SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

非晶質As2Se3の電気的及び光学的性質への不純物添加効果

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-03-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 知則 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00006442

電子科学研究科石
0002512192 R
GD
K
3
静岡大学附属図書館

非晶質 As_2Se_3 の電気的及び光学的性質への不純物添加効果

静岡大学図書

静岡大学
寄贈
附属図書館

1980年 3月

静岡大学大学院電子科学研究科電子材料科学専攻

石川知則

概要

近年の精力的な研究にもかかわらず、カルコゲナイド系非晶質半導体の不純物添加効果には不明な点が多い。特に伝導機構に関しては不純物の添加によってフェルミレベルを移動させる事が可能かどうか明らかではない。そこで本研究では、典型的なカルコゲナイド系非晶質半導体である非晶質 As_2Se_3 の電気的及び光学的性質に対する不純物として添加された銀の効果を調べた。

まず、1原子%以上の高濃度の銀を含む非晶質 As_2Se_3 において銀イオンによるイオン伝導の存在が確認された。しかしその大きさは電子伝導に比べて小さいので測定した電気伝導はすべて電子伝導によるとみなす事ができる。次に、直流導電率ならびに基礎吸収端付近の光吸収係数を種々の銀濃度を持つ非晶質 As_2Se_3 について測定した。吸収係数の測定には三種類の方法によって作製された厚さの異なる多数の試料を使用したので広範囲の吸収係数にわたる吸収スペクトルを得る事ができた。

これらの実験結果は、0.5原子%以下の低濃度の銀添加は主にフェルミレベルを移動させ、それ以上の銀添加はエネルギーギャップの幅のみを変化させる働きをするとして理解する事ができる。フェルミレベルが移動するのは銀がアクセプターの性格を持つ中心を作るからであり、エネルギーギャップの幅が変化するのは多量の銀の

導入によってもたらされた合金効果によると思われる。

目　次

概要
目次

第1章　序論　1
　1.1節　非晶質半導体研究の現状　1
　1.2節　種々の不純物に対する添加効果　6
　1.3節　本研究の意義　8

第2章　カルコゲナイド系非晶質半導体の一般的性質　10
　2.1節　導電率　10
　2.2節　基礎吸収端　14

第3章　試料作製　19
　3.1節　試料作製法　19
　3.2節　アニーリング効果　21
　3.3節　銀の含有量の確認　24

第4章　実験方法と結果　27
　4.1節　イオン伝導　27
　4.2節　電子伝導　33
　4.3節　光吸収係数　39

第5章　考察　50
5.1節　結果の解析　50
5.2節　Street-Mottモデルとの比較　54
5.3節　合金効果　58

第6章　結論　61

付録　63
参考文献　68
謝辞　73
本研究に関する発表論文　74

第1章　序論

近年、非晶質半導体は活発に研究されるようになり、その進展につれて結晶半導体の単なるアナロジーという立場から非晶質に特有な物理的現象の追求という立場へと変わってきている。この様な事情を反映して、本研究の課題である不純物添加効果も非晶質に特有な立場から見直されつつある。そこでまず1.1節では最近の非晶質半導体研究の全般的な状況を不純物添加効果に重点を置いて簡単に紹介する。また、1.2節では種々の不純物の非晶質As_2Se_3への添加効果に関する過去に報告された研究を紹介する。そして1.3節では本研究の意義について述べる。

1.1節　非晶質半導体研究の現状

非晶質半導体は大きく分けて、非晶質Ge、非晶質Siに代表される四面体配位構造を持つテトラヘドラル系非晶質半導体と非晶質Se，非晶質As_2Se_3に代表されるカルコゲナイド系非晶質半導体とに分類される。しかし、ともに非晶質半導体であるにもかかわらず、その両者では性質はかなり異なる事が以前から指摘されていた。前者のテトラヘドラル系では多く場合に電子スピン共鳴（ESR）の信号が観測されてるのに対して、後者のカル

コゲナイド系非晶質半導体では観測されない。また、前者ではエネルギーギャップ中のフェルミ準位近傍の局在状態におけるホッピング伝導が観測されるが、後者では観測されない。しかしながら、カルコゲナイド系においてはテトラヘドラル系では見られない電気的スイッチやメモリー現象[1]、フォトルミネッセンスにおける大きなストークスシフト[2]、あるいは光構造変化[3]の様な興味ある現象が見い出されている。

さらに重要な事として、テトラヘドラル系では結晶半導体の様に不純物を置換型にドープできる事が最近の研究[4]によって明らかになった。この様なドーピングによってフェルミレベルは大きく移動し、導電率の値は何桁も変化する。また、これを利用した応用的研究も盛んであり、グロー放電法によって作製された非晶質Siを用いて太陽電池が作製[5,6]されている。他方、溶融急冷法によって作製されたカルコゲナイド系非晶質半導体ではP·N制御どころかフェルミレベルの移動に対する明確な実験的証拠すら提出されていない。

テトラヘドラル系とカルコゲナイド系のこの様な相違をうまく説明できる考え方がStreetとMottらによって、最近、提出された。[7,8]非晶質半導体では構造的欠陥に基づいて多くの局在状態がギャップ中に存在する。彼らによると、これらの状態にある電子の実効的な相関エネルギーはテトラヘドラル系では正であるのに対して、

カルコゲナイド系では負になるとされている。局在状態では電子間にクーロン反発力が働く。それ故、一つの局在状態がスピンを対にした二つの電子によって占められる場合はクーロン反発力の分だけ電子系のエネルギーは大きくなる。すなわち、電子相関エネルギーは正であると言える。もしこのクーロンエネルギー以外にはエネルギーの変化がないとすると、一つの局在状態が二つの電子によって占められる事はエネルギー的に損になり、むしろ一個の電子によって占められる方が安定である。この様に局在状態は一個の電子によって占められるのが普通であり、テトラヘドラル系非晶質半導体の欠陥に基づいた局在状態もこれに当てはまると考えられる。

これに対して、カルコゲナイド系非晶質半導体では欠陥を占める電子の数によって欠陥のまわりの格子の歪が異なる。そしてクーロンエネルギーで損をする以上に格子歪によるエネルギーで得をする事ができるならば、これらの欠陥による局在状態は一個の電子によって占められるよりもむしろ電子が移行して二個の電子によって占められた状態と全く電子によって占められていない状態とに分離した方がエネルギー的に安定であると考えられる。これが実行的に負の電子相関エネルギーを持つという事であり、カルコゲナイド系非晶質半導体に当てはまるとされている。そして、この様な格子歪はカルコゲン原子の持つ孤立電子対に由来すると考えられる。

この様なStreetとMottの考え方に従うと、テトラヘドラル系非晶質半導体では欠陥は中性、すなわち一個の電子が不対電子としてその軌道を占めている通常の状態であるのに対して、カルコゲナイド系非晶質半導体では欠陥準位に電子が存在しない正に帯電した状態(D^+)と二個の電子が対になって軌道を占める負に帯電した状態(D^-)とに分離している事になる。図1はカルコゲナイド系非晶質半導体中の欠陥がこの様な二種類の帯電状態にある事に基づいて、二つの状態がギャップ中に存在する事を示している。負に帯電した状態はドナーとして働き、正に帯電した状態はアクセプターとして働きうる。

この様なモデルに従いカルコゲナイド系非晶質半導体では欠陥にある電子は必ず対になっているとすると、不対電子が存在しないため電子スピン共鳴の信号は観測

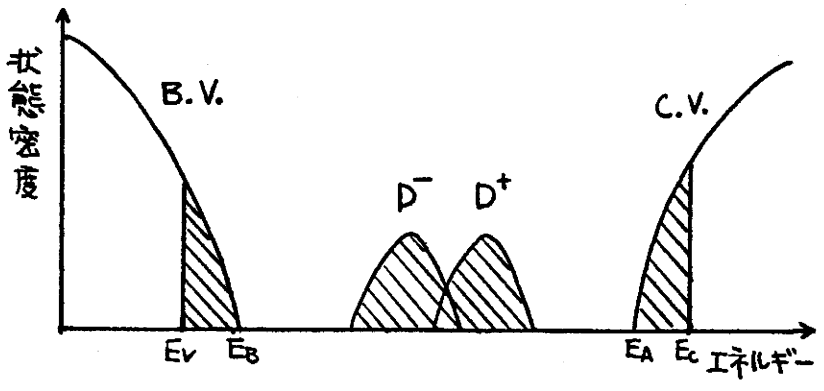


図1. Street-Mottのモデルによる状態密度。[9]
ギャップ内に欠陥に基づく二つの状態(D^+, D^-)が存在する。斜線は局在状態を示す。E_A, E_Bは光学的バンド端、E_c, E_vは移動度端を示す。

されず、また欠陥準位を通じての電子のホッピング伝導も不可能になる事が理解される。またこのモデルはカルコゲン原子の持つ孤立電子対の存在に起因する格子緩和を前提としているので、フォトルミネッセンスにおける大きなストークスシフトをも説明できる。さらに、テトラヘドラル系非晶質半導体ではフェルミレベルが比較的容易に動きうるのに対して、カルコゲナイド系ではほとんど動かないという事も示せる。これはAdlerとYoffa[10]によって示された。岡本と浜川[11]はこの計算を拡張して、フェルミレベルの位置を不純物濃度の関数として電子相関エネルギーが正の場合と負の場合について求めた。

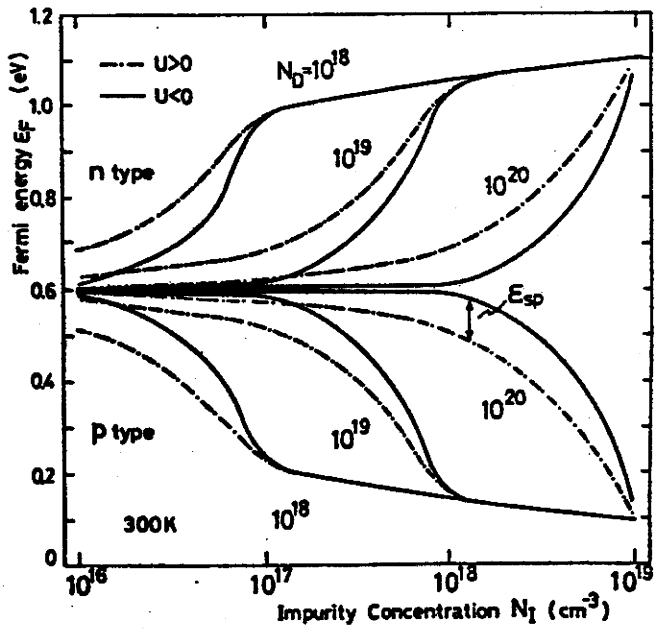


図2. 不純物濃度の関数として表わしたフェルミレベルの位置。N_Dはギャップ内の状態密度、Uは電子相関エネルギーを示す。(岡本、浜川[11]による。)

図2に彼らの結果を示す。この図はあくまでモデル的なものであり、実際の場合とはかなり違いがあると思われるが、相関エネルギーの符号によってフェルミレベルの移動のしやすさに差がある事をよく示している。すなわち、電子相関エネルギーの符号が正の時は少量の不純物添加によってフェルミレベルが移動するが、負の時はさらに多量の不純物を添加しなければフェルミレベルは動かない事が図から理解できる。

1.2節　種々の不純物に対する添加効果

この節では非晶質As_2Se_3に対する種々の不純物の添加効果に関して、過去の予備的な研究によって明らかにされた大まかな傾向について述べる。ここでは便宜上、三種類の不純物に分類して説明する。

第一はTe[12]、Bi[13,14]、Sb[14]の様な母材のAs_2Se_3を構成するAsやSeのどちらかと同族の元素の場合である。この様な元素を添加した場合には添加効果は小さく、導電率や光吸収係数の値はあまり変化しない。これはこの様な不純物は母材中の同族の原子と置き換わるだけであるからと考えられる。同族原子の置換によってもたらされるのは置換された原子との質量の相違などによるポテンシャルのゆらぎの増加だけである。そして、添加効果としてはこのポテンシャルのゆらぎに帰因するエネルギー

ギャップの幅のわずかな変化しか現われないと考えられている。

第二の種類に属する添加元素は Ni[15]、Cr[15]、Mn[16] などの遷移金属である。これらの不純物は磁性不純物とも言うべきもので、これらの元素の不純物を添加する事によって、電子スピン共鳴や帯磁率の測定などの磁気的な方法による研究が可能になる。そして、この様な磁気的方法による研究によると、非晶質 As_2Se_3 に添加されたこれらの磁性不純物は四配位に結合していると思われる。[15,16] しかし、電気的及び光学的性質に対してはこれらの不純物はほとんど効果を持たない。これはこれらの元素は d 電子を含むので、どの様な形で非晶質中に組み込まれてもこの d 電子を使って結合を飽和させる事ができるためだと考えれば理解できる。

第三の種類に属する添加元素は Ag[12,17,18]、Cu[18,19,20]、Au[21] などの I 族の金属元素や Ga[22]、In[22]、Tl[22] などの III 族の金属元素である。これらの元素は非晶質 As_2Se_3 の電気的及び光学的性質に対して比較的大きな添加効果を持つ。およそ 1 原子% の添加によって導電率の値は二桁前後変化する程度のものである。この様な母体と原子価の異なる金属元素の添加効果は主に導電率の変化と光導電率の変化についてのみ大まかに得られているだけである。

1.3節　本研究の意義

1.1節で示したモデル的考察から、カルコゲナイド系非晶質半導体では不純物を添加してもフェルミレベルは移動しにくいと予想される。しかし、1.2節で示した様にいくつかの不純物の添加に対しては導電率の活性化エネルギーの値が変化する事が知られている。この変化がフェルミレベルの移動にともなうものであるか否か、現在まで明確な実験的証拠は提出されていない。この点がテトラヘドラル系とは異なり、カルコゲナイド系において未解決の重要な問題であり、伝導機構に対する詳細な理解を妨げている。

そこで本研究はカルコゲナイド系非晶質半導体の導電現象に不純物原子がどの様な機構で影響を与えているのかを明らかにする目的で行なわれたものである。そのために、カルコゲナイド系非晶質半導体の典型であるところの非晶質As_2Se_3の電気的及び光学的性質に対する不純物として添加された銀の効果を調べた。カルコゲナイド系非晶質半導体は電気的に高抵抗であるので、熱起電能やトンネル分光などの電気的測定から直接フェルミレベルの位置を知る事はできない。故に、本研究では基礎吸収端付近での光吸収係数を求め直流導電率の結果とあわせて、伝導機構に対する銀の効果を研究した。

本研究において不純物として銀を選んだ理由は1.2

節で示した様に非晶質As_2Se_3の電気的及び光学的性質に対して比較的大きな添加効果[12,17,18]を持つからである。

非晶質As_2Se_3の基礎吸収端の光吸収係数に関しては今日までに多くの研究[23~25]がなされ、一致した吸収スペクトルが得られている。しかし吸収係数の銀添加による変化はKolomietsら[12]によって定性的に調べられているだけである。吸収係数は基礎吸収端付近で大きく変化するので、その正確な測定には厚さの異なる多くの試料を必要とする。そこで本研究では三種類の方法で試料を作製する事によって、厚さの異なる多くの試料を得る事ができた。これによって基礎吸収端付近の吸収スペクトルを広範囲の吸収係数にわたって決定できた。

またイオン伝導性のアルカリシリケートガラスとの類推から、カルコゲナイド系非晶質半導体に銀の様な一価金属を添加すると添加金属はイオン化してガラス中のネットワークを動けるという事を想像できる。事実、1原子%以上の高濃度の銀を含む非晶質As_2Se_3においては銀イオンによるイオン伝導が存在するという事が他の研究者によって報告[26,27]されている。荒井ら[26]はその証拠として導電率の圧力依存性が電子伝導性ガラスと逆になる事、またイオン伝導性ガラスと同様な誘電緩和が観測される事を挙げているが、イオン導電率の大きさの評価は行なっていない。そこで本研究では、この銀イオンによるイオン導電率の大きさの評価をも試みた。

第2章　カルコゲナイド系非晶質半導体の一般的性質

本章ではカルコゲナイド系非晶質半導体の導電率と光吸収係数について見い出されている一般的な特徴について簡単に解説する。

2.1 節　導電率

図3.1は図3.2の様な状態密度と移動度を仮定した場合の直流導電率σの温度依存性である。図に示されている様な異なった伝導機構による導電率の表式はMott[28]によって次の様に示されている。

(a)　高温における活性化型伝導

移動度端E_Vを超えて非局在状態に励起されたキャリヤによる伝導であり、キャリヤを正孔だとして、σは次の様に表わされる。

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left\{-(E_F - E_V)/kT\right\} \tag{1}$$

$$\sigma_1 = eN(E_V)kT\mu_0 \tag{2}$$

ここで、kはBoltzmann定数、Tは絶対温度、eは素電荷、E_Fはフェルミレベルを表わす。また、$N(E_V)$とμ_0は

それぞれE_Vにおける単位エネルギー幅当りの状態密度とキャリヤの移動度を表わす。

(b) 中程度の温度領域におけるホッピングをともなう熱活性化伝導。

これはバンド端E_B付近の局在状態に励起されたキャリヤによるホッピング伝導によるものであり、キャリヤを正孔だとして、σは次の様に表わされる。

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left\{-\left(E_F - E_B + \Delta W_1\right)/kT\right\} \qquad (3)$$

ここで、ΔW_1はホッピングの活性化エネルギーである。pre-exponential factor σ_2はσ_1より$10^2 \sim 10^4$程度小さいと考えられている。

