OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	酸化物半導体表面におけるガス吸着現象に関する研究
Author(s)	溝川, 悠介
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31480
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、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

【10】

氏名・(本籍)	溝川悠介（みぞかわゆうすけ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第3503号
学位授与の日付	昭和51年1月29日
学位授与の要件	工学研究科電子工学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**酸化物半導体表面におけるガス吸着現象に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 中村勝吾 (副査) 教授 三川礼　教授 塙輝雄 教授 中井順吉

論文内容の要旨

本論文は筆者が大阪大学大学院工学研究科（電子工学専攻）博士課程在学中に行なったガス吸着に基ずく酸化物半導体表面の電子状態の変化に関する研究をまとめたものであり，論文は6章よりなっている。

第1章では，半導体表面のガス吸着現象に関する研究の歴史と現状について述べ，本論文がこの分野において占める位置を明らかにしている。又，本研究の主要な測定手段である電子スピン共鳴法(ESR)がこの分野の研究にいかに適用されてきたかを概観し，最後に本研究の目的を明らかにしている。

第2章では，試料として用いたSnO_2およびZnOの性質について述べた。試料の比表面積測定は吸着現象の定量的な取り扱いに必要であるとともに吸着媒の物性評価にも必要である。BET法とX線測定で得られた試料の比表面積は～$10m^2/g$であった。又，本章で試料の不純物分析の結果も示している。

第3章では，真空中での試料の電圧一電流特性と電導度の温度依存性から焼結された微小粉末の伝導機構について考察した。又，酸素と水素の吸着が電導度に及ぼす影響を明らかにしている。

第4章では，SnO_2およびZnOの電気伝導に密接な関係を持つESR中心について述べた。g～1.90及びg～1.96に現われるそれらのシグナル中心は，強度の熱処理依存性，温度依存性，吸着ガスによる変化などからいずれもドナー電子であると結論している。

第5章では，SnO_2及びZnO上の酸素，水素，一酸化炭素，一酸化窒素，及び二酸化窒素の吸着現象について述べた。吸着種及び吸着媒のESR中心の変化，電子計算機によるシミュレーション，電導度変化などから，酸素O^{2-}，O^-，O_2^-あるいは中性のO_2として吸着することが分った。それらの量的関係を吸着媒のフェルミレベルとの間の関係から考察している。又，各吸着種の脱離の活性化エネルギ

ーも明らかにしている。水素や一酸化炭素は SnO_2 や ZnO 上に電子供与的に吸着し吸着媒の ESR 強度を増加させた。これらの結果と電導度測定の結果から水素の吸着脱離機構を明らかにするとともに酸化物半導体の還元性ガス検出素子としての応用についても論じている。窒素酸化物の吸着状態についてもESRスペクトルから考察している。

第6章は，第2章から第5章までの研究成果を総括して本研究の結論を述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，還元性ガス検出素子材料として注目されている SnO_2 および酸化物半導体として代表的な ZnO についてガス吸着による電気伝導度の変化および電子スピン共鳴法（ESR）による信号の変化からその吸着状態および吸着機構を明らかにしている。

まず，超高真空中で熱処理した SnO_2 に $g=1.90$ の ESR 信号が出現することを発見した。すでに報告されている ZnO の $g=1.96$ の ESR 信号と共に，これらの信号は n 型の酸化物半導体におけるドーナー準位に捕えられている電子に基づくことを熱処理温度およびガス吸着による ESR 信号の変化および電気伝導度の変化から決定した。

従来，半導体表面に吸着した酸素ガスの吸着状態には O_2^- のみが認められていたが，吸着時の温度範囲によっては O^-, O^-, O_2^- 等が混在することをESR信号の実験値の変化，および電子計算機シミュレーションの結果から確認した。又，H_2，NO，および NO_2 ガスについてもその吸着状態および吸着サイトを明らかにし，SnO_2 のガス吸着による電気伝導度の変化の機構を考察している。

これらの結果は，酸化物半導体を利用した還元性ガス検出素子のガス吸着機構を明らかにするのみならず，電子素子材料として重要な一般の化合物半導体の表面安定化技術に応用する上でも新しい重要な知見を与えるもので，電子工学に貢献するところが大である。よって本論文は博士論文として価値があるものと認める。