



Title	アモルファス・カルコゲナイド半導体の電氣的性質と光誘起効果に関する研究
Author(s)	熊谷, 直樹
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33657
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	くま 熊	がい 谷	なお 直	まき 樹
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6 2 9 6	号	
学位授与の日付	昭和 59 年 2 月 1 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	アモルファス・カルコゲナイド半導体の電気的性質と光誘起効果に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 犬石 嘉雄			
	教授 木下 仁志	教授 藤井 克彦	教授 山中千代衛	
	教授 鈴木 胖	教授 横山 昌弘	教授 中井 貞雄	
	教授 黒田 英三	教授 小山 次郎	教授 三石 明善	

論文内容の要旨

本論文はアモルファス・カルコゲナイド半導体の電気的性質と光誘起効果に関する研究の研究成果をまとめたもので、7章より構成されている。

以下各章ごとに順次内容の概要を述べる。

第1章

本章ではアモルファス半導体研究の歴史を振り返り、急速な進展を見せた応用技術と、その元となる物理現象の理解における問題点、特に光誘起現象に対する問題点を指摘し、本論文の目的を明らかにすると共に、この研究分野での本論文の位置づけを行っている。

第2章

本章ではアモルファス・カルコゲナイドの光誘起吸収端シフトの基礎的な実験結果を示し、この現象の大まかな把握を行うことにより、以下の章の導入としている。また、この現象がアモルファス状態から結晶、あるいは逆に結晶からアモルファス状態といった状態変化ではなく、アモルファス状態を保ったまま発生する現象であることを示している。

第3章

本章では、光誘起現象やその他の現象の理解の基礎となるアモルファス・カルコゲナイドの構造を明らかにするため、ラマン散乱、遠赤外吸収の実験結果に基づいてアモルファス Ge-Se の構造解析を行い、アモルファス Ge-Se が GeSe_4 の正四面体構造、 Se_8 リング、Se-Se チェーンなどの局所的構造により構成されていることを明らかにしている。また分子モデルがこれらの振動モードを理解する有力な手段となることを示している。

第4章

本章では、アモルファスAs-Se-Geの電気的特性の実験結果を示し、光誘起現象とのかかわり合いを明らかにしている。電気伝導度の温度依存性の測定では移動度端が光照射によって変化することが観測されている。また、熱刺激電流の測定では禁止帯内の局在準位が光照射によって変化することが明らかになっている。

第5章

本章では、アモルファスGe-SのESRの測定結果を示し、アモルファス物質内の局在準位に対する光照射の影響を明らかにする。また、光誘起吸収端シフトと光誘起ESRとの関係を議論し、これらの現象の機構を明らかにしている。

第6章

本章では、前章までに述べたアモルファス・カルコゲナイドの特徴、特に光照射による光学吸収端の移動現象を利用した光学的応用について考察している。

第7章

本章では、第2章から第6章までの研究結果及び問題点を総括し、本論文の結論を述べている。

論文の審査結果の要旨

最近太陽電池や光メモリーの素子材料としてアモルファス半導体が注目され、前者にはアモルファスシリコン、後者にはアモルファス・カルコゲナイドが研究、開発の対象となっている。アモルファス半導体はこれまでの結晶半導体に比べて安価に、少ないエネルギーで大面積のものができる利点があるが、その反面基礎物性が理論的にも実験的にも充分解明されていないこと、色々なモルフォロジーのものが共存するため再現性や安定性が劣ることなどの欠点がある。将来アモルファス半導体工学が今日の成熟した結晶半導体工学に比肩できるようにするためには、まずその基礎物性の解明とその制御に関する研究の積み重ねが必要である。本論文はこのような背景の下にカルコゲナイド系アモルファス半導体の光メモリーへの応用で基本的な役割を演じる光誘起吸収端移動現象を電気伝導度、熱刺激電流、ESRなどの電気的測定と赤外吸収、ラマン散乱などの光学的測定の両面から追究し、これに物性論的考察を加えたもので多くの新知見を得ているが要約すると

- (i) GeS_x などのカルコゲナイド・アモルファス半導体に吸収端付近の波長の光を照射すると吸収端が長波長側に移動し焼鈍によって可逆的に回復するがこの際微結晶などの相変化がほとんど生じていないこと、また、これが表面でなくバルクの現象であることを明らかにしている。
- (ii) アモルファス GeS_x の赤外吸収及びラマン散乱から GeS_4 の正四面体構造と S_8 リングの近距離秩序が共存していることを明らかにし、またGeの多い($x > 1/3$)組成ではGe-Ge結合による振動が現れることを指摘している。これらの事実からカルコゲナイド・アモルファス半導体に対しorder bond networkモデルの方がrandom networkモデルより適当であることを示唆している。

(iii) アモルファス $\text{As}_4\text{Se}_5\text{Ge}$ の電気伝導が低温では正孔のバリアブル・レンジ・ホッピングによることを提案し、フェルミ準位付近の局在準位密度が光照射によって増えることを明らかにしている。

(iv) アモルファス GeS_x の ESR 信号の組成 (x) 依存性, 光照射及び焼鈍効果, 不純物添加効果, r 線照射効果などから ESR 中心の正体はダングリングボンドであり, Ge 過剰組成では Ge, S 過剰組成では S のダングリングボンドであることを推論している。また光照射による ESR 信号の増加はダングリングボンドの創成によるよりも既存のダングリングボンドの荷電状態の変化, 即ち正または負に荷電したダングリングボンドの中性ダングリングボンドへの移行 (Mott-Street モデル) によるものと結論している。

以上述べたように本論文はアモルファス半導体物性に関する多くの新和見を含み, 半導体工学に寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。