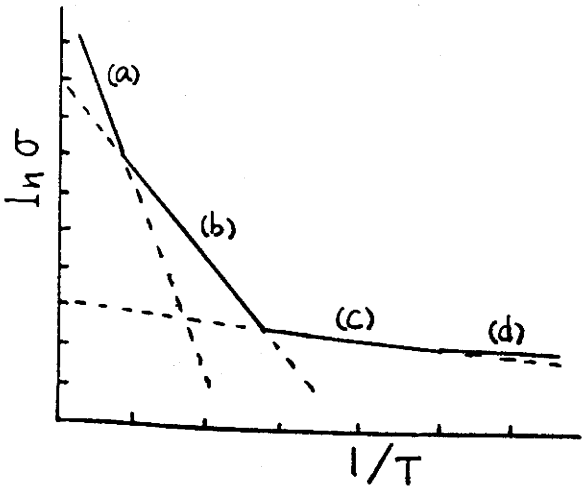


図3.1 図3.2のモデルから期待される直流導電率σの温度Tに対する依存性。(a)(b)(c)(d)の異なった伝導機構が存在する。

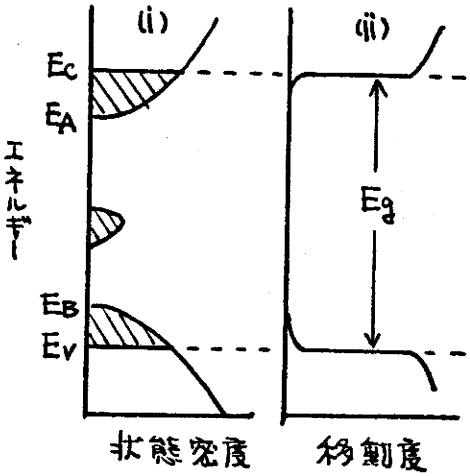


図3.2 状態密度(i)と移動度(ii)のエネルギー依存性のモデル。斜線は局在状態を示す。E_gは移動度ギャップと呼ばれる。

(c)および(d)　低温におけるホッピング伝導

ともにフェルミレベル付近の状態におけるホッピングによる伝導だが、(c)はフォノンが関与するホッピングであり、σは次の様に表わされる。

$$\sigma = \sigma_3 \exp\left\{-\Delta W_2 / kT\right\} \tag{4}$$

ここで、$\sigma_3 \ll \sigma_2$であり、ΔW_2は図3.2(i)におけるフェルミレベル付近の局在状態の幅を示す。そしてさらに低温になるとフォノンは関与できなくなり、ホッピングは最近接位置ではない位置へのトンネル効果により起こる。これはvariable range hoppingと呼ばれ、σは次の様に表わされる。

$$\ln \sigma = A - BT^{-\frac{1}{4}} \tag{5}$$

ここで、AとBは定数である。しかし、(c)および(d)の様な伝導はカルコゲナイド系非晶質半導体では見い出されず、テトラヘドラル系で見られる。[29~31]

さて、いろいろなカルコゲナイド系非晶質半導体の導電率の温度依存性は次式の様な熱活性化タイプである。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-E_a / kT\right\} \tag{6}$$

ところが式(1)と式(3)は両方とも熱活性化タイプであるから、これだけでは伝導機構は(a)であるのか(b)であるのか判定できない。しかし、Mott[32]はAnderson模型に基づきキャリヤがバンド伝導を行う時のσ_0の値を計算し、300 $\Omega^{-1}cm^{-1}$程度である事を示した。これは種々の非晶質半導体の導電率を式(6)で表わした時のpre-exponential factor σ_0に等しい[33]。本研究における20℃～130℃の温度範囲の導電率の温度依存性から求まるσ_0の値もほぼこの値に近いので、本研究における伝導機構は(a)であると考えられる。なお、非晶質As_2S_3の場合には導電率のpre-exponential factor σ_0は10 $\Omega^{-1}cm^{-1}$程度であり、かなり小さいので伝導機構は(b)である可能性が強い。

また、伝導機構を判定しうる別の考え方もある。もし伝導機構がホッピングであるならば、交流導電率は直流導電率よりも大きくなってよい。なぜならば、交流の電界下では電子は遠くまで実際に動いて行かなくて、ある狭い範囲を行ったり来たりしているだけで導電率として観測されるからである。したがって例えば一つの局在状態から近くの別の局在状態に飛び移り、電圧の方向が逆になった時にはまた元の局在状態に飛び移るという様な運動をしていれば交流導電率として検出されうる。これに対して、伝導機構がホッピングではなくバンド型の伝導の時には交流導電率は直流導電率に一致するはずである。したがって、図4に示す非晶質As_2Se_3の交流導電

率[34]から、室温以上の伝導機構はバンド型のものが主であると考えられる。他方、非晶質As_2S_3の交流導電率[35]は室温以上でも周波数とともに増加するので、室温以上の伝導機構もホッピングである可能性が強い。

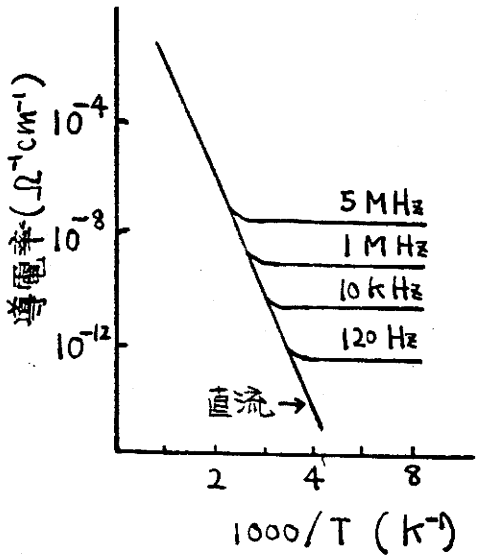


図4. 非晶質As_2Se_3の交流導電率の温度T依存性.(喜多尾[34]による)

2.2 節　基礎吸収端

カルコゲナイド系非晶質半導体の基礎吸収端付近の光吸収係数の様子を図5に示す。吸収端は三つの部分から成り立っている。高エネルギー側のAの部分は次の式で表わされる光子エネルギー依存性を示す。

$$\hbar\omega\alpha = \beta(\hbar\omega - E_g^{opt})^2 \qquad (7)$$

ここで、$\hbar\omega$は光子エネルギー、αは吸収係数、βは定数である。またE_g^{opt}は光学遷移のバンドギャップで光学ギャップと呼ばれる。Aの部分のテイルであるBの部分はエネルギーに対して指数関数的に変化する、いわゆるUrbach則に従う。

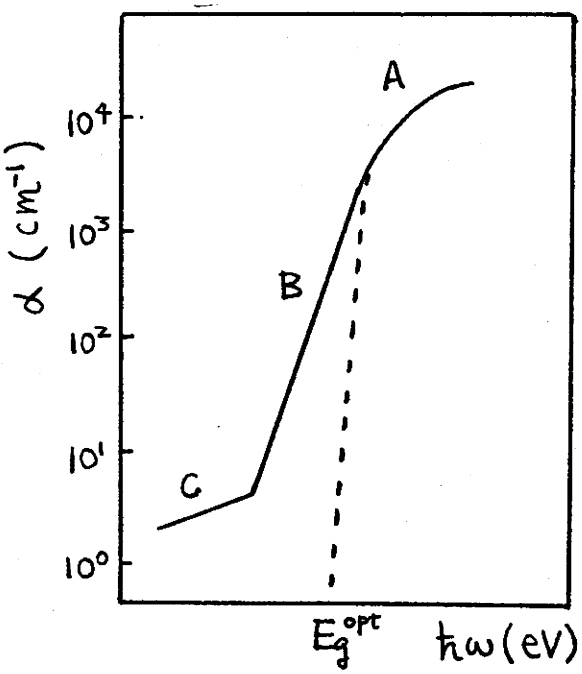


図5. カルコゲナイド系非晶質半導体の基礎吸収端における吸収係数αのエネルギー$\hbar\omega$依存性。E_g^{opt}は光学ギャップである。三つの領域A、B、Cが存在する。

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{\hbar\omega}{U_0}\right) \qquad (8)$$

ここでU_0は定数であり、種々のカルコゲナイド系非晶質半導体に対してその値はほぼ50～70 meVである。さらに低エネルギー側に指数関数的なテイルCが存在する事もある。[36]

各領域における吸収係数αの表式について考えてみる。式(7)で表わされる吸収係数αの光子エネルギー依存性は次の様にして得られる。非晶質では結晶の様な格子の周期性がないため波数ベクトルの保存則の制約を考慮しないでよいと考えられる。遷移のマトリックス要素を定数とみなすと、吸収係数αは次の様に表わす事ができる。

$$\alpha \propto \frac{1}{\hbar\omega}\int N_i(E)\,N_f(E+\hbar\omega)\,dE \qquad (9)$$

ここで、N_iおよびN_fはそれぞれ遷移の初期状態と終状態での状態密度を表わしている。高エネルギーの入射光子に対してN_iもN_fも非局在バンドであるとして、次の形の状態密度を仮定する。

$$N_i \propto (E_B - E)^{1/2} \quad , \quad N_f \propto (E - E_A)^{1/2} \qquad (10)$$

式(10)を式(9)に代入する事によって式(7)が得られる。(付録I)　この様な式(7)に従うバンド間遷移は非直接型バンド間遷移と呼ばれる。

次にBの部分の指数関数的変化について考える。この種のexponential tailは最初にUrbach[37]によってアルカリハライドで見い出された。そして次の様な経験則で記述される。

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left\{-\gamma'(E_g^{opt} - \hbar\omega)/kT\right\} \qquad (11)$$

ここでα_0、γ'は定数であり、Tは絶対温度である。しかしカルコゲナイド系非晶質半導体では式(8)のU_0は温度にほとんど依存しない。またその値は材料によらず50~70 meVである。[38] したがって、式(11)における温度Tはカルコゲナイド系非晶質半導体では物質そのもの、あるいは試

料の作製方法によって定まる特性的な温度と見なすべきである。なお、カルコゲナイド系非晶質半導体における指数関数部分の物理的原因については不明であるが、次の様な可能性が挙げられる。

i) バンド端から禁止帯内へ拡がっている局在状態と非局在状態の間の遷移によるとするもの。この局在状態はエネルギーに対して指数関数的な変化をするとすれば式(9)から容易に式(8)の型の吸収係数が導びかれる。(付録II)

ii) バンド間遷移の吸収端のブロードニングによるとするもの。内部電場による摂動を受けて吸収端が広がると考える。内部電場を生ずる源は帯電した不純物状態、凍りついたLO phonon、密度のゆらぎ、長距離規則性の欠如によるポテンシャルの空間的ゆらぎ、あるいは帯電した欠陥などが考えられる。

iii) 励起子吸収線の内部電場によるブロードニングによるとするもの。

iv) 励起子と格子振動の相互作用によるとするもの。これは豊沢[39]によって提案されたもので、アルカリハライドの結晶の場合はこれによってよく説明されている。

多くの非晶質半導体でU_0の値がほぼ一定値である事

から、さらに局在状態のほとんどないと思われる結晶半導体においても同様な指数関数部分が存在する事からカルコゲナイド系非晶質半導体における指数関数部分は局在状態を反映しているものとは考え難い。すなわち、i)に対する積極的根拠は乏しい。また、DowとRedfield[40]は内部電場によるバンド間遷移の吸収端のブロードニングを励起子の効果を含む場合と含まない場合について理論計算を行なったところ　励起子を考慮した場合はしない場合より　より指数関数部分が出やすい事を示した。さらに、カルコゲナイド系非晶質半導体では多くの内部電場を生ずる様な高い不規則性が考えられるのでiii)が有力なものと考えられている。

不規則性に関しては Olley[41] の実験が意義深い。彼は非晶質 As_2Se_3 を He イオンで照射してから吸収係数を測定すると U_0 の値が増加し、アニーリングをすると再び減少する事を示した。それ故、カルコゲナイド系非晶質半導体における吸収係数の指数関数部分はなんらかの不規則性を反映したものと考えられる。そして　この不規則性はまた、バンドの端に局在状態を生ずる原因にもなると考えられる。すなわち、U_0 はバンド端の局在状態のエネルギー幅 ΔE（例えば、図3.2(i)における E_B-E_V）を反映したものと考えてよい。

第3章　試料作製

3.1節　試料作製法

試料の非晶質$As_2Se_3Ag_x$は次の様に作製した。純度Six-9のAs（三菱金属製）とSe（Atomergic Chemetals製）を石英管中に入れ、10^{-6} Torrの真空に排気した後、石英管の封じ切りを行なった。この石英管を電気炉に入れ、800℃で30時間加熱して母材を得た。この間　AsとSeがよく反応するように石英管を回転させた。冷却時には母材中に微結晶が発生するのを防ぐために急冷している。この様にして得られたAs_2Se_3の母材に秤量ずみの純度five-9の銀（Jhonson Matthey Chemicals製）を加え、石英管中に10^{-6} Torrで真空封入し、1000℃で25時間加熱合成した。この時もやはり管を回転させた。石英管ごと空気中に取り出す事によって急冷して、非晶質の試料を得た。銀を含まない非晶質As_2Se_3も同じ方法で合成し　作製条件を統一した。こうして得られた試料はさらに130℃で25時間、アニーリングを施した。なお、この様な方法によって作製された試料の純度はおよそfour-9である事が発光分光分析により知られている。

1）この様な溶融急冷法によって得られた試料（本章ではm.q.試料と略す。）は10^3 cm^{-1}以下の光吸収係数の測定並びに導電率とイオン導電率の測定に対して使用された。

吸収係数の測定にはそれぞれの銀濃度に対して、100μmから8mmの厚さの範囲のものを5.6枚準備した。試料を所定の形状にするためにカーボランダムによる研磨で成型を行い、鏡面仕上げはダイヤモンドペースト(Struers scientific inst. 製、粒度0.25μ)で行なった。また、導電率の測定用には20×20×1 mm^3の平行六面体に成型された。

ii) 10^4 cm^{-1}以上の吸収係数を測定するためには真空蒸着法による非晶質を用いた。所要の銀濃度を持ったm.q.試料をリースとしてタングステンボートに入れ、10^{-6} Torrの真空中でボートを1100°Cに加熱して真空蒸着膜を得た。基板には硬質ガラスを用いた。それぞれの銀濃度に対して、膜厚範囲0.3μm～1.5μmのものを4枚づつ準備した。この様な膜厚の異なる試料を一度に得るために蒸着時には何枚かの基板をボートからの距離を変えて設置した。こうして得られた蒸着膜の試料をm.q.試料と同じ様に130°Cで25時間、アニーリングした。

iii) 上述のm.q.試料と蒸着膜の試料だけでは10^3 cm^{-1}と10^4 cm^{-1}の範囲の吸収係数は求める事ができない。しかしこの範囲のデータなしでは基礎吸収端の理解に曖昧な点が残る。そこで次の方法によりこの範囲の吸収係数を求める事の可能な10μm前後の非晶質を作製した。図6に示す様な装置を使用した。ヘリウムガスの雰囲気中で所要の銀濃度を持ったAs_2Se_3を溶融させ、適当な粘性

を持つ状態でこれを細いガラス管の先端に付着させる。そしてこのガラス管を通じてヘリウムガスを吹き込み、風船を作り、その破片を試料とした。この様な方法をbubble blowing technique と呼ぶ。風船の直径は30mm程度である。

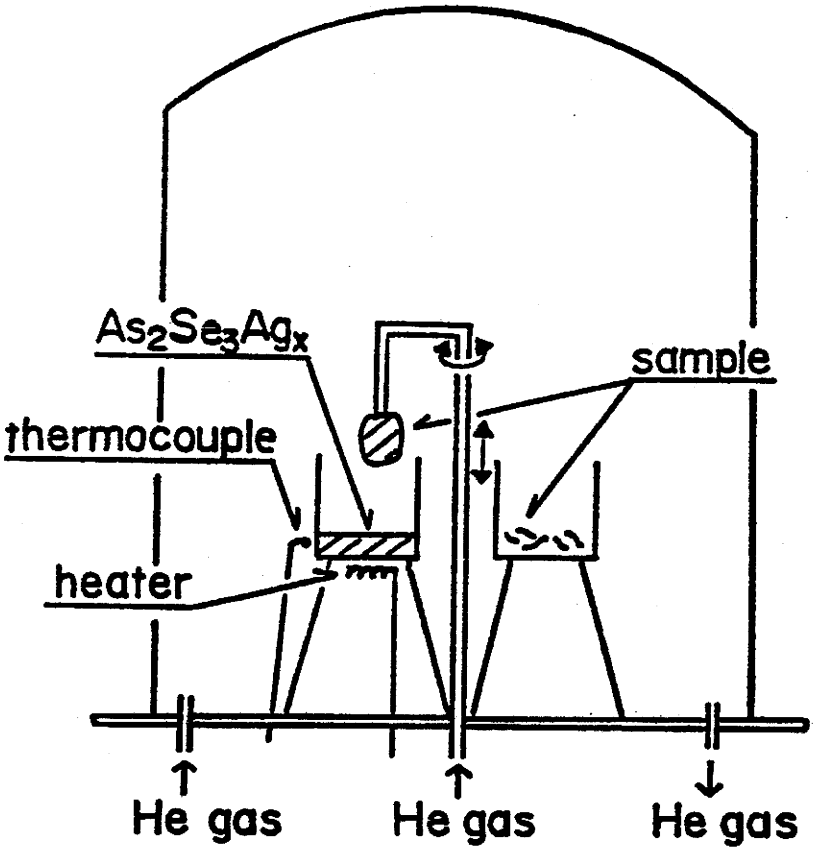


図6. bubble blowing technique の装置

3.2 節　アニーリング効果

試料にアニーリングを施したのでその効果について述べる。蒸着膜の試料に対してはアニーリングは二つの効果を持つ事が期待される。ひとつは膜の構造をm.9.試

料に近づける事であり、もうひとつは銀添加物を膜中に均一に分布させる事である。

一般に同じ非晶質でも蒸着膜とm.q.の試料とでは構造上に相違があり、蒸着膜はm.q.試料より多くの欠陥を持っている。しかし非晶質As_2Se_3の場合、ガラス転移点近くの温度で充分アニーリングをすると蒸着膜の構造はm.q.試料のそれに近づくという事がX線による構造解析[42]により確かめられている。

また、AsとSeはAgより蒸気圧がかなり高いので、as-depositedの蒸着膜においては銀の濃度が不均一な可能性が高い。すなわち、膜の表面付近は銀の濃度が高くなっていると思われる。これに対してもアニーリングは有効な働きをする。SüptitzとWillert[43]はアイソトープを用いた実験により、非晶質As_2Se_3中での銀の拡散を調べた。彼らによると銀の拡散係数Dは

$$D = 3\exp\left(-0.89\,[\mathrm{eV}]/kT\right) \quad [\mathrm{cm^2/sec}] \qquad (12)$$

と表わされる。それ故130°C、25時間のアニーリングで銀の拡散長は約10μmになり、このアニーリングにより銀は試料中にほぼ均一に分布している事になる。図7に蒸着膜の試料における光の透過率のアニーリング時間依存性を示す。この試料は銀を含まないものであるが銀を含むものに関してもほぼ同一の傾向を持つ。図から

