



Title	分子性結晶（ α -硫黄）の光誘起電導に関する研究
Author(s)	溝渕, 裕三
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30816
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・（本籍）	^{みぞ} 溝	^{ふち} 渕	^{ゆう} 裕	^{ぞう} 三
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2	7	1
学位授与の日付	昭和	48	年	2
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	分子性結晶 (α -硫黄) の光誘起電導に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 犬石 嘉雄			
	(副査) 教授 山中千代衛	教授 川辺 和夫	教授 三川 礼	
	教授 山田 朝治	教授 三石 明善	教授 中井 順吉	

論文内容の要旨

本論文は分子性結晶である α -硫黄の光誘起電導ならびに、その工学的応用に関する研究についてまとめたもので、本文は7章からなっている。

第1章は序論で、分子性結晶の光誘起電導に関する研究の沿革と現状について触れ、その問題点を解明することの重要性を述べ、本研究の目的、意義を明らかにしている。すなわち、分子性結晶の光誘起電導による電子的過程の研究が、理論、実験両面にわたり系統的でなく、その本質的な性質が把握されていない点を指摘し、無機の分子性結晶である α -硫黄における本研究の必要性を明らかにしている。

第2章では電子と正孔の生成量子効率の等しい、3.6~6.2 eVの励起光による α -硫黄のキャリア生成機構を検討している。表面トラップ、電子-正孔再結合あるいは空間電荷などの影響を無視する条件の下でキャリア生成の量子効率を測定し、5.1~6.2 eVの領域で電子、正孔ともに 2×10^{-2} であり、液体状態においても、5.4 eV以上では、ほぼ等しい値になることを見出している。さらにキャリア生成における熱活性化エネルギー(ϵ)は4.0 eV以上では0.02eVで、励起光エネルギー($h\nu$)に依存せず一定であり、4.0 eV以下では $\epsilon = 4.0 - h\nu$ に従って増加することを示している。また結晶および溶液中の吸収特性の結果から、 α -硫黄におけるキャリア生成機構はバンド間遷移であるというよりは、光励起により電子は分子準位に励起され励起子を形成し、分子準位と結晶準位との相互作用による自動イオン化過程によりキャリアを生成することを結論している。

第3章では電子と正孔の生成効率の異なる2.2~3.6 eVの励起光による α -硫黄のキャリア生成機構を検討している。非研磨表面と研磨表面を有する試料の光強度依存性が異なることを示している。すなわち非研磨表面を有する試料の電子の生成数は正孔より大きく、光強度の1乗に依存する。非研磨表面の正孔および研磨表面の電子は1乗から2乗の依存性を示す。また研磨表面の正孔は常に2乗

に依存することを見出している。さらに本励起光によるキャリア生成の温度依存性について検討し、本領域では結晶表面状態に依存する外来型一量子過程、および表面状態に依存しない本質的二量子過程によりキャリアが生成されることを結論している。

第4章ではセレンを添加した α -硫黄のキャリア輸送および生成機構について検討し、正孔の移動度は大きく変化することを見出している。セレン添加により、正孔の輸送現象は速い成分と遅い成分に別れ速い成分は α -硫黄における移動度とほぼ等しいが、遅い移動度はセレン添加とともに減少し、室温において $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ になり、移動度の熱活性化エネルギーは $(0.6 \pm 0.1) \text{ eV}$ になることを見出している。生成された正孔に対する速い成分の比はセレン添加とともに、 $1 \sim 10^{-4}$ に減少するが、生成キャリア数は一定で、キャリア生成熱活性化エネルギーは 0.03 eV で、セレンを含まない α -硫黄の場合とほぼ等しいことを見出している。そしてセレンの添加はキャリア生成には影響なく、キャリア輸送に関して価電子帯の上 $(0.6 \pm 0.1) \text{ eV}$ の位置に正孔の捕獲中心が存在し、この状態を経由する多重捕獲過程によることを結論している。

第5章ではエレクトロンマルチプライアを用いた外部光電効果の新しい測定法についてふれ、従来より測定感度が飛躍的に向上しう点、および電子の補給の困難な α -硫黄等の絶縁性物質の測定に効果的であることを述べている。本方法により測定した α -硫黄の外部光電効果の結果を前節までに得られた内部光電効果の結果と対応させて、キャリア生成機構との関連において考察している。外部光電効果の限界エネルギー準位は少くとも価電子帯より 6 eV 以上であることを推論している。

第6章では第2章から第5章までの成果をもとにして、工学的応用の可能性について述べている。まず、 α -硫黄は $2 \sim 100 \mu\text{m}$ の広い範囲にわたって透過特性に優れ、赤外および遠赤外用透過材料としての有用性を述べている。 α -硫黄は紫外光領域で光電導感度が大きい点を利用して視覚に感じない条件での複写装置への応用さらに $1.8 \sim 2.4 \text{ eV}$ 附近で観測された本質的二量子過程を利用し、ルビレーザ光源の使用により、従来とは異なる高感度電子写真法の可能性について述べている。

第7章では本研究における各章の成果を総括したものである。

論文の審査結果の要旨

分子性結晶中のキャリア発生と輸送機構を明らかにすることは物性工学の見地からはもちろん有機半導体やバイオニクスへの応用の上からも重要である。本論文は分子性単結晶の代表として α -硫黄をとりあげパルス光電導を光波長、光強度、温度、印加電界、不純物等の条件を変えることによって詳細に追究しキャリア発生と輸送機構を明らかにしようとしたもので多くの新知見を含んでいる。その2、3をあげると

- (i) 光子エネルギー $3.5 \sim 6.2 \text{ eV}$ の領域では光キャリア生成の過度依存性をあたえる活性化エネルギーは光子エネルギーと共に減少し、約 4 eV で零に近づくことを見出した。これ等からこの波長領域でのキャリア生成は一光子過程とフォノンの相互作用で硫黄分子に局在した励起子ができ、次に自動イオン化過程で伝導帯の自由電子になることを提案した。

- (ii) 光子エネルギー2.2~3.6 eVの領域ではキャリア生成過程は表面準位から一光子過程で伝導帯へ上るものと内部で二光子過程でキャリアを生ずるものと二種類があることを見出し、前者が表面処理の影響を受けることを明らかにした。
- (iii) 各過程に対する光パルス電導電流波形からキャリアのドリフト移動度、ライフタイム、量子効率等を求めている。
- (iv) セレンを添加した硫黄単結晶では電子移動度はあまり影響されないが正孔移動度は電界と共に上昇することを見出した。これ等からセレンは正孔に対し深いトラップ準位を作ることを見出した。

以上のように本論文は半導体物性工学上重要な貢献をあたえるものであり博士論文として価値あるものと認める。