

氏名・(本籍)	いし 石	かわ 川	とも 知	のり 則 (神奈川県)
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	工博甲第	3	号	
学位授与の日付	昭和 55 年 3 月 26 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当 電子科学研究科 電子材料科学専攻			
学位論文題目	非晶質 As_2Se_3 の電氣的及び光学的性質への不純物添加効果			
論文審査委員	(委員長) 教授 萩野 実	教授 三橋廣二	教授 山田祥二	教授 高崎 宏
	助教授 熊川征司	助教授 藤安 洋		

論文内容の要旨

緒 言

非晶質半導体の分野での最近のトピックスにグロー放電法で作製した非晶質 Si において、不純物を置換型にドーピングでき P・N 制御が可能になった事がある。一方、熔融状態の凍結によって得られるカルコゲナイド系ガラスではその様な伝導型の制御は成功していない。また最近、Mott と Street はカルコゲナイド系のさまざまな性質を統一的に説明できる考えを提案したが、この立場からも非晶質 Si の様なテトラヘドラル系ではフェルミレベルがかなり動きうるのに対して、カルコゲナイド系ではあまり動かない事が導びかれる。しかしカルコゲナイド系でもいくつかの不純物の添加に対しては伝導度がかなり増大するのが見られるが、これがフェルミレベルの移動を意味するのかわか不明である。そこで本研究では、この様な明確でない非晶質カルコゲナイド系の不純物添加効果を調べるため、非晶質 As_2Se_3 の電氣的及び光学的性質への銀不純物の添加効果を求めた。

まず、非晶質カルコゲナイド系に銀の様な不純物を添加した場合は銀イオン伝導の可能性があるので、イオン伝導度の評価を試みた。そこで、純粋な銀のイオン伝導体である Ag_4RbI_5 を用いて (Ag/ Ag_4RbI_5 /試料/電子電極) なる構成を作った。ここでもし試料が銀イオンと電子の混合伝導体であるならば、この様な構成において両電極間に起電力が生ずる事が知られている。試料として銀を 1 at. % 以上含む非晶質 As_2Se_3 を用いてこの構成を作ると、両電極間には起電力が検出されたので、試料はイオン伝導を持つと思われる。またこの起電力の時間的変動からイオン伝導度の粗い評価を行うと $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度であり、電子伝導度に比べてかなり小さい。それ故、電気伝導度の結果をほぼすべて電子的なものによると見なしようと考えられる。

次に、直流電気伝導度と基礎吸収端付近の光吸収係数をさまざまな銀濃度を持つ非晶質 As_2Se_3 に対して求めた。一般に、非晶質半導体は結晶半導体に比べて不純物に敏感でないと言われているが、本研究でも 0.01 at. % (10^{18} cm^{-3}) ぐらいの銀添加によっては有意な添加効果を見い出せなかったため、主にこれ以上の濃度での添加効果を求めた。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。本研究では熔融急冷法、真空蒸着法、および bubble blowing 法によっていろいろな厚さの試料を準備した。これらの異なる方法で準備した試料は十分なアニーリングを施す事により同一の構造に近づき、その結果、これらの試料から得られた吸収係数のデータは無理なく接続する。この様にして得られた基礎吸収端付近の吸収係数の銀添加による効果は次の様な特徴を持つ。銀の添加量に比例して光学ギャップは減少していく。銀を含まない非晶質 As_2Se_3 の光学ギャップは 1.76 eV であるが、4 at. % の銀添加によって約 0.1 eV の減少がもたらされる。電気伝導度は室温から 130°C まで測定されたが、この温度範囲で温度の逆数に対して指数関数的な変化をする活性化タイプである。この伝導度の活性化エネルギーは 0.5 at. % までの銀添加によって急激に減少するが、それ以上の添加では緩やかに減少する。そしてこの緩やかに減少する部分を直線近似すれば、銀 4 at. % の添加は約 0.1 eV の活性化エネルギーの減少をもたらし、光学ギャップの減少とよく一致している。室温以上の伝導度の活性化エネルギーはフェルミレベルとバンドの端付近に存在する移動度端のエネルギー差を与えていると解釈されるので、高濃度の銀添加による伝導度の活性化エネルギーの変化と光学ギャップの変化が一致しているという事は、この添加領域ではフェルミレベルは動かずに移動度端のみが動いていると思われる。これに対して、0.5 at. % 以下の低濃度の銀添加領域では伝導度の活性化エネルギーの変化は光学ギャップのそれよりかなり大きいので、フェルミレベルの移動を考えなければならない。

以上の事から、銀添加濃度に関して 3 つの濃度領域がある事がわかる。0.01 at. % (10^{18} cm^{-3}) 以下の濃度ではフェルミレベルはほとんど動いていない。そして、0.01 at. % から 0.5 at. % (10^{20} cm^{-3}) の間の濃度領域の銀は主にフェルミレベルを移動させる不純物効果的な働きをし、0.5 at. % 以上の高濃度の銀はエネルギーギャップの幅を変化させる合金効果的な働きをする。

Mott と Street のモデルによると、 10^{17} cm^{-3} 程度の非晶質中にもともと存在する欠陥の濃度を越さないうちは不純物はフェルミレベルをほとんど移動させる事は出来ないと考えられている。そしてそれ故、本研究における 0.01 at. % 以下の銀添加によってフェルミレベルがほとんど動かない事はこの様なモデルとも一致する。また、前述の様にカルコゲナイド系でもグロー放電法による非晶質 Si ほどではないにしろ、フェルミレベルが動いていると思われる。最近、非晶質カルコゲナイド系に金属元素を添加した場合に添加元素は四配位に結合する事を示す実験事実が多いので、本研究の場合も銀が四配位に結合してアクセプタとして働くと考えればフェルミレベルの移動は理解できる。