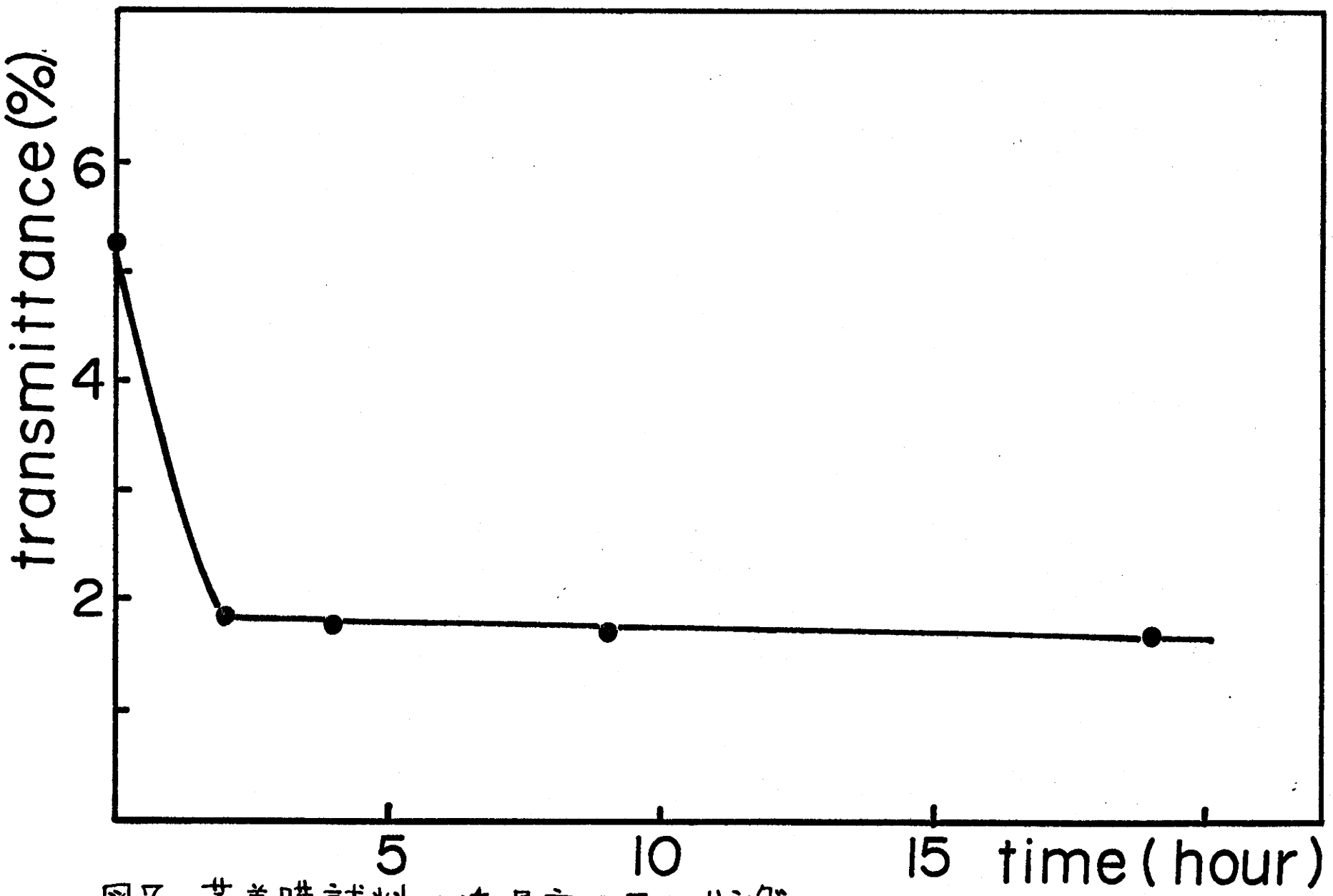


図7. 蒸着膜試料の透過率のアニーリング時間依存性。

130°C、25時間のアニーリングで蒸着膜は充分安定な構造になっている事がわかる。

m.q.試料に対してはアニーリングは欠陥の数を減少させる働きをすると考えられる。しかし本研究においては アニーリング前後でm.q.試料の導電率や光吸収係数の値にはほとんど変化が現われなかった。

以上の事から、本研究で行なったアニーリングにより、蒸着膜はm.q.試料と同一のものと見なせうる。

3.3節 銀の含有量の確認

試料中の銀の組成比についてはX線マイクロアナライザー(EMX)によって調べた。図8は銀を1原子%と2原子%仕込んだ蒸着膜の試料から検出された銀の特性X線の強度比を示している。仕込み量に比例した強度比が得られている事から、銀は仕込み量通りに蒸着膜に含まれている事がわかる。また EMXで査定した限りにおいて、銀は試料中に均質に含まれていた。m.q.試料についても同様に銀は仕込み量通りに含まれている事が確認された。

しかし bubble blowing technique による試料については、風船をふくらます元の母材が1及び4原子%の銀を含んでいたにもかかわらず、検出された銀の量はそれぞれ0.85及び3.0原子%であった。これはヘリウムガス

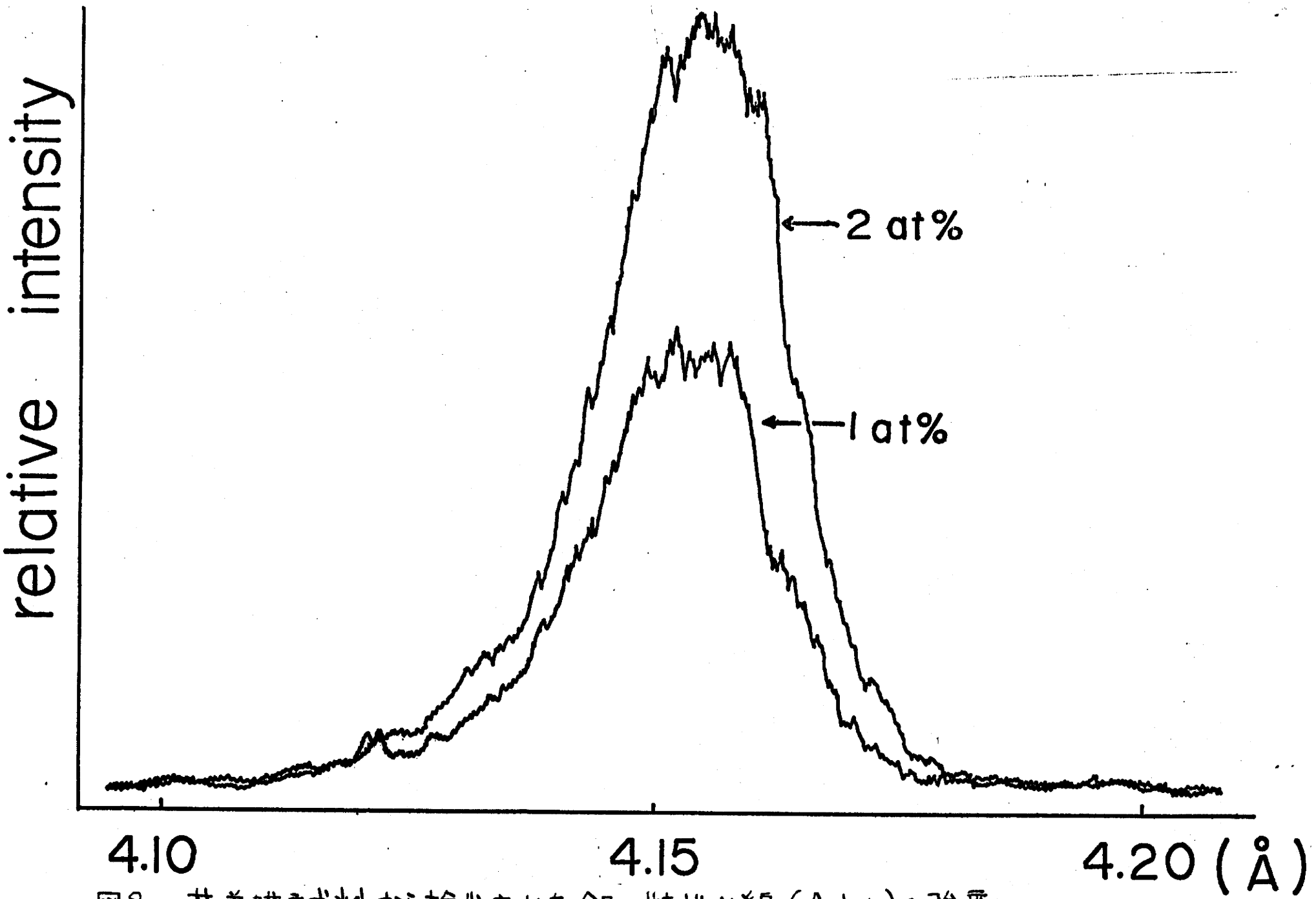


図8. 蒸着膜試料から検出された銀の特性X線($AgL\alpha_1$)の強度。
図中に示してあるのは銀の仕込み量。

の吹き込みを行なった温度が比較的低温（400℃前後）になちざるを得なかったので銀の析出があったためと思われる。しかし、EMXで査走した限りでは大きな銀の固まりの様なものは存在しなかった。

第4章　実験方法と結果

4.1節　イオン伝導

1.3節でも述べた様に、1原子%以上の銀を含む非晶質As_2Se_3において銀イオンによるイオン伝導が存在する事が報告されている。そこで、非晶質As_2Se_3の伝導機構に対する銀不純物の効果を調べる際にはイオン導電率の大きさの評価を行う必要がある。しかしカルコゲナイド系非晶質半導体は高抵抗であるので、通常よくなされるTubandt法[44]などによる輸率の測定からイオン導電率を決める事は困難である。

そこで本研究では銀イオンによる完全なイオン伝導体であるAg_4RbI_5[45]を用いて図9(a)の様な構成を作ってみた。この様な構成は超イオン伝導体の研究[46,47]において、しばしば用いられる。もし試料が銀イオンによるイオン伝導性を持つとすると、銀イオンの電気化学ポテンシャルη_iは銀電極、Ag_4RbI_5、試料を通じて等しくなる。また試料と銀電極の中では電子の電気化学ポテンシャル(フェルミレベル)η_eと銀イオンの電気化学ポテンシャルの和は銀原子の化学ポテンシャルξ_aに等しく常に一定であるので、試料の中でのフェルミレベルの位置と銀電極の中でのそれとは一定の相対的な位置関係にある事になる。すなわち、両電極でのフェルミレベルの間には一定

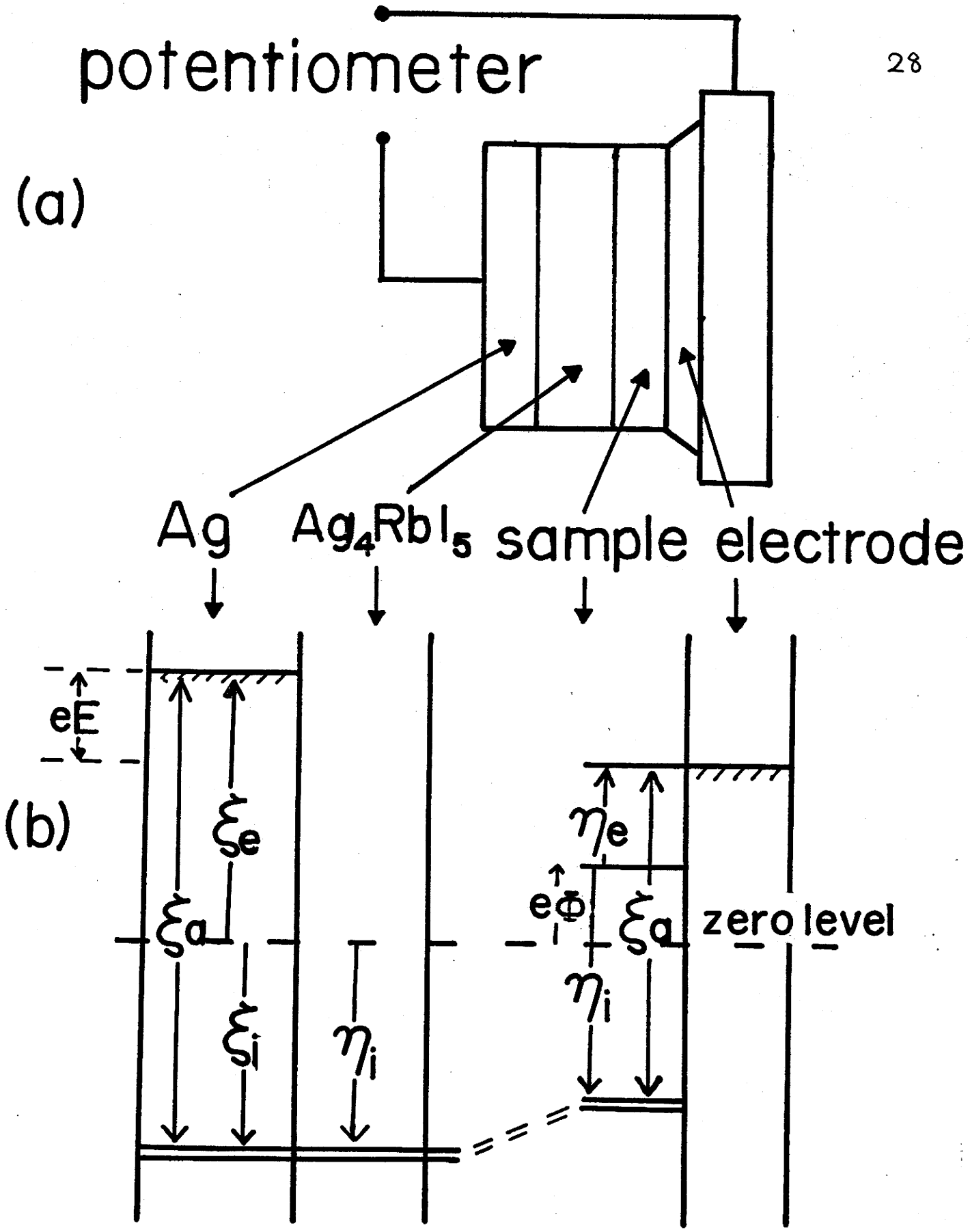


図 9. イオン導電率の評価に用いた構成(a)とそのエネルギー図(b). ξは化学ポテンシャル、ηは電気化学ポテンシャル、Φは静電ポテンシャル、Eは起電力を表わす。また、添字はiがイオン、eが電子、aが原子に関する事を示す。

の差が生ずるので起電力Eが観測されるはずである。逆にこの様な構成を作った時に、両電極間に安定な起電力を検出できれば試料がイオン伝導性を持つ事を示唆していると言える。前述の様にイオンが可動な物質の中ではイオンの電気化学ポテンシャルη_iは一定のはずであるが、図9(b)においては破線で示した様に一定値を取っていない。これは本研究で用いた試料のイオン導電率が小さいためにイオンが平衡に達するのに時間を要し、平衡になっていない時にはイオンの電気化学ポテンシャルは試料内で一定になっていないと考えられるからである。これを本研究で問題にする起電力の時間的変動の原因と考えた。

試料としては銀を2及び4原子%含む溶融急冷試料を20μm程度の厚さに研磨したものを用い、電子電極としては研磨の便利のために導電性接着剤ドータイトを用いて図9(a)の構成を作った。そして銀電極と電子電極の間の開放状態での電位差をポテンショメーターで測定した。測定はなるべくイオン導電率を大きくするため高温が望ましいが、試料の軟化を防ぐために130°C[48]で行なった。また雰囲気は真空である。

その結果、両電極の間には50～200mVの比較的安定な起電力が検出された。しかし、測定用試料を含めた系全体としての検出感度は見掛け上低かった。ことに厚い試料を用いたり、銀を含まない試料を用いたり、あるい

は測定温度を下げたりすると起電力を検出する事がかなり困難であった。したがって、これらの事から試料には銀イオンによるイオン伝導が存在すると考えられる。しかし、この検出感度が低くなっている事は測定系に試料の持つ大きな抵抗が直列に加わっているためであり、イオン導電率は小さいものと考えられる。

図10及び図11はそれぞれ銀を4及び2原子%含む試料で観測された起電力の時間的変動を示す。測定の初期にはかなり変動していくが、充分時間が過ぎるとほぼ一定値に近づく。数時間という程度の時定数で変動していくという事は金属・半導体界面の電位差のためとは思えないので、これはイオンの移動によるものと考えられる。すなわち、前述の様にこの電位差の時間的変動は試料中でイオンが平衡に達する過程として起っていると考えられる。

これらの実験結果からイオン導電率の大きさの評価を試みる。イオンの濃度勾配があると、それによる電荷分布を打ち消す様に電子は再配置するはずだから電極間には電荷の分極が起こる。これはイオンが平衡に達するに至って解消すると考えると、この平衡に達する過程はCR回路のそれと等価なものと見なしうるであろう。それ故、次の式(13)及び式(14)を適用して、平衡の時定数τから抵抗Rを求める事ができる。

