

アモルファス半導体の光構造変化の機構の研究

電子技術総合研究所 田中一宜

1. はじめに

アモルファス半導体を、結晶、液体と対比させて一表のように整理してみると興味深い。原子配置の不規則性に着目し、それに起因した電子物性を組んでの実験的研究は現在までに数多くなされている。しかしながら、得られた諸物性は、結晶と類似のもの、あるいは結晶に比較して著しく小さくなるかぼけて消えてしまうかの、いずれかである。これは、不規則構造と^{近接}アモルファス半導体の場合は short range order はほぼ結晶に近く、long range order のみとされているという事実から考えて、ある程度予想のつくことと云える。また、より不規則性に直結した問題としては Anderson Localization の問題があるが、実験家の立場からすれば現実の実験系において unique に証明することは大変難しい。このように思う。

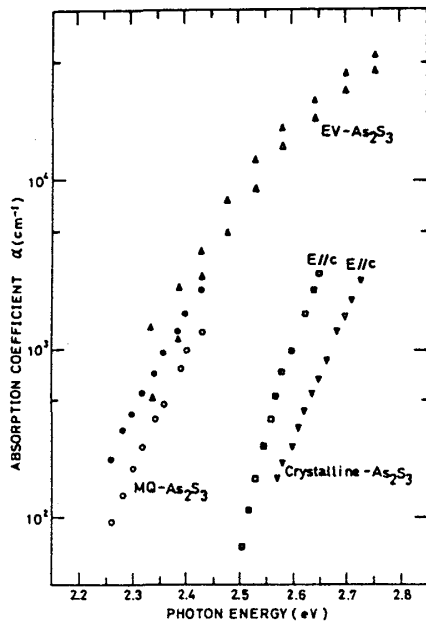
<表1> 結晶、液体・アモルファス(固体)の構造的特徴と状態

	原子配置	熱力学的状態
結晶半導体	周期的・対称的	安定相
液体(過冷却)半導体	不規則	安定(準安定)相
アモルファス(固体)半導体	不規則	非平衡系

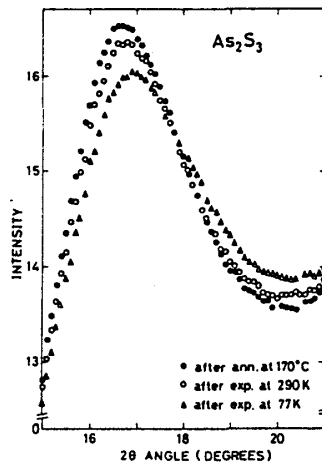
一方、表中、アモルファス半導体の熱力学的非平衡性に着目すると、結晶には見られない非晶質固体特有の物性が別の面から期待できる。母体構造が非平衡であることから、熱的擾乱によらばかりでなく、電子的励起過程に際しても局所的に多様な多次構造をとり得る可能性が生じよう。以下に概観し論ずるのは、このような熱力学的特徴を重視する立場からとりあげ確認された現象で、バンド間遷移の光吸収に伴ってアモルファス構造を保ったまま原子配置が局所的に変化し、ガラス転移点(T_g)以下の温度での熱処理によって可逆的に元の状態にもどるという現象である(光構造変化: Photostructural Change)。光構造変化は同時に顕著な光学的性質の変化を伴うが、アルカリハライドに於けるFセンター、Vセンター生成とは全く異なった機構によるものと考えられ、結晶には観察されない "unique to amorphous phase" と云える性質である。

2. 光構造変化に関する実験事実の概要

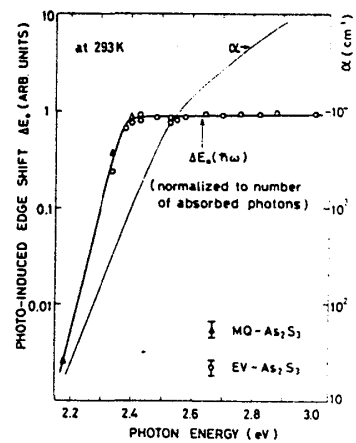
<物質> As_2S_3 , $As-S-Se-Ge$, GeS_2 , $GeSe_2$, As_2Se_3 , $As-Se-Ge$, 等, SやSe(カルコゲン原子)を主成分として含む化学量論、非化学量論組成の広範な物質を観察され、作成法依存性(蒸着、スパッタ、融液凍結)は小さい。対応する結晶には観察されない(図1参照)。



〈図1〉 光吸収端の可逆変化。
黒印(光照射後)、白印(アニーリング後)。



〈図2〉 X線回折1次ピーク
(CuKα)と谷の光照射後ア
ーリングによる可逆変化。
光照射時の温度は2種、
測定は常温。EV(蒸着)
試料における結果。



〈図3〉 光構造変化(吸収
端シフトΔE)の励起光エネルギー
依存性。MQ(融液凍結)
EV(蒸着)の試料を使用して
広範囲の光子エネルギーをカバー
した。

〈光学変化〉 バンドギャップの光照射により光吸収端が低エネルギー側にシフトする(図1)。全シフト量は α -As₂S₃ の場合、 $\Delta E_0 \approx 0.05$ eV (常温での光照射)、 0.1 eV (77 Kでの光照射) 程度で、照射光の強度に多少の依存性を示し、同じ材料の吸収光子数の場合は光強度の強い方がシフト量が多く増加する。これらの変化は、 T_g 以下の温度での熱処理によって可逆的に消滅する。

