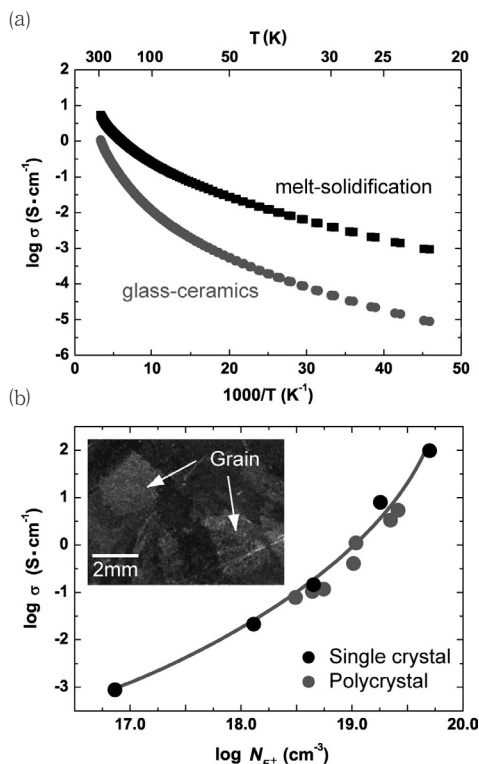


図3 (a)融解-凝固プロセスおよび還元ガラスの結晶化で作製した伝導性C12A7の電気伝導度の温度依存性, (b)融解-凝固プロセスおよび還元ガラスの結晶化で作製した伝導性C12A7の電子濃度と電気伝導度の関係

(b)では比較のため, 単結晶エレクトライドのデータも示してある。挿入写真はHClでエッチングした多結晶伝導性C12A7の破断面。

存性を示している。また, 熱起電力の符号がマイナスであることから, 電気伝導の担い手は電子であることがわかった。

図3(b)は, ESRから求めた電子濃度と電気伝導度の関係を示したものである。図中には, 比較のためにカルシウム蒸気熱処理により得られたC12A7単結晶エレクトライドのデータも示している。両試料のデータは, 同じカーブ上に存在している。この図から, 融解-凝固プロセスで得られた多結晶C12A7の最大電子濃度は $3 \times 10^{19} cm^{-3}$ 程度であり, また, 多結晶C12A7中の電子の移動度は, 結晶エレクトライドのものと同じ大きさをもつことがわかる。破断面の光学顕微鏡像(図

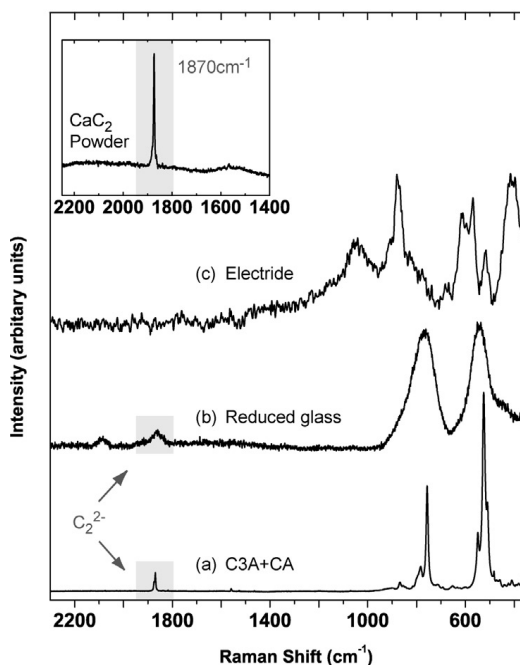


図4 C12A7関連化合物のラマンスペクトル

(a) 1回目の融解-凝固で得られたC3A+CA混合相, (b)透明還元ガラス, (c) 2回目の融解-凝固で得られた伝導性C12A7のラマンスペクトル。挿入図は, CaC_2 のラマンスペクトル。1870 cm^{-1} 付近の C_2^{2-} によるラマンバンドがC3A+CA混合化合物と還元ガラスではみられるが, 伝導性C12A7ではみられない。

3(b)) からわかるように, 多結晶C12A7は大きな結晶粒子から構成されており, さらに粒子間も密に接合している。こうした構造が, 結晶に匹敵する大きな電子移動度をもたらしingと考えられる。