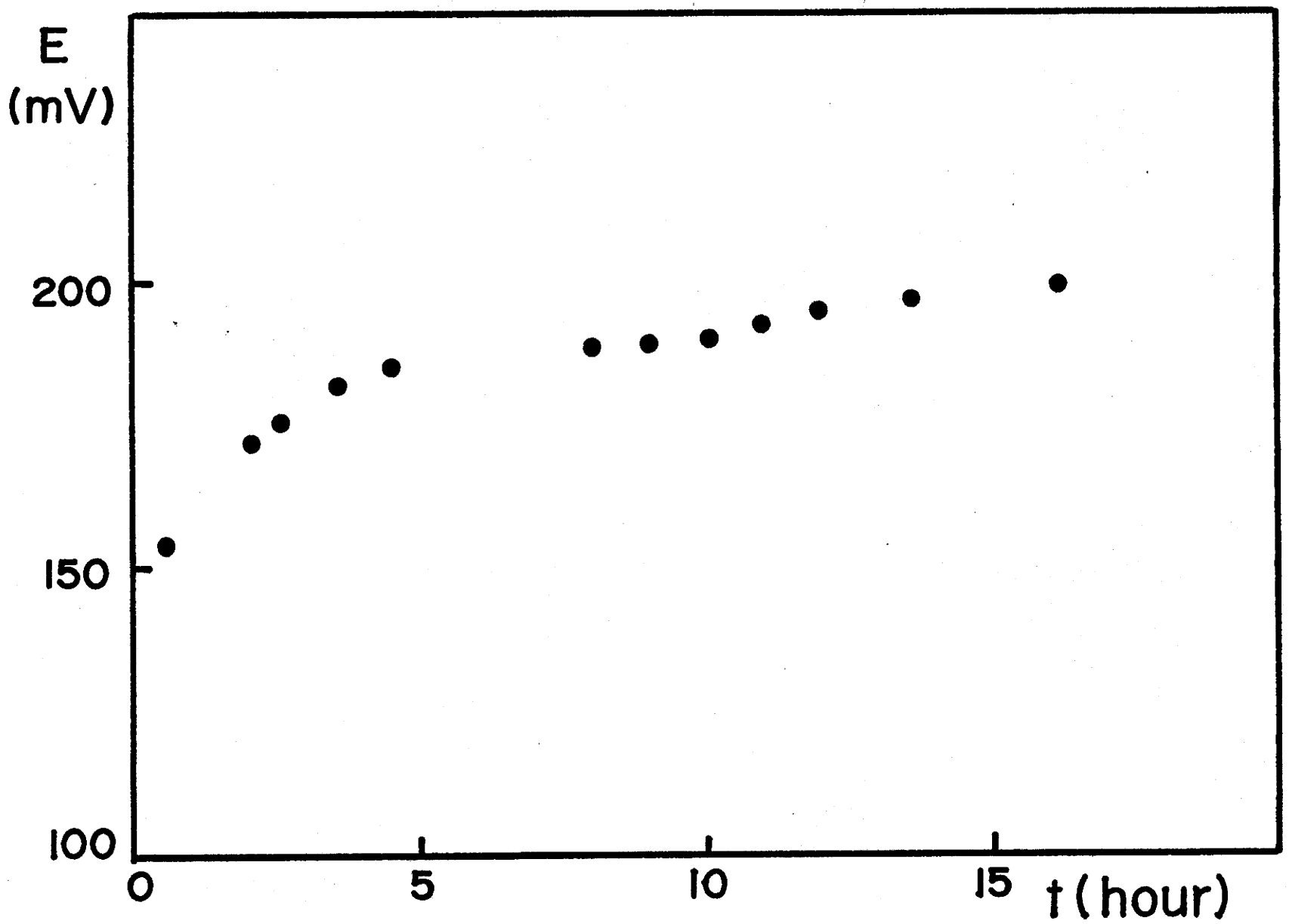


図 10. 起電力Eの時間的変動。試料は $As_{40}Se_{60}Ag_4$。

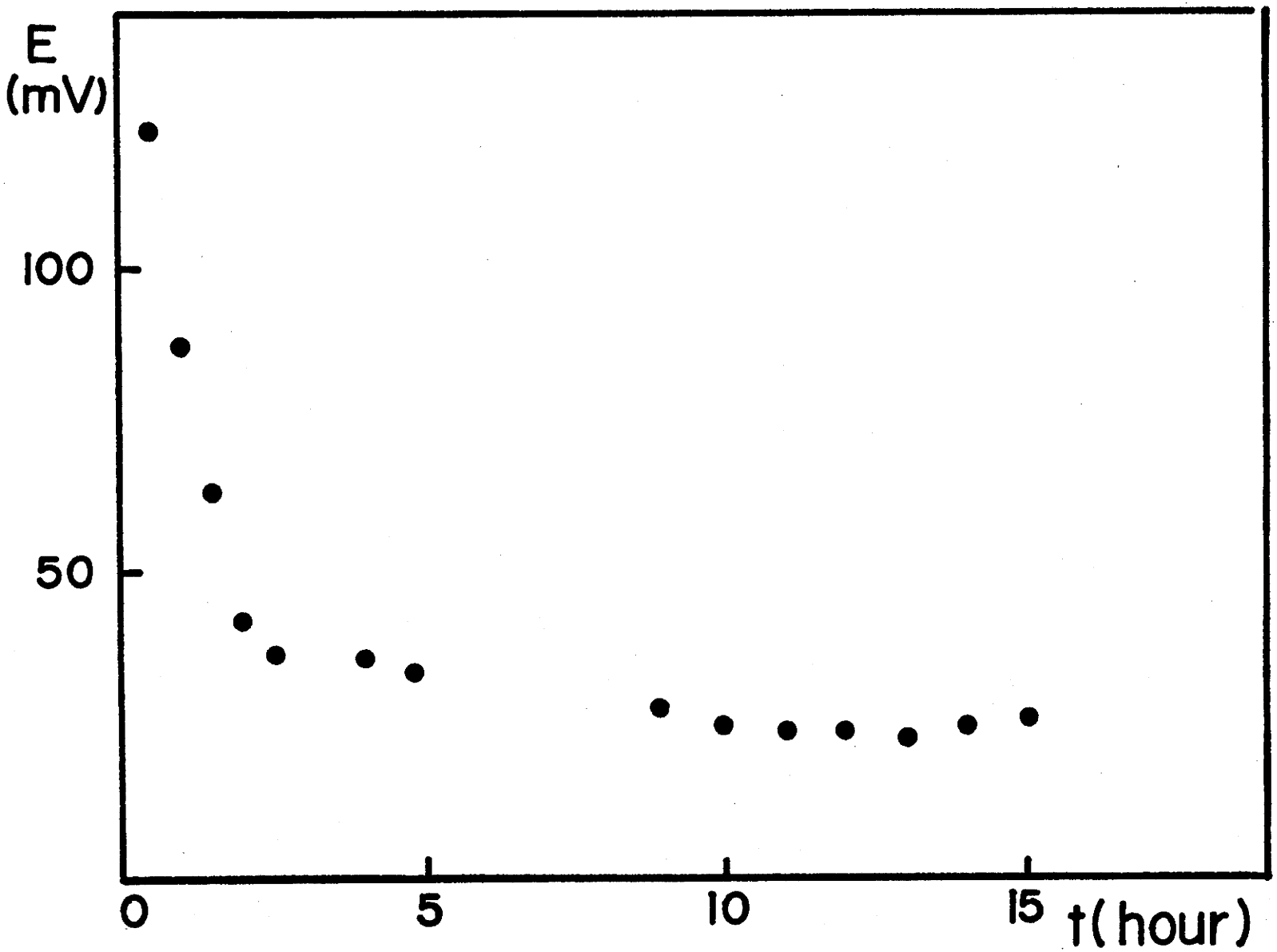


図11. 起電力Eの時間的変動。試料は $As_{40}Se_{60}Ag_2$.

$$E = E_0 \left\{ 1 - \exp(-t/CR) \right\} \tag{13}$$

$$CR = \tau \tag{14}$$

ここでEは測定された起電力、E_0はその初期値、Cはキャパシタンスを表わす。Cの値は他の実験[34]で測定されている非晶質As_2Se_3の比誘電率の値(12.2)の粗い近似値として10を仮定して求めた。この様にして求めたRがイオン導電率によって支配されていると考えると、このRの値からイオン導電率σ_iの大きさを評価する事ができる。τを$10^3 \sim 10^4$ secと見積るとイオン導電率のオーダーとして$10^{-14} \sim 10^{-15}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$が得られる。勿論、この大きさは次節で述べる電子導電率よりはるかに小さい。

以上の事より、1原子%またはそれ以上の高濃度の銀を含む非晶質As_2Se_3は銀イオンによるイオン伝導性を持つが、その大きさは電子導電率よりかなり小さく、電気的性質はすべて電子的なものとして解釈してよいと考えられる。

4.2節　電子伝導

直流電子導電率の測定用試料としては溶融急冷試料を研磨によって成型し、これの両面に金を電極として蒸着したものを用いた。非晶質As_2Se_3は高抵抗であるので

表面の漏れ電流に注意しなければならない。これを除去するために、ガードリングを電極の回りに取り付けた。測定はヘリウムガスの雰囲気中で、20°C～130°Cの温度範囲で行なわれた。また実験に使用された印加電圧の範囲ではオーミックである事を確かめた。図12はいろいろな銀濃度を持つ試料の温度依存性を示す。測定された温度範囲では熱活性化タイプであり、次式でよく表わされる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-E_a / kT\right\} \tag{6}$$

また、導電率の実験において有意な添加効果の見い出される銀の濃度は 0.02 原子%以上である。図13は室温における導電率の値を銀濃度の関数として書き直したものである。導電率は 0.05 原子%の微量の銀添加によって減少し、それ以上の添加によっては増加する。図14は導電率の pre-exponential factor σ_0 の銀濃度依存性を示す。0.1 原子%以下で減少し、その後はほぼ一定となる。図13における導電率の減少は主にこの σ_0 の減少による。図15(a)は導電率の活性化エネルギー E_a の銀濃度依存性を示す。0.5 原子%程度までの銀添加に対して活性化エネルギーは大きく減少し、その後はほぼ銀濃度に対して直線的に緩やかに減少する特徴を持っている。

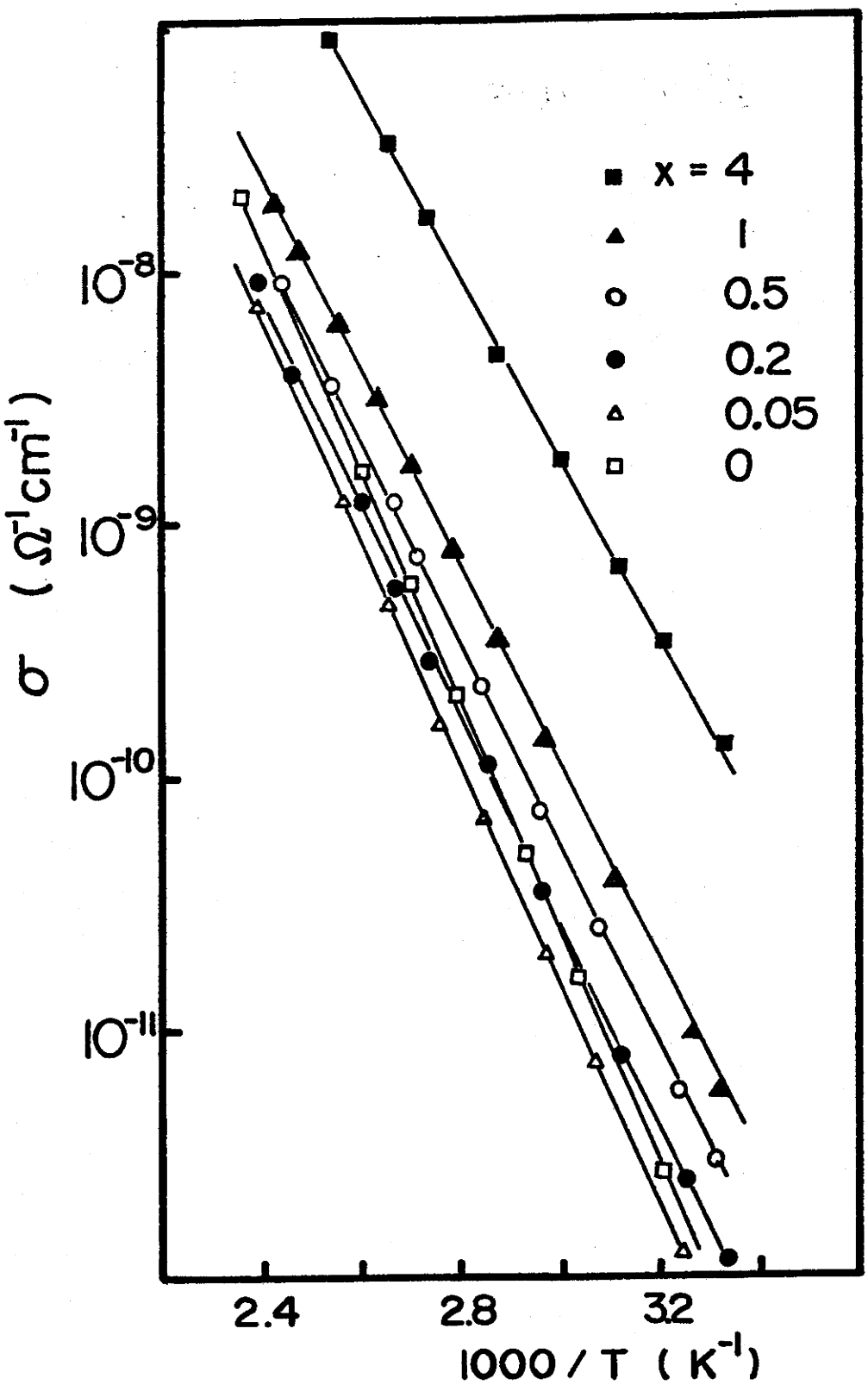


図12. 導電率σの温度T依存性. 図中の数字は試料 $As_{40}Se_{60}Ag_x$ の組成を示す.