〈構造変化〉 光学変化と同時に起る構造変化は、X線回折(図2)、ラマン散乱、赤外吸収等により、また体積変化という立場からも直接確認されている。図2に示されているように、光照射により回折線の振動項振巾が減少しているので1次近似として、何らかの構造ランダム性が増加して、アニーリングにより再びオーダーが良くなると思われる。これは宇津らの赤外吸収の実験からも確かめられている。体積は、光照射により増加し $\Delta V/V \approx 0.4\%$ の膨張が観察される。77 Kで光を照射すると、変化率は大きい。

〈励起光分光器特性〉 光構造変化を誘起する光吸収過程は、光吸収端のシフト量 ΔE_0 を正確に決めることにより求まり、図3のような特性を示す。 $\alpha > 10^3$ cm⁻¹ 以上の $h\nu$ に対しては励起スペクトルはほぼ一定で、低吸収光子数 ($h\nu < 2.4$ eV) 領域では急激に効率が落ちる。これより光構造変化はバンド内遷移の励起光吸収が本質的に知っていて、構造要因としては、Street-Mott モデルによる D^+ , D^- のような局在準位とは別のものであると考え方が良さそうである。

〈圧力誘起現象との比較〉 analogy としては、圧力効果との比較を考えてみると興味深い。静水圧下での体積変化(収縮)と光吸収端シフトとの関係は、 α -As₂S₃ の場合、

$$V(\partial E_0 / \partial V)_T = 1.1 \pm 0.2 \text{ eV} \quad (\text{圧力誘起})$$

であるが、光構造変化における E_0 のシフトと V の変化量からは

$$V(\partial E_0 / \partial V) = -7.7 \text{ eV} \quad (\text{光誘起})$$

が得られ、大きさも符号も異なっている。かなり性質の異なる構造変化と考えるべきであろう。

3. 光構造変化の機構に関するコメント

前述した現象には極めて多くの要素が含まれている。現在までのところ、ほとんどの現象は、1で述べたような "unique to amorphous phase" の現象であることが実験的に確かめられたいというところにつつまる。説明しなければならぬこと、あるいは明らかにしなければならぬことは

(1) 構造変化のミクロな性格づけ。

(2) 何故、どのようにして構造変化が生じるのか、光吸収及び再結合過程と結びつけたミクロなモデルの提案

(3) 構造変化と光学変化との関連

等であろうか。カルコゲン原子の大きな特徴は、大雑把に表現して配位数が2であることと孤立電子対 (lone pair p electrons) の存在で、しかも結合状態エネルギーの上に孤立電子によるエネルギー帯が位置し価電子帯頂部を形成していることである。これがランダムネットワーク中における原子の flexibility を保障し、強い電子-格子相互作用を生むことになろう。かつ、それを通じて光吸収端に敏感に feedback されることになろう。上言の(1)(2)(3)の問題は見方によって、他の分野と共通(結晶も含む)に論ずる必要のある要素と、アモルファス特有の性質に根ざした要素とがあり、今後、さらに精緻な実験と理論によるつめが待たれる。アモルファスに特有の側面として指摘しておきたいのは、圧力誘起(常水圧下、可逆範囲)の光学変化との大きな違いである。光誘起の構造変化は実験的にはランダム性の増加であり体積増加である。つまり、結晶とは構造的、オーダーパラメーターを1つ余計に導入する必要がある。構造ランダム性の程度をあらわす量としてDを仮に導入したとすると、外部刺激による構造変化($\Delta D, \Delta V$)に誘起される光吸収端 ΔE の変化は、

$$\Delta E_0 = [V(\partial E_0 / \partial V)](\Delta V / V) + [D(\partial E_0 / \partial D)](\Delta D / D)$$

で表わされる。光構造変化は第2項のランダム性増加による項の寄与が大きく、圧力誘起の現象は、第1項の寄与が効いていると考えられる。圧力誘起の現象については結晶の場合にも定性的に同傾向の変化を示すことは言うまでもない。その意味で、最近のランダム性の性質と光吸収端の関連を調べ阿部らの理論の仕掛けは大変興味深い。実験的には、電子-格子相互作用に焦点を絞って photoluminescence との関連を調べることが重要なように思える。

《文献》

[最近までの Review として] K. Tanaka: in "Amorphous Semiconductor, Technologies and Devices 1982", ed. by Y. Hamakawa (Ohm-North-Holland, Tokyo Amsterdam, 1982) p. 227, あるいは国14物理 15巻(1980) 423 (田中・浜中)。
[発表論文]: H. Hamanaka, K. Tanaka, K. Tsuji and S. Minomura: Proc. 9th International Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors (Grenoble, 1981) (in press). S. Yamasaki, N. Hata, T. Yoshida, H. Oheda, A. Matsuda, H. Okushi and K. Tanaka, ibid. [参考] 阿部修治: 学位論文(1982)。