

Title	Mn添加カルコゲナイドガラス半導体における不純物効果と構造変化に関する研究
Author(s)	久米田, 稔
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31839
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	久米田 稔
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4102 号
学位授与の日付	昭和 52 年 12 月 8 日
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	Mn 添加カルコゲナイドガラス半導体における不純物効果と構造変化に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 浜川 圭弘 (副査) 教授 難波 進 教授 藤田 英一 教授 牧本 利夫 教授 藤澤 和男 教授 末田 正

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、著者が金沢大学工学部において行ってきた、 Mn の ESR によるカルコゲナイドガラス半導体の不純物効果および構造変化の研究の成果をまとめたものである。その内容は、5 章と謝辞とによって構成されており、以下に各章の概略を述べる。

第 1 章では、カルコゲナイドガラス半導体に関する研究の沿革を簡単に述べ、特に、不純物効果の問題と非晶質構造特有の構造変化の問題が、非晶質半導体の研究分野で、本質的に重要な意義を持つことを明確にしている。さらに、この 2 つの問題に対して Mn をプローブとした ESR 測定により、微視的な見地から情報を得るといふ本研究の特徴と意義を明らかにしている。

第 2 章では、 Mn を添加したカルコゲナイドガラス半導体において観測される ESR シグナルについて詳細に検討している。先ず、非晶質特有の $g=4.3$ の ESR シグナルについて、その原因を理論的に解析し、 g 値、遷移確率、超微細構造による分離を、摂動計算により求めている。次いで、急冷法でつくられた、 Mn を添加した $Te-As-Ge$ 、 $Te-As-Si$ 、および As_2Se_3 系の試料での ESR シグナルの特徴を述べ、シグナルの温度変化、組成依存性、酸素による影響、アニールによる変化などを詳細に調べている。さらに、ヘリウム温度における ESR 測定から微細構造定数の大きさを求め、摂動計算の仮定が良いことを示している。これらの結果に基づいて、観測される ESR シグナルが、非晶質構造中にどのような形で入りこんだ Mn によるものであるかを明らかにしている。

第 3 章では、第 2 章で明らかになった ESR 測定による知識をもとに、電氣的測定、光学的測定を加えて、総合的に、カルコゲナイドガラス半導体中での Mn のふるまいを明らかにしている。先ず、 Mn の添加に対して非晶質構造の安定な $Te_{48}As_{30}Ge_{10}Si_{12}$ の組成、ならびに、簡単な構造のものとし

て As_2Se_3 の組成を選び、 Mn の添加量を変えた試料を急冷法で作製し、直流電気伝導度の温度依存性を測定することにより活性化エネルギー E_a を求め、光学吸収端付近の吸収係数を測定することにより光学ギャップ E_g を求めた結果を示している。 $\text{Te}_{4.8}\text{As}_{3.0}\text{Ge}_{1.0}\text{Si}_{1.2}$ に対しては、 Mn の添加量を増加するに従って、 E_g は変化しないが、 E_a は減少するのに対して、 As_2Se_3 では、 Mn 添加によって E_g も E_a もほとんど変化しないことが見出される。 $g=4.3$ の ESR シグナルが、非晶質構造に組みこまれた (3d) の電子配置を持つ Mn^{2+} イオンによるものであることから、ダブルアクセプタとして働くことを述べ、 $\text{Te}_{4.8}\text{As}_{3.0}\text{Ge}_{1.0}\text{Si}_{1.2}$ では、このアクセプタから、フェルミ準位付近の局在状態に正孔が供給されることにより、フェルミ準位が価電子帯の方向へ移動し、 E_a が減少することを説明している。 As_2Se_3 では、アクセプタ準位がフェルミ準位より上にあるために、 E_a は変化せず、アクセプタ準位の正孔の励起に対応する光吸収の裾が観測されることを述べている。

第4章では、lone-pair電子を持つカルコゲナイドガラス半導体に特有の、光や熱による構造変化の問題を、 $g=4.3$ の ESR シグナルの超微細構造定数の変化を綿密に調べることにより、微視的な立場から検討している。まず、バルクの試料をアニールした時、光学ギャップおよび超微細構造定数が増加することが見出される。次に、 Mn を添加した As_2Se_3 の蒸着膜で、蒸着後のアニールまたは光照射で光学吸収端は同様に移動するが、アニールと光照射とでは、ESR シグナルの超微細構造が異なることから、局所構造に異なる効果をおよぼすことを述べている。アニールされた膜では、その後の光照射とアニールの繰り返しにより、光学吸収端と超微細構造定数が可逆的に変化することが見出される。これらの変化を説明するために、層状構造を持つカルコゲナイド非晶質半導体では、光照射やアニールによって、層間の相対的位置が変化するというモデルを提出している。

第5章は、本研究で得られた主な成果を列挙し、本論文の結論を総括している。

論文の審査結果の要旨

カルコゲナイドガラスは結合に自由度の多いVI族元素を母材とするため、その組織に不対電子を含む確率が少なく、一般にESR信号が出ないとされてきた。本論文はTe-As-Ge、Te-As-Siおよび As_2Se_3 系カルコゲナイドガラス半導体に僅かの Mn を添加することによって、 g 値4.3で特徴づけられるESR信号が出ることを見出し、その信号の温度変化組成依存性などに関する詳しい実験を行ない、その原因について理論的な解析をするとともに Mn 原子が非晶質構造中に四配位のボンドを構成して入りこんでいることを明らかにした。次いで Mn 原子の添加量によってこの系のカルコゲナイド半導体の電気的性質、光学的性質がどのように変化するかについて一連の実験的研究を行ない、四配位構造をもつ Mn 原子がカルコゲナイド半導体の電子的性質にかなりの影響をおよぼすことを実験的に証明した。この研究成果はカルコゲナイド半導体の価電子制御の可能性に関する最初の実験的研究として固体物性学ならびに電子材料工学にも貴重な知見をもたらした。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。