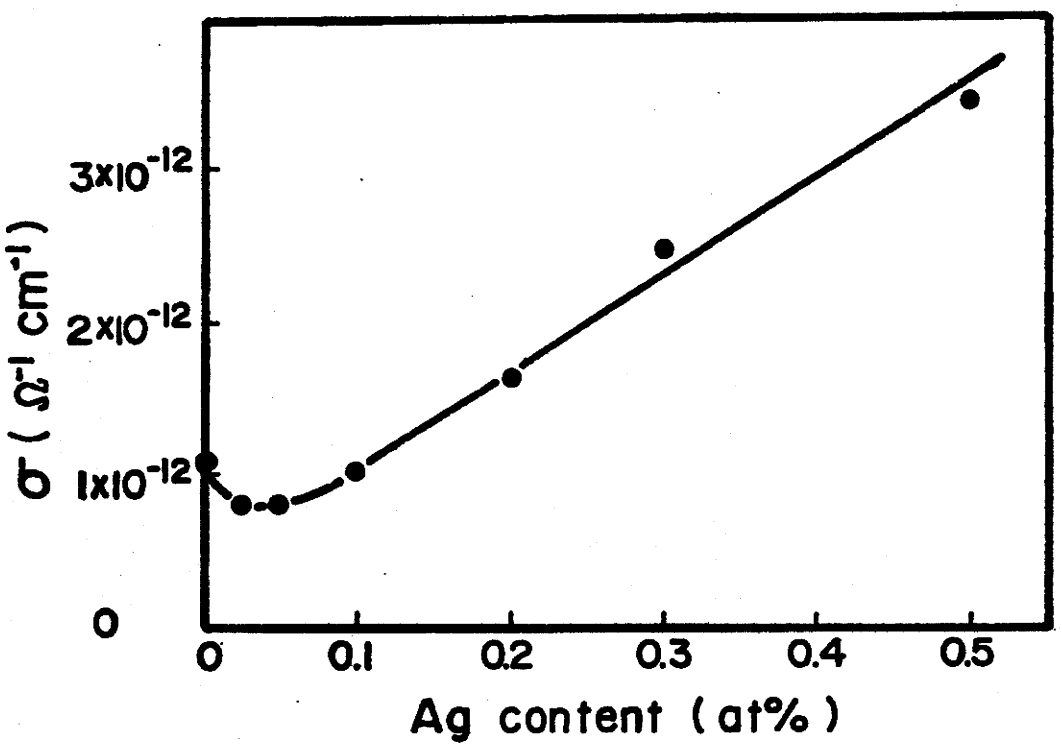


図13. 室温における導電率σの銀濃度依存性。

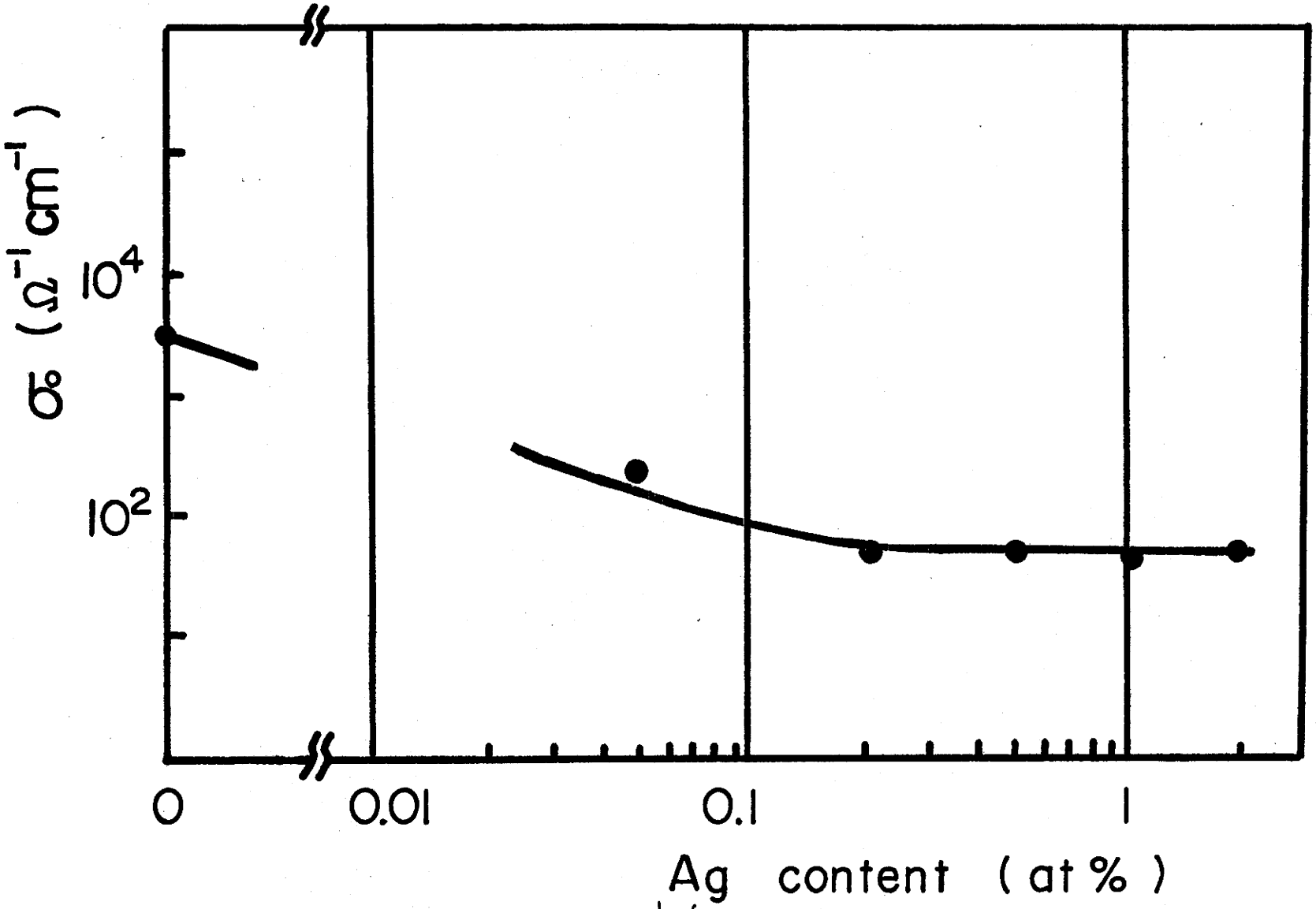


図 14. 導電率の pre-exponential factor σ_0 の銀濃度依存性。

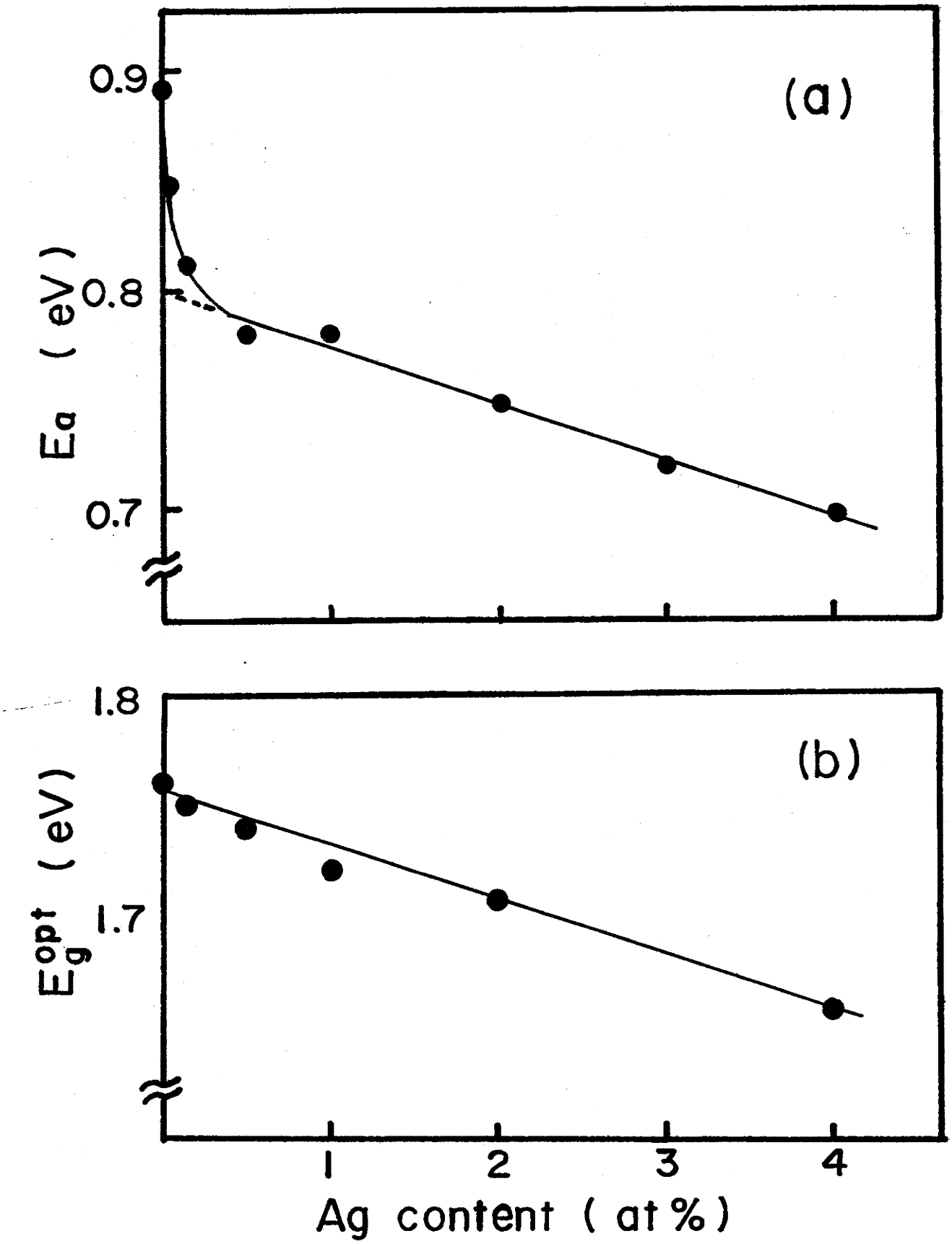


図15. 導電率の活性化エネルギー Ea (a) と
光学ギャップ E_g^{opt} (b) の銀濃度依存性。

4.3 節　光吸収係数

光の透過率の測定系を図16に示す。透過光は分光器（リツー応用光学製MC-10型ならびにJASCO製CT-1）を通して、PbS光導電セル（浜松テレビ製）か光電子増倍管（同上製R376）で検出した。7500 Å より長波長に対してはPbS光導電セル、短波長に対しては光電子増倍管が用いられ、その出力をロックイン増幅器により検出した。

次に吸収係数の求め方について簡単に述べる。試料表面での多重反射を考慮して、透過率tは次の様になる。

$$t = (1-R)^2 / \left\{ \exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d) \right\} \tag{15}$$

ここでdは試料の厚さ、Rは試料表面の反射率、αは吸収係数である。$\alpha d > 1$ なる吸収係数の大きい領域に対しては式(15)は次の様に近似できる。

$$\alpha = \frac{1}{d} \left\{ \ln \frac{1}{t} + \ln (1-R)^2 \right\} \tag{16}$$

吸収係数を求めるには式(16)を用いたが、ここでRは0.16とした。これは次の様にして決定した。透過率のスペクトルは図17の様になり、長波長側はすべての試料に対してほぼ一定の透過率0.7になる。この値は式(15)で

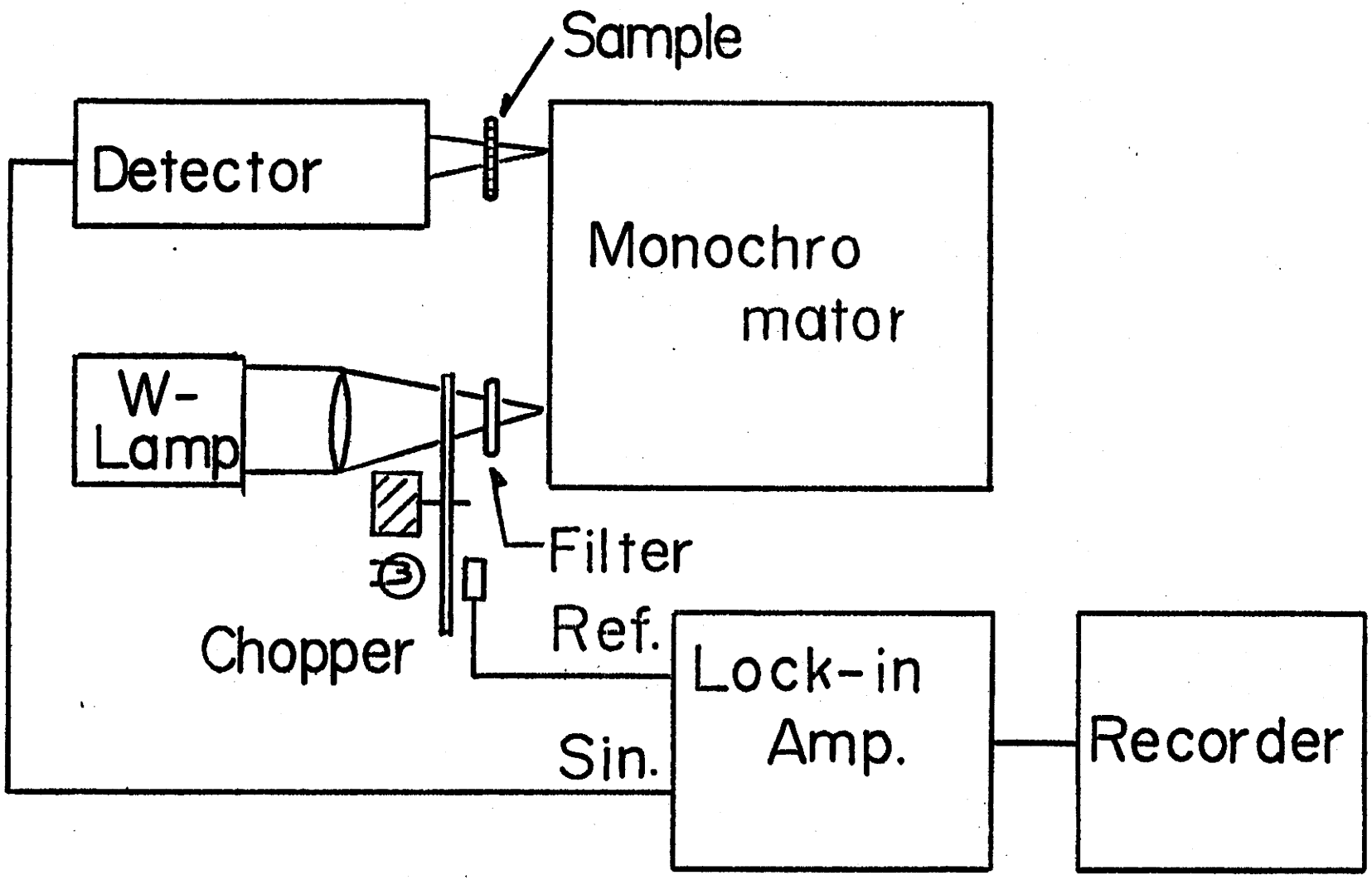

Sample
Detector
Monochro
mator
W-
Lamp
Filter
Chopper
Ref.
Lock-in
Amp.
Sin.
Recorder

図16. 透過率の測定系

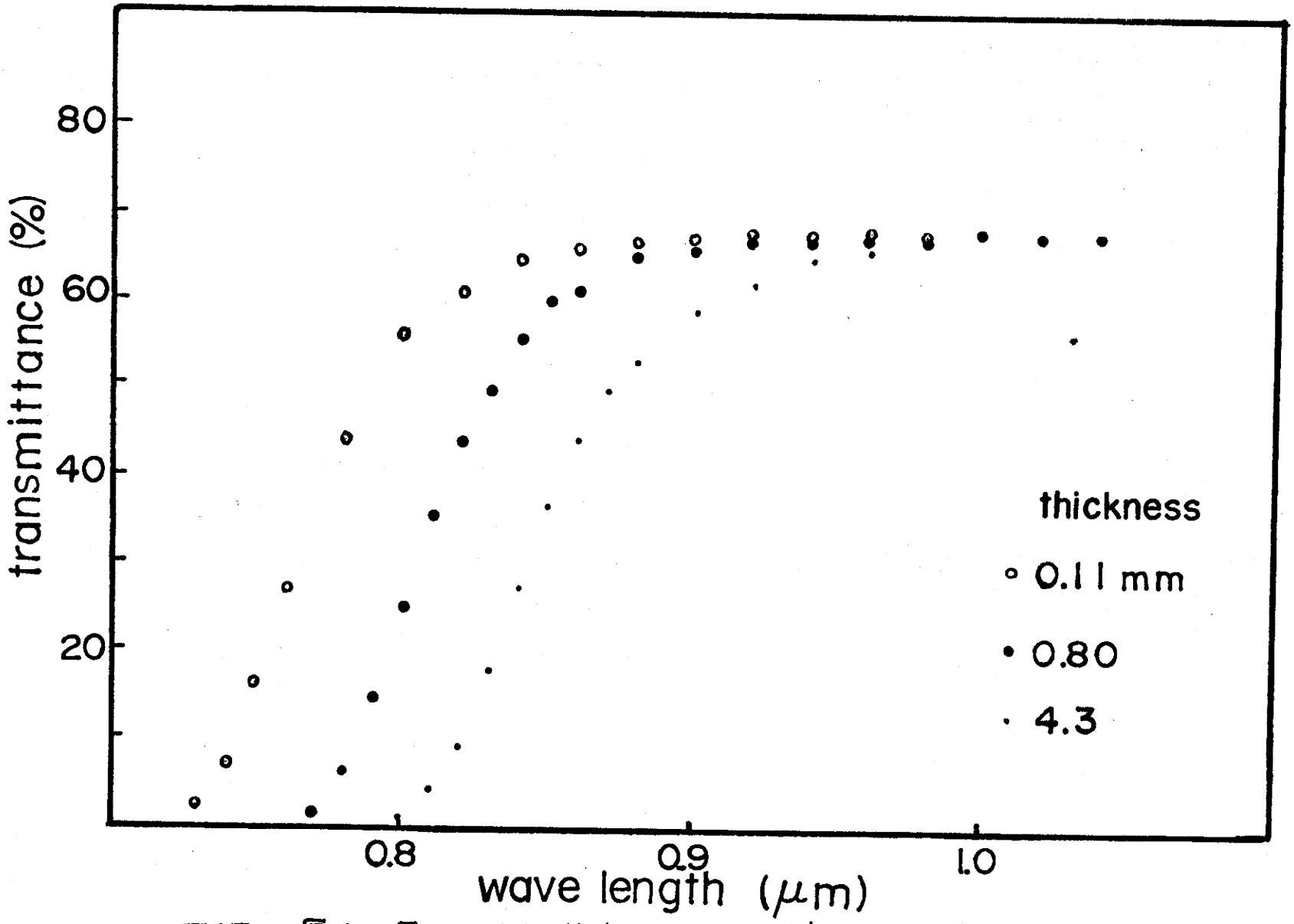


図17. 厚さの異なる非晶質 As_2Se_3 の試料の透過率の波長依存性。

$\alpha d = 0$ としたものである。すなわち、

$$0.7 = (1-R)/(1+R) \tag{17}$$

式(17)より $R=0.16$ とした。また式(16)より α を求める際の透過率のデータとしては10%以下のもののみを用いたが、これは透過率はなるべく小さいものを用いた方が誤差を生じないためである。なぜならば、式(16)において、t が小さければ第2項は第1項に比べて小さく、R の誤差が α にきいてこないためである。

非晶質 $As_{40}Se_{60}Ag_x$ の吸収係数の実験結果を図18にまとめて示す。種々の銀濃度を持った非晶質 As_2Se_3 の吸収係数 α を光子エネルギー $\hbar\omega$ の関数として示している。3.1節で述べた様に $10^4\ cm^{-1}$ 以上の吸収係数の大きい領域は蒸着膜を用いて求め、$10^3\ cm^{-1}$ 以下の小さい領域は溶融急冷試料を用いて求めた。図中の実線で示す様に、これら二種類の異なった方法で作製した試料から得られた吸収係数の値は無理なく接続する。また、図中の破線で示すのは bubble blowing technique による試料に関する結果である。この試料の銀濃度は図中に書き込んである。この試料は両面が平面でなく多少湾曲している事、またそれ故、厚さの測定が困難である事等のため、他の準備方法による試料に比べて実験誤差は大きい様である。しかしその吸収係数は明白な銀濃度依存性を持ち、蒸着膜

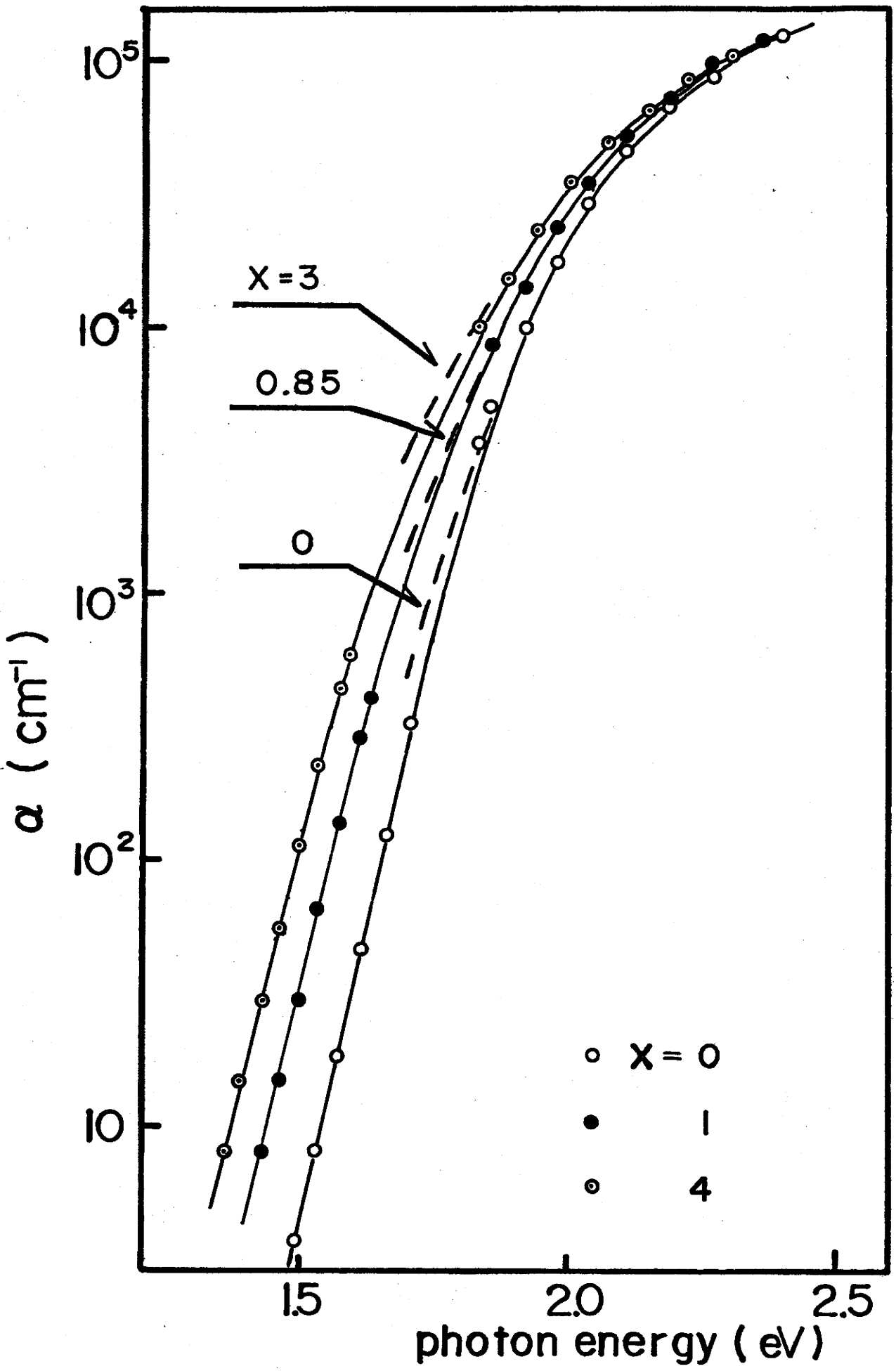


図18. 吸収係数 α の光子エネルギー依存性。図中の数字は試料 $As_{40}Se_{60}Ag_x$ の組成を示す。

と溶融急冷試料の吸収係数を接続する役割を果たしていると見なせる。これらの吸収係数曲線はすべての銀濃度に対して2.2節で述べた様な一般的な特徴をみたしている。すなわち、バンド間遷移は式(7)で表わされる非直接遷移型であり、低エネルギー側の遷移は指数関数的な式(8)でよく表わされる。