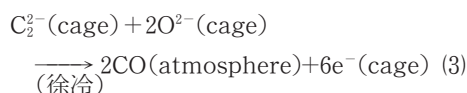
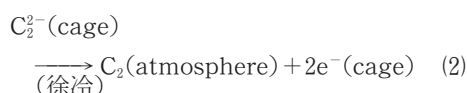
以上の評価結果から, 融解-凝固プロセスおよび還元ガラスの結晶化プロセスにより得られた伝導性C12A7は, 実効的にエレクトライドとみなしてよいことがわかる。実際にも, この多結晶C12A7エレクトライドから, 高効率の冷電子放出を観測することができる。

3. 融液からのC12A7エレクトライド合成のメカニズム

第1節で述べたように, C12A7融液状態から直接的にエレクトライドが合成できたことは, 還

元雰囲気でテンプレートとして機能する何らかのアニオンが存在し、さらにこのアニオンは高温の合成時のみで安定で、室温のエレクトライド中にはもはや存在しないことが示唆される。こうしたテンプレートアニオンを同定するために、第1回目の融解-凝固過程で得られた C3A + CA 混合相(a), 還元ガラス(b)および多結晶エレクトライド(c)のラマンスペクトルを測定した (図4)。

図4からわかるように、 1870cm^{-1} 付近のラマンバンドは(a)および(b)のスペクトルに共通してみられ、(c)のスペクトルにはみられない。このバンドのラマンシフトは、 CaC_2 で同定されている C_2^{2-} イオンのラマンシフトとよく一致している。また、 C_2^{2-} イオンのイオン半径は $1.2\text{\AA}$ で、酸素イオン ($1.4\text{\AA}$) にはほぼ等しく、テンプレートとして機能可能な大きさである。また、カーボンつぼを使ったときにのみ多結晶エレクトライドが合成できたことも考え合わせると、 C_2^{2-} イオンがテンプレートとして機能している可能性が大きい。 C_2^{2-} イオンがテンプレートとして機能すると仮定すると、融液からのエレクトライド合成プロセスは(1), (2) または(3)式のように表される。



電子がテンプレートとして機能するエレクトライド合成プロセスを実現することはできなかったが、新たに C_2^{2-} イオンがテンプレート機能をもつことを見いだした。このアニオンを含む融液を用いれば、還元雰囲気でも、C12A7 相を合成することができる。さらに、 C_2^{2-} イオンは、徐冷中に C12A7 中のケージから自発的に還元雰囲気中に放出され、ケージ中に電子を残留させる。この結果、あたかも電子がテンプレートとして機能する

ような、融液からの直接的 C12A7 エレクトライド合成プロセスを実現できた。

4. おわりに

CaO と Al_2O_3 のみから構成されている C12A7 を還元雰囲気下で融解-凝固する、または還元ガラスを結晶化するプロセスで、C12A7 エレクトライドの直接的合成に初めて成功した。室温・空气中での安定なエレクトライドの実現、簡単でかつ大量合成可能なプロセスの実現、この大きな2つのブレイクスルーにより、C12A7 エレクトライドの基礎的物性研究および実用化に向けての応用研究は、今後ますます加速されるものと期待される。特に、ここで紹介した新規なエレクトライド合成法は、還元試薬などエレクトライドを大量に必要とする応用分野への発展に、大きく寄与するものと考えられる。

文 献

- 1) A. Ellaboudy *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6490 (1983)
- 2) Y. Toda *et al.*, *Adv. Mater.*, **16**, 685 (2004)
- 3) R. Huang *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 133 (1990)
- 4) V. Petkov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 75502 (2002)
- 5) S. Matsuishi *et al.*, *Science*, **301**, 626 (2003)
- 6) S. W. Kim *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1370 (2005)
- 7) H. Hosono *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **67**, 2840 (1990)
- 8) A. Rosenflanz *et al.*, *Nature*, **430**, 761 (2004)
- 9) B. J. Hallsteadt, *Am. Ceram. Soc.*, **73**, 15 (1990)
- 10) K. Hayashi *et al.*, *Nature*, **419**, 462 (2002)
- 11) J. A. Imlach *et al.*, *Cement Conc. Res.*, **1**, 57 (1971)
- 12) J. Jeevaratnam *et al.*, *Am. Ceram. Soc.*, **47**, 105 (1964)