図19は非直接型バンド間遷移で表わされる吸収係数の大きい領域の結果を拡大したものである。図20は図19から$(\hbar\omega\alpha)^{1/2}$と$\hbar\omega$の関係を求め、それを示したものである。どの銀濃度の場合についても直線によく乗っている。光学ギャップE_g^{opt}は$(\hbar\omega\alpha)^{1/2}$が0になる光子エネルギーとしてこの図から求める事ができる。この様にして求めた光学ギャップの銀濃度依存性を図15(b)に示す。光学ギャップは銀添加により、ほぼ直線的に減少している。

図21は図18の低エネルギー側の指数関数部分を拡大したものである。比較のためKolomietsら[12]による結果を破線で示してある。本研究における測定ではすべての銀濃度に対して勾配U_0の値はほぼ一定であるのに対して、Kolomietsらのものは一定でない。この点が一致しないがこれは彼らの測定では準備した試料の厚さの範囲が限られているために精度が落ちているためだと思われる。本研究で得られたU_0の値を表1に示す。銀添加によって、U_0の値は多少増加する様にも見えるが、2~3 meVの測定誤差があるのでほぼ一定と見なせる。

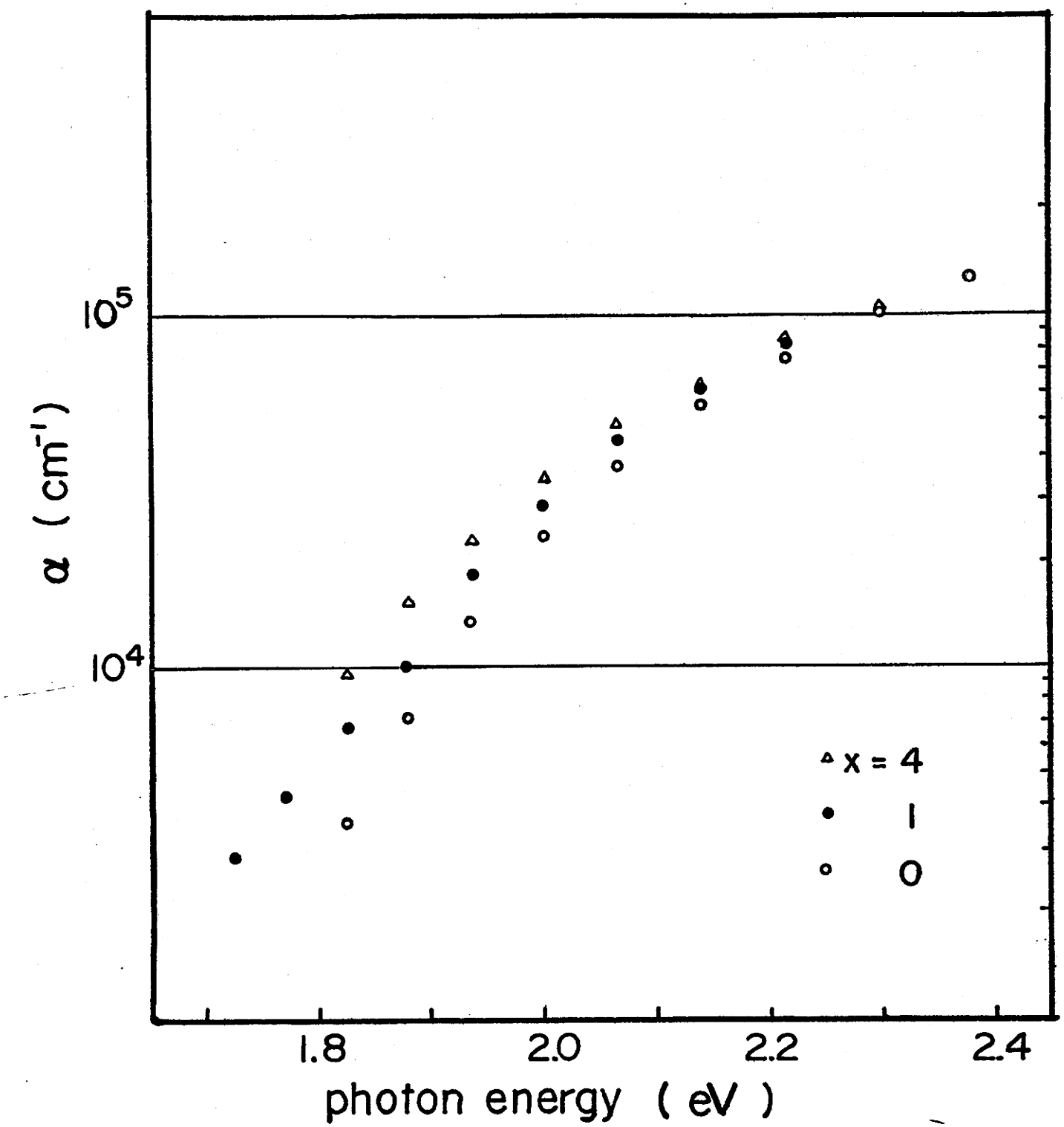


図19. 吸収係数αの光子エネルギー依存性。
図中の数字は試料 $As_{40}Se_{60}Ag_x$ の組成を示す。

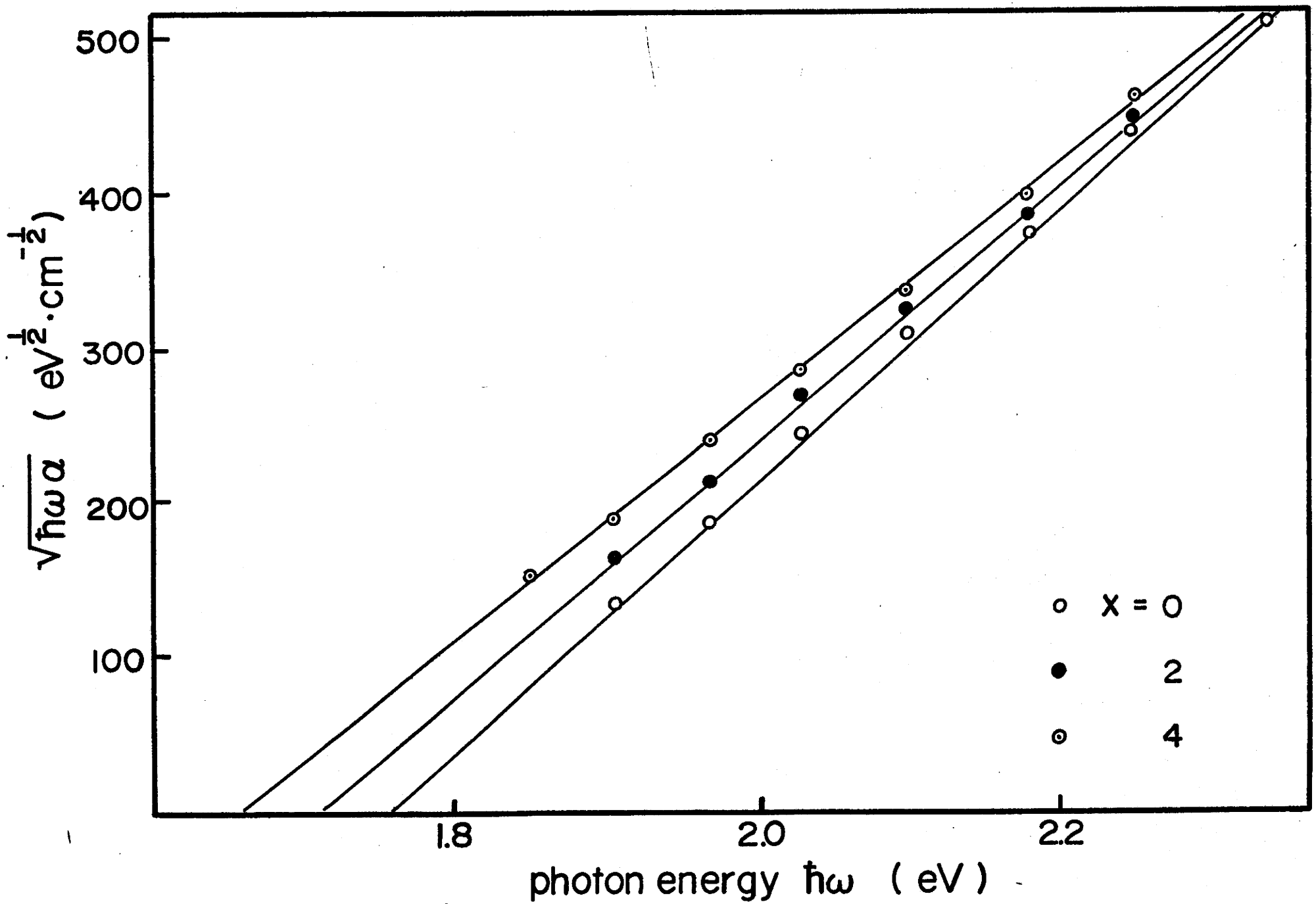


図20. $\sqrt{\hbar\omega\alpha}$ と $\hbar\omega$ の関係. α は吸収係数を示す。また、図中の数字は試料 $As_{40}Se_{60}Ag_x$ の組成を示す。

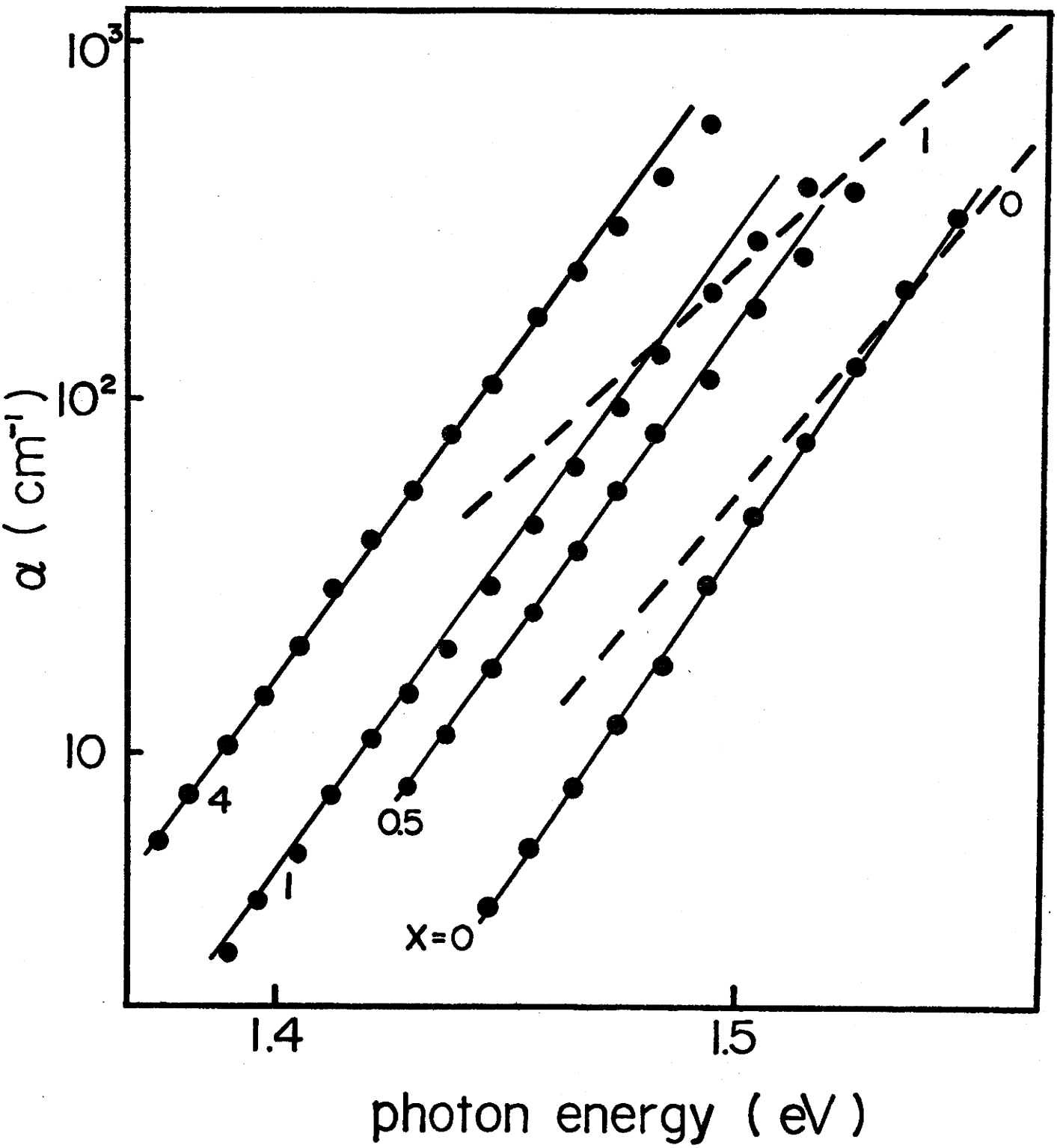


図21. 吸収係数αの指数関数部分。図中の数字は試料 $As_{40}Se_{60}Ag_x$ の組成を示す。また破線は Kolomiets ら[12] による結果を示す。

composition	U_0 (meV)
$As_{40}Se_{60}$	47
$As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$	51
$As_{40}Se_{60}Ag_{1}$	50
$As_{40}Se_{60}Ag_{4}$	51

表1. 指数関数部分の傾きU_0

図22は光子エネルギー1.53 eVにおける吸収係数の値を銀濃度の関数として書き直したものである。吸収係数は導入した銀の量に比例して増加している。

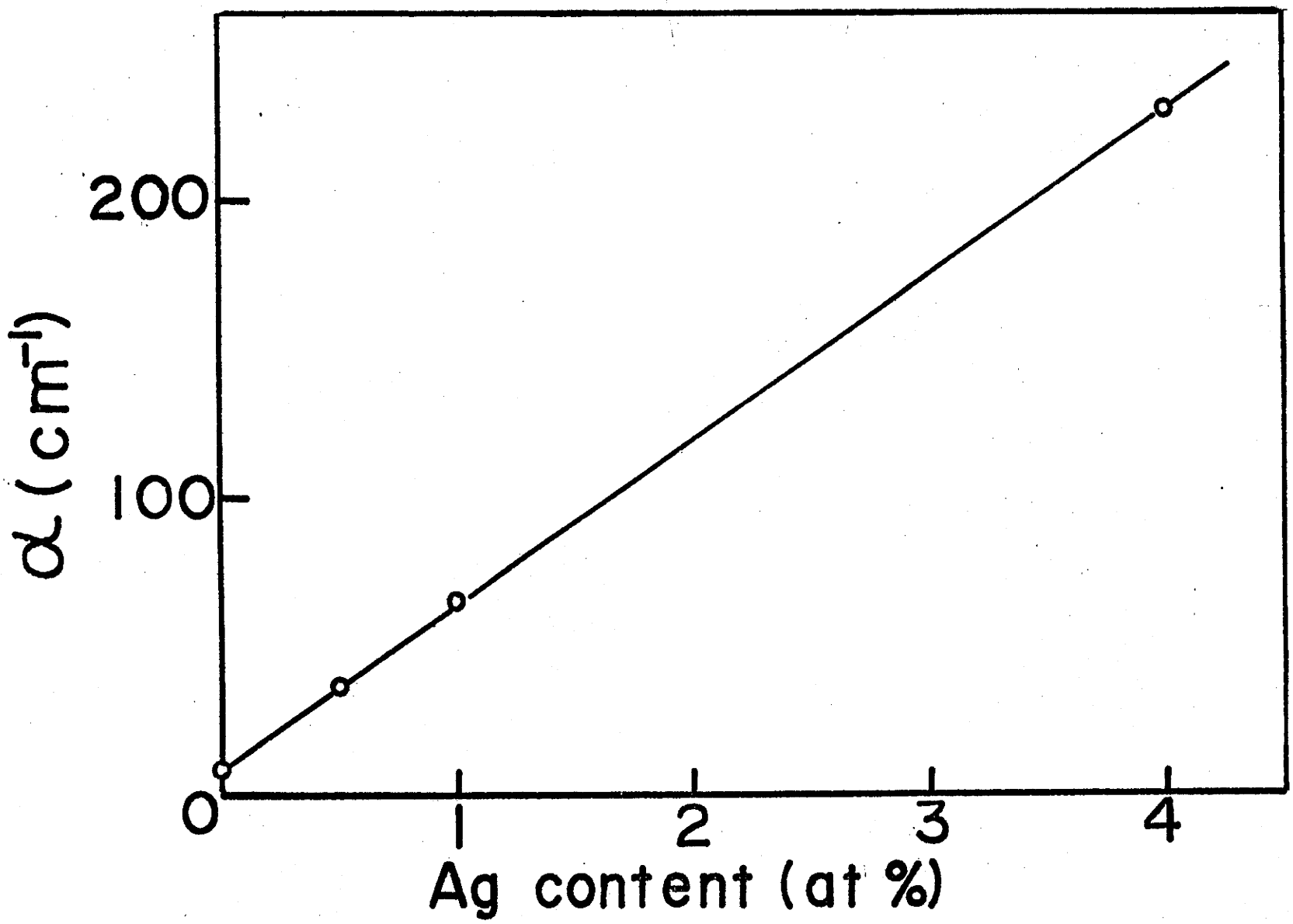


図22. 1.53 eV の光子エネルギーに対する吸収係数 α の銀濃度依存性。

第5章　考察

5.1節　結果の解析

前章で示した実験結果に基づき、非晶質As_2Se_3に銀を添加していった時の電子状態の変化について考察を加える。ここではエネルギー状態密度に関して図1の様なStreet-Mottモデルに基づいて話を進める。光学ギャップは図1において(E_A-E_B)である。また非晶質ではポテンシャルがゆらいでいるので、これに帰因する局在状態がバンドの裾に存在する。そしてそのエネルギー幅をΔEとすると図1ではこれは(E_B-E_V)である。

図15において光学ギャップは銀の添加に対してほぼ直線的に減少する。この減少の割合は約0.25eV/原子%Agである。また導電率の活性化エネルギーは0.5原子%程度までの低濃度の銀添加によって大きく減少し、それ以上の添加に対しては緩やかに減少する。そしてこの高濃度側の緩やかに減少する部分を直線で近似すると、その減少の割合は約0.25eV/原子%Agとなり、光学ギャップの減少割合に等しい。この事が何を意味するか次に考察する。

4.1節で述べた様にイオン導電率は測定された導電率の値に比べてはるかに小さいので、電気伝導の結果はすべて電子的なものとして解釈できる。また、2.1節で説明した事柄から本研究における電子伝導は移動度端に

励起されたキャリヤによるバンド伝導によると考えてよい。それ故、導電率の活性化エネルギーはフェルミレベルE_fと価電子帯側の移動度端E_Vの間のエネルギー差を与える。本研究では伝導型を確認できる様な実験は行なっていないが、多くのカルコゲナイド系非晶質半導体で採用されているP型を仮定した。[49] 銀を添加していくと光学ギャップ(E_A-E_B)が減少するので、一方または両方のバンド端が移動していくと考えられる。そしてもし局在状態のエネルギー幅ΔEが変わらないなら、このバンド端の移動に引きずられて移動度端の方も一緒に動く事になる。しかも高濃度の銀の添加では光学ギャップ(E_A-E_B)の変化と活性化エネルギーすなわち(E_f-E_V)の変化が一致しているので、フェルミレベルの方は動かずに価電子帯側のバンド端が動き、そしてそれに引きずられて移動度端も動いていると考えられる。

また、0.5原子%以下の低濃度の銀の添加に対しては光学ギャップの変化は小さくほとんど無視できるのに対して、導電率の活性化エネルギーはかなり大きく減少している。したがって、この濃度範囲の銀添加は主にフェルミレベルを動かしていると考えられる。

さて、この様に結論するには仮定が一つ必要であった。それは局在状態のエネルギー幅ΔEすなわち(E_B-E_V)が銀添加に対して不変であるという事である。ところで2.2節でも簡単に触れた様にΔEは光吸収係数における指

数関数部分の勾配U_0と関係している。それ故、もしU_0の値が銀添加に対して不変ならΔEも不変と考えられる。表1に示した様に本研究ではU_0の値はいろいろな銀濃度の試料に対して一定であるので、この事からΔEは不変と考えてよいと思われる。

しかし別の根拠もある。MottとDavis[50]によると局在状態のエネルギー幅ΔEは導電率のpre-exponential factor σ_0とも関連している。非晶質$As_2S_3Ag_x$系においてはXの増加にともなってσ_0は増加するが、これは移動度端の移動によるΔEの減少に由来すると彼らは考えている。そしてこの系における導電率の活性化エネルギーの銀添加による減少はこの移動度端の移動によると説明している。しかし本研究の$As_2Se_3Ag_x$系の場合はσ_0は図14に示す様にXの増加に対してむしろ減少する傾向があるので、移動度端の移動によるΔEの減少は期待できない。それ故、活性化エネルギーの減少をΔEの減少によって説明する事は困難である。

結局、$As_2Se_3Ag_x$系では銀添加は0.5原子%以下の低濃度領域では主にフェルミレベルを価電子帯側に動かし、それ以上の高濃度領域ではフェルミレベルはもはやほとんど動かずに価電子帯側のバンド端を徐々に上方に動かしているという様に理解できる。この様子を図23に示す。ここで数値は室温に関するものである。禁止帯幅は温度によって変化するので、フェルミレベルと移動度端の両

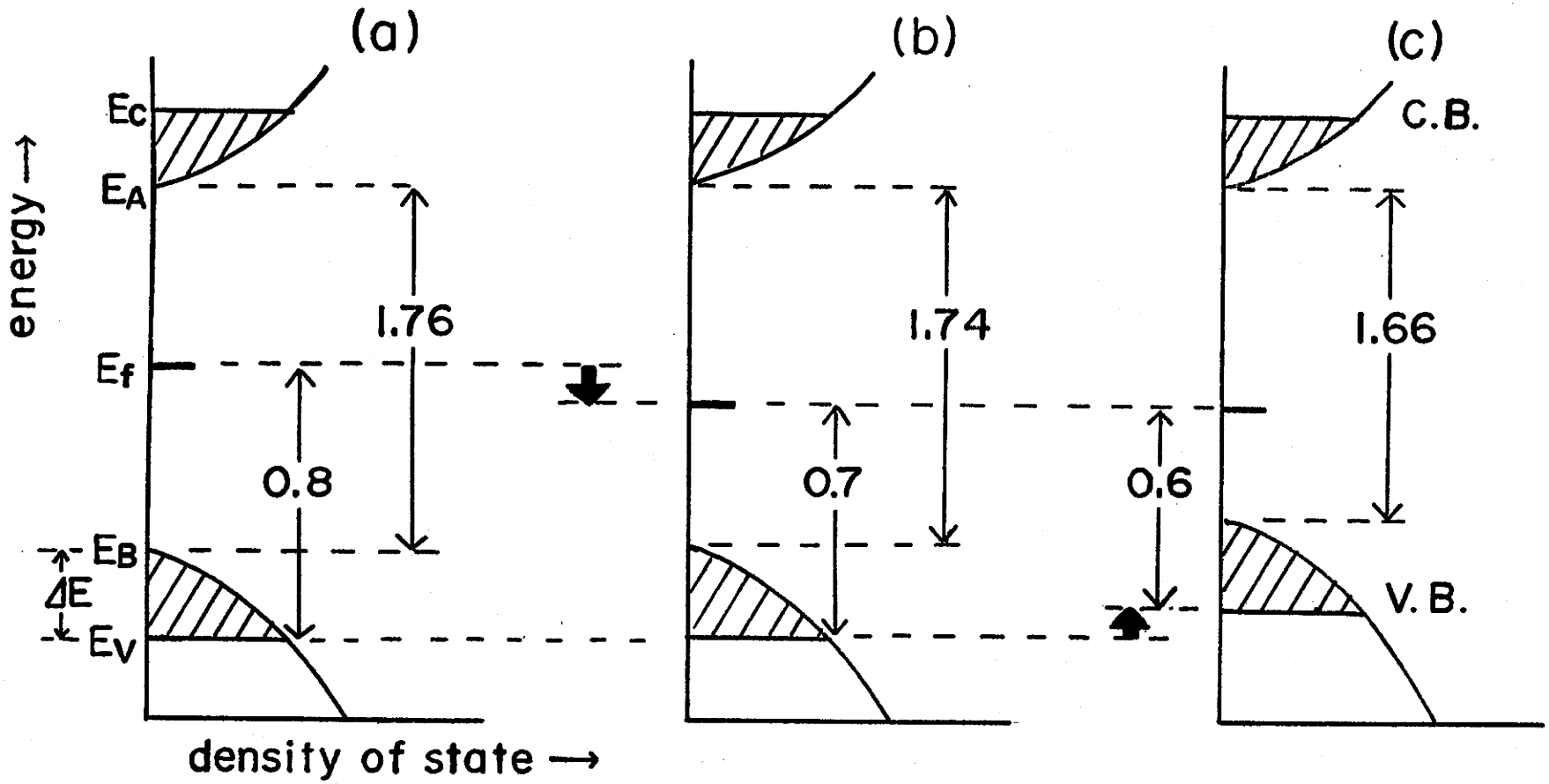


図 23　As_2Se_3 における銀添加によるギャップ付近の状態の変化の様子。(室温)
(a) 未添加 (b) 0.5 原子% 添加 (c) 4 原子% 添加。　図において E_A, E_B は光学的バンド端、E_c, E_v は移動度端を示す。斜線は局在状態を示し、ΔE は局在状態のエネルギー幅を示す。0.5 原子% の銀添加ではフェルミレベル E_f が主に動き、それ以上の銀添加ではバンド端のみが動く。この図ではフェルミレベルとバンド端の変化のみに注目しているので、ギャップ中央の状態密度（図 1 における D^+, D^-）は省略してある。

のエネルギー差も次の式によって補正しなければならない。

$$E_f - E_V = E_a - \frac{\gamma}{2}\cdot T \qquad (18)$$

ここで γ は禁止帯幅の温度係数である。多くのカルコゲナイド系非晶質半導体で γ は $4\sim8\times10^{-4}$ eV/K[51] であるので、ここでは室温において $\frac{1}{2}\gamma T = 0.1$ eV と仮定した。

5.2節　Street-Mott モデルとの比較.

次に 0.5 原子% 以下の低濃度の銀添加がフェルミレベルを動かしている原因について考察を加える。以前から非晶質半導体、特にカルコゲナイド系においては、構造的自由度のために不純物はその原子価の要請を満たす様に結合できるのでドナーあるいはアクセプターを作れないと考えられてきた。[52] しかし、本研究の結果はフェルミレベルの移動を示している。そこで、このフェルミレベルの移動は銀がアクセプターあるいはドナーを作る事に起因するのかという事が重要な問題となってくる。それ故、本節ではこの事を Street と Mott[7,8] によって提案された欠陥の電子は実効的に負の電子相関エネルギーを持つというモデルに従って考えてみる。

図24はこのモデルに基づいて計算された(付録Ⅲ)

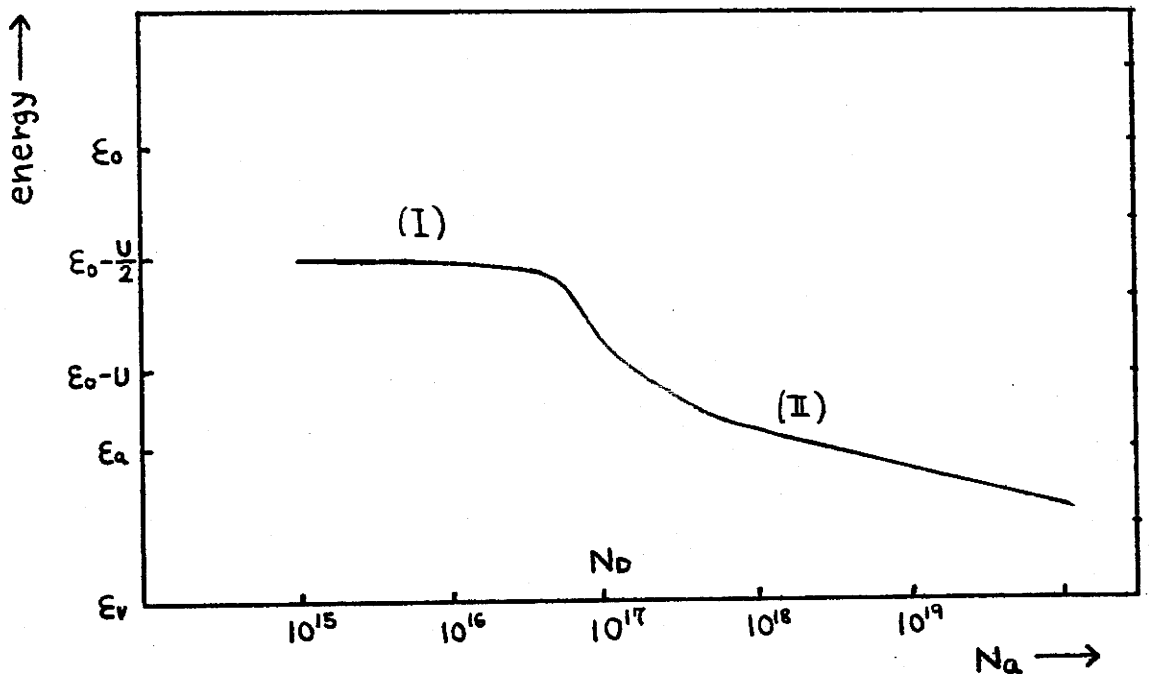


図24. 不純物濃度 N_a に対するフェルミレベルの変化。N_D は欠陥濃度、U は電子相関エネルギー、ε_0 は欠陥準位、ε_a は不純物準位、ε_v は価電子帯の頂上を表わす。フェルミレベルがほとんど変化しない領域(I)と大きく変化する領域(II)の二つの領域がある。

もので、不純物濃度Naに対するフェルミレベルの位置を示している。ここで考えている不純物とはアクセプターの様に電子を受け取る事のできる状態を生ずる添加物の事で、添加したすべての不純物がこの様に働くかどうかは分らない。それ故、この不純物濃度Naは実際の場合の添加不純物濃度とは一致しない可能性がある。図においてε_0は欠陥準位、Uは欠陥の電子相関エネルギー、ε_aは不純物準位、ε_vは価電子帯の頂上を表わす。またN_Dは非晶質中に不可避的に存在する欠陥密度であり、いろいろな考察から10^{17} cm^{-3}程度と見積られている。[53] フェルミレベルの移動に関して二つの領域が存在する。一つはN_Dより小さい不純物濃度側であり、ここでは欠陥の帯電状態が変化する事（D^+とD^-の密度が変化する）によってフェルミレベルの移動が補償されるので移動量はわずかである。もう一つはN_Dより大きい不純物濃度領域であり、ここではフェルミレベルは主に不純物がアクセプターとして働く事により動き、その移動量はかなり大きくてよい。ここで、前者の低濃度側の領域を(I)、後者の高濃度側の領域を(II)とする。

さて、本研究における実験では0.01原子％（10^{18} cm^{-3}）程度の銀添加によっては有意な添加効果は見い出されなかった。それ故、この程度の銀添加によってはフェルミレベルはほとんど動いていないと判断できる。そしてそれ以上の0.05～0.5原子％（10^{19}～10^{20} cm^{-3}）の銀添加によって

フェルミレベルがかなり動く。また、0.01原子%($10^{18}cm^{-3}$)という数値は図24における欠陥濃度N_Dの$10^{17}cm^{-3}$という数値にかなり近いという事も考慮すると、本研究における銀添加効果の様子は図24でかなりよく表わされていると見なせる。すなわち、本研究における0.01原子%以下の添加効果のほとんど出ない領域が(I)であり、0.05~0.5原子%のフェルミレベルの動いている領域が(II)であると見なせる。この様に本研究の結果はStreet-Mottの立場でかなり説明可能である。

本研究の実験結果をこの様な立場で見ると、0.5原子%以下の添加銀はアクセプター的なセンターを作っている事になる。電子スピン共鳴の実験[54]とX線構造解析[55]ならびに連続X線吸収微細構造(EXAFS)の実験[56]からカルコゲナイド系非晶質半導体に金属元素を添加した場合、金属元素は四配位に結合すると考えられている。銀添加物もこの様に四配位に結合しているとすると、銀は1個の価電子しか持たないので四配位に結合するためには電子の供給を受けなければならない。そのために正孔を生ずると考えれば、銀がアクセプター的なセンターとなる事を理解できる。

5.3節　合金効果

本節では0.5原子%以上の銀添加領域で顕著な禁止帯幅の変化について考察する。禁止帯幅の様な母材を特徴づける量が変わってしまう効果は合金効果と呼ばれるが、非晶質半導体における合金効果の原因は明確でない。

しかし参考になる考えがBullet[57]によって提出されている。彼によると、非晶質As_2S_{3-x}系ではxの増加にともないAs-Asの結合が増えてくるが、このAs-Asの結合軌道はAs_2S_3において価電子帯の頂上を形成しているSの非結合軌道よりややエネルギーが高いので価電子帯の頂上はAs-Asの結合軌道によって占められる様になる。そしてその結果、禁止帯幅も変化し　その値はAs_2S_3の値より小さくなるとされている。

本研究における非晶質$As_2Se_3Ag_x$系の場合も、もしAgがSeと結合する事によって　母材をAs-richの方向へ動かすならば、As_2S_{3-x}系でBulletが主張するのと同様な機構によって禁止帯幅が減少している可能性がある。この様な可能性を確かめるために、$(As_2Se_3)_{20}(Ag_2Se)_2$なる組成の試料を準備し、光学ギャップを測定した。この様な組成においては　銀は自らの原子価の要請を満たす形で添加されているので、母材のAs_2Se_3の組成におけるストイキィオメトリーを狂わせる様な事はないだろう。それ故、もし$(As_2Se_3)_{20}(Ag_2Se)_2$と$(As_2Se_3)_{20}Ag_4$とで光学ギ

ヤップに差があるなら、非晶質As_2Se_3に添加された銀が母材のストイキィオメトリーを狂わせ、その変化が禁止帯幅に反映されていると考える事ができる。しかし、結果は$(As_2Se_3)_{20}Ag_4$の場合と同じであったので、その様な可能性は除去された。

さらに、この実験から非晶質As_2Se_3系では2~3原子%程度のストイキィオメトリーからのずれはあまり電気的および光学的性質には影響を与えないという事がわかるが、この事はSayersらによるEXAFSの実験結果[58]と一致する。彼らによると非晶質As_2Se_3に含まれる結合のうち、もともと約1/3がwrong bondすなわちAs-Se以外のAs-AsやSe-Seの結合である。もしそれが事実なら、ストイキィオメトリーという事は大して重要な意味を持たなくなり、2~3原子%程度のストイキィオメトリーからのずれはあまり物性に影響を与えない事が理解できる。他方、非晶質As_2S_3においては田中ら[59]によると1%程度またはそれ以上のwrong bondは存在しないとされているので、多少のストイキィオメトリーからのずれが結合状態に少なからぬ変化を生じていると考える事が可能であろう。

合金効果の起る理由として他に考えられるのは二つの化合物半導体からなる固溶体という考えである。勿論、これは結晶における三元系化合物半導体からの類推であるが、Andreytchin ら[60,61]は非晶質As_2S_3に種々の不純物を添加した場合の禁止帯幅の変化をこの様な固溶体形成と

いう考え方で説明している。しかし非晶質半導体に異種元素を添加していった場合、常に禁止帯幅は減少する方向にある。それ故、むしろ合金効果の起る理由としては多量の異種元素添加による状態のエネルギー的不確定さの増加が考えられる。異種元素を導入する事でポテンシャルのゆらぎが増加し、このゆらぎがバンド端に反映されれば、光学ギャップは減少するであろう。

第6章　結論

いくつかの方法によって試料を準備する事によって非晶質$As_2Se_3Ag_x$系の基礎吸収端付近の吸収スペクトルを広い範囲の吸収係数にわたって求める事ができた。導電率の結果と共にそれらを解析する事によって、銀添加物の働きがわかった。0.01原子%程度の添加銀は電気的及び光学的性質にほとんど効果を与えないが、それ以上から0.5原子%までの添加銀は主にフェルミレベルを動かしていると思われる。そして、それ以上の高濃度の添加銀は禁止帯幅を変化させる合金効果的な働きをする。

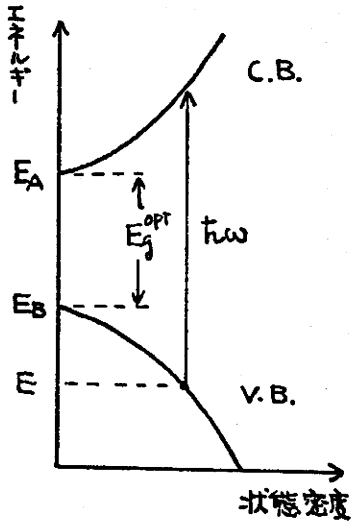
テトラヘドルル系非晶質半導体に続いて、カルコゲナイド系においてもフェルミレベルが動く事は重要な意味を持つと考えられる。しかしその移動量はかなり小さいものであり、これはカルコゲン原子の持つ孤立電子対の存在に由来する構造上の自由度が大きい事がかなりきいていると思われる。

今後の研究の課題として重要な事は、フェルミレベルの移動をさらに他の方法によって確認するという事はもちろんだが、移動の原因を構造的な立場から明らかにする事であろう。電子構造を構造的な立場と結びつけて明らかにしていく事の重要性は結晶半導体の例を挙げるまでもない事である。特に本研究では銀添加物は低濃度と高濃度とで異なった働きをする事が明らかになったが、

この違いを構造的な立場から説明する事は重要な事であろう。長範囲の規則性の欠如のため、非晶質の構造研究にはX線回折はあまり役立たないが、最近研究の進んできたEXAFSの利用がこれにかわるものとして注目をあびている。[62,63]

付　録　I

本文中の式(7)で与えられる非局在状態間の遷移による吸収係数は、図A-1に示す価電子帯と導電帯の間の遷移確率を求めればよい。したがって本文の式(9)は次の如く積分を実行する事ができる。



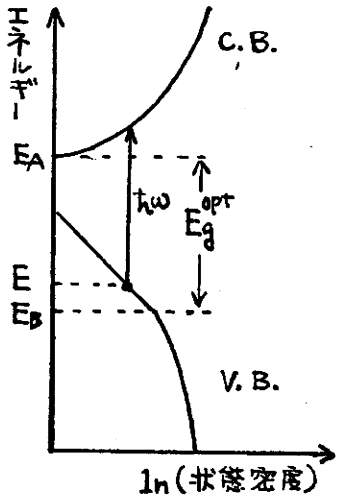
図A-1　バンド間遷移。

$$\alpha(\omega) \propto \int_{E_B-\hbar\omega+E_g^{opt}}^{E_B} (E_B-E)^{1/2}(E+\hbar\omega-E_A)^{1/2}\,dE$$

$$\propto \frac{1}{\hbar\omega}(\hbar\omega-E_g^{opt})^2 \qquad \text{(A-1)}$$

付　録　II

図A-2に示す様な局在状態から非局在状態への遷移を考える。すなわち、N_iとN_fは次の様に仮定する。



図A-2　局在、非局在状態間遷移。

$$N_i \propto \exp\left(\frac{E_B-E}{U_0}\right), \quad N_f \propto (E-E_A)^{1/2} \qquad \text{(A-2)}$$

吸収係数αは本文の式(9)に上式(A-2)を代入して、次の積分を実行して求まる。

$$\alpha(\omega) \propto \frac{1}{\hbar\omega}\int_{E_B+E_g^{opt}-\hbar\omega}^{\infty} \exp\left(\frac{E_B-E}{U_0}\right)\left(E+\hbar\omega-E_A\right)^{1/2} dE$$

$$= U_0^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g^{opt}}{U_0}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \frac{1}{\hbar\omega} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{U_0}\right) \qquad \text{(A-3)}$$

これが本文の式(8)に相当する。

付　録　Ⅲ

ギャップ内に欠陥に基づく負の電子相関エネルギーの状態を持つ系に不純物を添加していった時のフェルミレベルの変化を求める。これらの状態の電子分布関数を知らなければならないが、電子相関があるためにこれは単純なFermi-Dirac分布関数ではない。これは岡本と浜川[11]によって求められた。欠陥に基づくエネールギーε_0の準位を電子が一つ占める確率を$F^0(\varepsilon_0)$、二つ占める確率を$F^-(\varepsilon_0)$、全く占めていない確率を$F^+(\varepsilon_0)$とすると、F^0、F^-、F^+は次の様に表わされる。

$$F^+(\varepsilon_0) = \frac{1}{1+2\exp(\varepsilon_F-\varepsilon_0/kT)+\exp(2\varepsilon_F-2\varepsilon_0+U/kT)} \qquad \text{(A-4)}$$

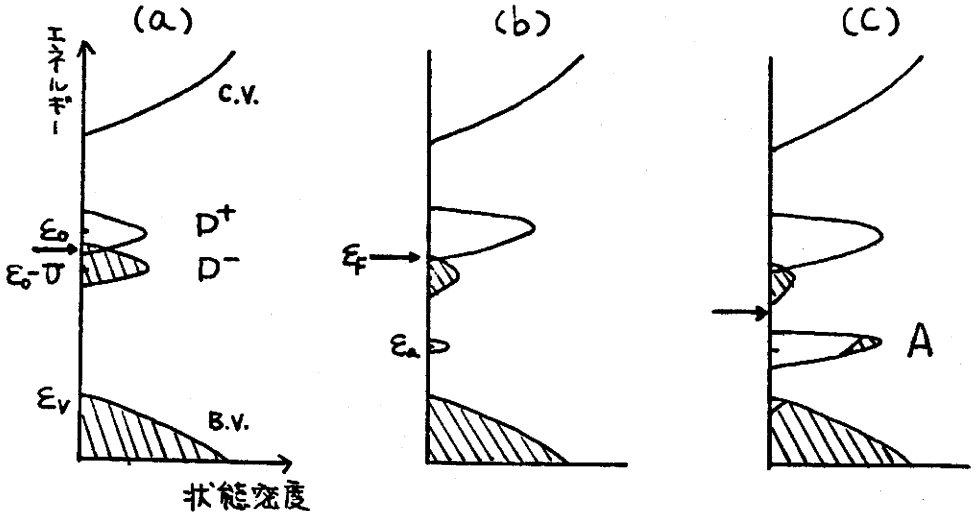
$$F^0(\varepsilon_0) = 2\exp\left(\frac{\varepsilon_F-\varepsilon_0}{kT}\right)\cdot F^+(\varepsilon_0) \qquad \text{(A-5)}$$

$$F^-(\varepsilon_0) = \exp\left(\frac{2\varepsilon_F-2\varepsilon_0+U}{kT}\right)\cdot F^+(\varepsilon_0) \qquad \text{(A-6)}$$

ここで $-U$ が負の電子相関エネルギーを与える。また ε_F はフェルミレベルを示す。今、図A-3に示す様な状態密度を考える。不純物を添加する事によって図においてAで示す様な電子を受け取る事のできる状態が増えてくると考える。カルコゲナイド系非晶質半導体では金属添加物は四配位に結合していると思われるのでこの様に考える事ができる。フェルミレベルは電荷中性条件から求まる。欠陥とAの状態が正孔を供給していると考えて、

$$P + N_a\left\{1 - \frac{1}{1+2\exp(\varepsilon_a-\varepsilon_F/kT)}\right\} + N_D F^0 + 2N_D F^+ = N_a + N_D \qquad (A\text{-}7)$$

ここで N_a は不純物濃度、N_D は欠陥濃度、ε_a は不純物準位



図A-3. 不純物の添加によるギャップ内状態とフェルミレベル ε_F の変化。(a)は添加前、(b)は少量の添加、(c)は多量の添加を示す。D^+, D^- は欠陥、Aは不純物のつくる状態を示す。また、ε_0 は欠陥準位、ε_a は不純物準位、ε_V は価電子帯の頂上、U は電子相関エネルギーを示す。斜線は電子のつまっている状態を示し、フェルミレベルの位置は矢印によって示されている。

である。またPは正孔濃度でありよく知られた次の式で与えられる。

$$P = N_V \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_V}{kT}\right) \qquad \text{(A-8)}$$

N_Vは価電子帯の有効状態密度である。

さて、フェルミレベルの位置を不純物濃度の関数として求めるのに次の三つの場合に分けて考える。

i) $N_a < N_D$のとき、ε_Fはε_0の近傍にあるので(A-7)の第一項と第二項は小さく、無視できる。故に、

$$N_D \cdot \frac{2\exp(\varepsilon_F - \varepsilon_0/kT) + 2}{1 + 2\exp(\varepsilon_F - \varepsilon_0/kT) + \exp(2\varepsilon_F - 2\varepsilon_0 + U/kT)} \fallingdotseq N_a + N_D \qquad \text{(A-9)}$$

これを解いてフェルミレベルは次の様に求まる。

$$\varepsilon_F \fallingdotseq \varepsilon_0 - \frac{U}{2} - \frac{kT}{2}\ln\left(\frac{N_D + N_a}{N_D - N_a}\right) \qquad \text{(A-10)}$$

ii) $N_D \lesssim N_a$のとき、ε_Fはε_0よりかなり下にくるため(A-7)の第二項は無視できなくなるが、Pはまだ無視できる。この時、(A-7)は次の様に近似できる。

$$2N_a \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_a}{kT}\right) + \frac{2N_D}{\exp(\varepsilon_0 - \varepsilon_F/kT)} + 2N_D\left\{1 + 2\exp\left(-\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_F}{kT}\right)\right\}$$

$$\fallingdotseq N_a + N_D \qquad \text{(A-11)}$$

これを解いて ε_F は次の様に求まる。

$$\varepsilon_F \fallingdotseq \varepsilon_a - kT \ln\left(\frac{N_a - N_D}{2N_a}\right) \tag{A-12}$$

また (A-11) において $N_a = N_D$ とおくと、

$$\varepsilon_F = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_a}{2} \tag{A-13}$$

となって ε_F は ε_0 と ε_a の中間に位置する。

iii) $N_D \ll N_a$ のとき、N_D のかかった項はすべて無視できる。すなわち、普通のアクセプターのみの不純物半導体の場合である。故に、フェルミレベルは次の様になる。

$$\varepsilon_F \fallingdotseq \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_a}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_a}{N_v}\right) \tag{A-14}$$

式 (A-10)、(A-12)、(A-13)、(A-14) に基づいて N_a の関数としてフェルミレベルを示したものが本文の図24である。

参考文献

1) S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1450.
2) B.T. Kolomiets, T.N. Mamontova and A.A. Babaev, J. Non-Cryst. Solids 4 (1970) 289.
3) K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 243.
4) W.E. Spear and P.G. LeComber, Phil. Mag. 33 (1976) 935.
5) W.E. Spear, P.G. LeComber, S. Kinmond and M.H. Brodsky, Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 105.
6) D.E. Carlson and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 671.
7) R.A. Street and N.F. Mott, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1293.
8) N.F. Mott, E.A. Davis and R.A. Street, Phil. Mag. 32 (1975) 961.
9) N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials," Clarendon Press, Oxford, (1979) P. 464.
10) D. Adler and E.J. Yoffa, Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 1197.
11) H. Okamoto and Y. Hamakawa, Solid State Commun. 24 (1977) 23.
12) B.T. Kolomiets, E.A. Lebedev and N.A. Regachev, Sov. Phys.-Semicond. 8 (1974) 348.
13) Y. Sawan, F. Wakin, M. El-Gabaly and R. Prasad, J. Non-Cryst. Solids 30 (1979) 293.

14) F.G. Wakim, Y. Sawan, M. El-Gabaly, M. El-Rayes and R. Prasad "Amorphous and Liquid Semiconductors" ed. W.E. Spear (Edinburgh 1977) P. 556.

15) M. Matyas and J. Skacha, "Amorphous and Liquid Semiconductors," ed W.E. Spear, (Edinburgh 1977) P. 561.

16) I. Watanabe, Y. Inagaki and T. Shimizu, J. Non-Cryst. Solids 22 (1976) 109

17) J.T. Edmond, J. Non-Cryst. Solids 1. (1968) 39.

18) B.T. Kolomiets, Yu.V. Rukhlyadev and V.P. Shilo, J. Non-Cryst. Solids 5 (1971) 389.

19) A.V. Danilov and R.L. Myuller, Zh. Prikl. Khim. 35 (1962) 2012.

20) A.V. Danilov and M.El. Mosli, Sov. Phys.- Solid State 5. (1963) 1472

21) P.P. Seregin, V.P. Sivkov. F.S. Nasredinov, N.F. Kartenko L.N. Vasil'ev and A. Sh. Bakhtiyarov. Sov. Phys.-Semicon. 10 (1976) 786

22) B.T. Kolomiets, Yu.V. Rukhlyadev and V.P. Shilo, J. Non-Cryst. Solids 5 (1971) 402.

23) J.T. Edmond, Brit. J. Appl. Phys. 17 (1966) 979.

24) R.F. Shaw, W.Y. Liang and A.D. Yoffa, J. Non-Crys. Solids 4 (1970) 29.

25) R. Zallen, R.E. Drews, R.L. Emerald and M.L. Slade, Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 1564.

26) K. Arai, T. Kuwahata, H. Namikawa and S. Saito, Japan J. Appl. Phys. 11 (1972) 1080.

27) K. Shimakawa, S. Nitta and M. Mori, Phys. Rev. B. 18 (1978) 4348.

28) N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic Prosesses in Non-Crystalline Materials." Clarendon Press, Oxford (1971) P. 200

29) A.H. Clark, Phys. Rev. 154 (1967) 750.

30) P.A. Walley and A.K. Jonscher, Thin Solid Films 1 (1968) 367.

31) K.L. Chopra and S.K. Bahl, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4171.

32) N.F. Mott, Phil. Mag. 22 (1970) 7.

33) N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic Prosesses in Non-Crystalline Materials." Clarendon Press, Oxford (1971) P. 204.

34) M. Kitao, Japan. J. Appl. Phys. 11 (1972) 1472.

35) A.E. Owen and J.M. Robertson, J. Non-Cryst. Solids. 2 (1970) 40.

36) J. Tauc, A. Menth and D.L. Wood, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 749.

37) F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.

38) N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic Prosesses in Non-Crystalline Materials." Clarendon Press, Oxford (1979) P. 279.

39) Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. Suppl. 12 (1959) 111.
40) J. D. Dow and D. Redfield, Phys. Rev. B, 1 (1970) 3358.
41) J. A. Olley, Solid State Commun. 13 (1973) 1437.
42) D. G. Ast, J. Vac. Sci. & Technol. 10 (1973) 748.
43) P. Süptitz and I. Willert, Phys. Status Solidi a, 28 (1975) 223.
44) C. Tubandt, Handbuch der Experimental Phyik. 12 (1) 383 (Akad. Verlagsges, Leipzig. 1932)
45) 高橋武彦, DENKI KAGAKU 44 (1976) 78.
46) T. Ishikawa and S. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan 42 (1977) 159.
47) J. B. Wagner and C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1952) 1602.
48) P. Patel and N. J. Kreidl, J. Am. Cer. Soc. 58 (1975) 263.
49) H. L. Uphoff and J. H. Healy, J. Appl. Phys. 32 (1961) 950.
50) N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials," Clarendon Press. Oxford (1971) P. 340.
51) N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials," Clarendon Press, Oxford (1971) P. 203.
52) N. F. Mott, Phil. Mag. 19 (1969) 835.
53) S. G. Bishop, U. Strom and P. C. Taylor, Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1346.
54) M. Kumeda, Y. Jinno, M. Susaki and T. Shimizu, Japan J. Appl. Phys., 15 (1976) 201.

55) K.S. Liang, A. Bienenstock and C.W. Bate, Phys. Rev. B 10 (1974) 1528.

56) S.H. Hunter, A. Bienenstock and T.M. Hayes, "Amorphous and Liquid Semiconductors," ed. W.E. Spear (Edinburgh 1977) P.78.

57) D.W. Bullet, Phys. Rev. B.14 (1976) 1683.

58) D.E. Sayers and F.W. Lytle, "Amorphous and Liquid Semiconductors," ed. J. Stuke, W. Brenig (Taylor & Francis, London, 1974) Vol. 1, P.403.

59) 田中一宜，物性研短期研究会「非晶質半導体の構造と物性」要旨集 (1975) P.25.

60) R. Andreychin, J. Non-Cryst. Solids 4 (1970) 73.

61) G. Getov, P. Simidtchieva, M. Nikiforova and R. Andreychin Phys. Stat. Sol. 21 (1967) K87.

62) 細谷資明，川村隆明，深町共栄，応用物理 第47巻 (1978) 702.

63) 米沢富美子，日本物理学会誌 第34巻 (1979) 589.

謝辞

本論文を結ぶにあたり、静岡大学電子科学研究科山田祥二教授に深く感謝の意を表します。先生には常に適切な御指導と励ましを賜り、大いに勇気づけられました。

また、本論文の審査委員の熊川征司助教授、高崎宏教授、萩野実教授、藤安洋助教授、三橋広二教授にも日頃から励ましの言葉を賜りました事を深く感謝致します。

また、日頃から御助言下さった本研究科助手喜多尾道火児博士に深く感謝致します。

さらに、実験に協力頂いた浦部和雄技官ならびに修士課程学生の赤尾英俊氏にも感謝致します。

最後に、静岡大学電子科学研究科と電子工学研究所の関係者の皆様に日頃なにかとお世話になった事を感謝致します。

本研究に関する発表論文

(1) 石川知則、喜多尾道火児、山田祥二「高濃度の銀を含む a-As_2Se_3 の電気伝導」日本物理学会第32回年会講演予稿集 11PR7 (1977.10)

(2) 石川知則、喜多尾道火児、山田祥二「非晶質 As_2Se_3 の銀不純物効果」日本物理学会半導体分科会講演予稿集 6a-LT-8 (1978.10)

(3) 石川知則、喜多尾道火児、赤尾英俊、山田祥二「非晶質 As_2Se_3 銀添加効果」日本物理学会第34回年会講演予稿集 31a-GE-1 (1979.3)

(4) 石川知則、喜多尾道火児、山田祥二「$Ag_x(As_2Se_3)_{1-x}$ ガラスにおける銀イオン伝導度の評価」静岡大学電子工学研究所報告第13巻第2号 (1978) P.79

(5) T. ISHIKAWA, M. KITAO, H. AKAO and S. YAMADA; "Electrical and Optical Properties of Amorphous $As_2Se_3Ag_x$ System." physica status solidi (a) vol. 57, no1 (1980)

(6) 石川知則、喜多尾道火児、赤尾英俊、山田祥二「非晶質 As_2Se_3 の電気・光学的性質に対する銀添加物の影

響」静岡大学電子科学研究科報告第1巻(1980)