

氏 名	中 西 和 美
	なか にし かず み
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 932 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 11 月 24 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	光導電性化合物半導体蒸着膜の表面特性に及ぼす酸素の影響

論文調査委員 (主 査) 教授 羽 田 宏 教授 吉 沢 四 郎 教授 渡 辺 信 淳

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はカルコーゲン化合物半導体蒸着膜の光導電性と表面変化層に関する研究をまとめたもので9章からなっている。

第1章は序論で、初めに光電エネルギー変換素子としての化合物半導体について実用化の現状、半導体薄膜表面における諸現象ならびに特性を述べることにより化合物半導体蒸着膜表面の問題点を明らかにしたのち、本論文の目的と意義とを述べている。

第2章は実験概要であり、本論文の実験に用いた蒸着膜作成装置、蒸発源のカルコーゲン化合物の調製、下地基板について述べ、あわせて各種測定法について記している。

第3章は反応雰囲気と半導体に対する基礎的な研究であり、CdS 単結晶の場合、酸素雰囲気 150℃ の熱処理で CdS の固有吸収端よりやや短波長に、酸化物に起因する光電流ピーク値の発生すること、それより短い励起スペクトル 400 nm 付近の光電流の減少が 800 nm 付近の光電流変化に比べて大きいこと、その場合キャリア電子密度の減少はあるが移動度に変化がないこと、さらに H₂S 処理によってもキャリア電子密度の減少が起こることなどを述べ、塊状単結晶の特性に及ぼす表面変化層の限界を明らかにしている。

薄膜状態の半導体における酸素の作用の基礎としては、単体半導体の Ge を選んで行っている。真空度 2×10^{-5} mmHg の雰囲気で作成した Ge 蒸着膜の導電率に及ぼす膜厚サイズ効果は、Lovell-Appleyard と Thomson との幾何平均の式(1)でよい一致が得られることを見出している。

$$\frac{\rho_{\infty}}{\rho} \simeq \frac{\alpha}{\lambda} \sqrt{0.75 + 2.25 \ln \lambda/d} \quad (1)$$

この Ge 蒸着膜の表面に酸化物を生成すると、本来の Ge とともに GeO₂ と異なるエネルギー準位を示す不安定な中間生成物 GeO_x が形成されることを、MOS および SOS を作成して明らかにしている。この SO 系界面の速い表面準位は温度が上昇すると逆に放射中心として挙動することなどを見出している。ま

た、半導体薄膜表面における酸化物による逆転層、導電性に及ぼす不純物準位の変化を暗状態における電気化学的分極電流からも考察できることを述べている。

第4章はCdS 蒸着膜におけるガス吸着の研究について述べたもので、種々な構成因子を有しているCdS 蒸着膜に対して酸素ならびに水蒸気吸着がどのような機構で行われるか、格子欠陥に及ぼすH₂S 処理効果、Ⅵ族で原子量が大きく金属性のあるTe を不純物として混入した場合の蒸着膜の光導電性に及ぼす影響などを明らかにしている。CdS 蒸着膜の酸素吸着速度は温度一定の場合、酸素圧および伝導帯中の電子密度に依存すること、酸素圧および水蒸気圧が1 mmHg 以上の場合S 欠陥に吸着ガスの注入効果がおこり、この吸着順による優先吸着を示し、O⁻ より OH⁻ の脱離が困難なことなどを明らかにしている。CdS 蒸着膜形成後、300℃ の H₂S 処理による欠陥密度の補填は薄膜では有効でイオン化しているS 空孔をうめ、導電率を下げ移動度を増大する。ただし処理温度100℃ では優先吸着している酸素のため明確にこの効果は現われない。不純物として微量 Te を混入してもS 欠陥をうめる効果が現われることなどを見出している。

第5章は複合化合物蒸着膜における酸素の影響の研究であり、同じn 型の電導機構を示すCdS ならびにCdS の複合化合物 Cd(S_xSe_{1-x}) の蒸着膜について述べている。Cd(S_xSe_{1-x}) 蒸着膜の光導電性に及ぼす酸素の影響はS と Se との比率によって異なる。CdSe 成分の多い組成では、下地温度を低温で作成すると結晶粒界の影響を多く受ける光導電性を示し、化学的に安定な膜が得られる。CdS 成分の多い場合は化学量論的な組成のずれを有する膜になり易い、しかし一定条件で発生する組成の跛行は膜生成後の熱処理もしくは下地温度を上昇して作成することで、雰囲気酸素の吸着、光脱離による光導電性増大に寄与する因子となり、特に Se が 20 mol% 程度の複合化合物蒸着膜の場合、高い光感度を示すことなどを明らかにしている。

第6章は膜形成初期における雰囲気酸素の作用を斜方蒸着することで効果的にした研究で、CdTe 蒸着膜の光導電性、光起電力について述べている。CdTe 蒸着膜では光導電性への寄与は、膜生成雰囲気中の酸素による影響がCdTe の固有吸収より大きいことを、850 nm より短い励起スペクトル領域の光感度が下地温度上昇に伴って増大し、入射角が大きくなることなどから見出している。また光起電力の発生にも、雰囲気酸素が自己陰影効果による部分的な結晶組成変化と相乗的な作用を及ぼしていることを明らかにした。

第7章は構成半導体が異なった性質を示す複合化合物蒸着膜における酸素の光導性に及ぼす影響の研究であり、蒸着膜がウルツ鉱型でn 型の導電性を示すCdSe とせん亜鉛鉱型でp 型を示すCdTe との複合化合物 Cd(Se_xTe_{1-x}) の蒸着膜について述べている。Cd(Se_xTe_{1-x}) 蒸着膜も膜形成時に10⁻⁵ mmHg 程度の酸素雰囲気中で加熱することにより光導電性に寄与するトラップ準位を生成することを見出している。この場合CdSe 成分の多い組成ではTe は x=0.5~0.8 の比較的幅広い混入で、酸素が光増感に寄与する膜になることを分光感度ならびに光電流の電圧依存性から見出し、CdTe 成分の多い領域では x=0.1 付近の限定されたSe によるトラップ準位の生成を明らかにしている。

第8章はSb のカルコーゲン複合化合物 Sb₂(S_{3x}Se_{3(1-x)}) について蒸着膜作成因子と表面準位との研究を述べている。Sb₂Se₃ 蒸着膜では酸素はいずれの場合も再結合中心となって働き、Sb₂S₃ 蒸着膜では酸素

が光感度増大に寄与する効果はないが $x=0.6\sim 0.7$ 程度 Se を含有した蒸着膜は、膜形成時の下地温度を上昇することで無定形 Se と酸素による表面層を生成し光感度増大に有効なトラップ準位を作ること明らかにしている。

第9章は総括であり、実質的研究内容を述べた第3章から第8章までに得られた結果を総括的にまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

実用光電変換素子は、そのエネルギー効率を増大するため材料面ではカルコゲン化合物など化合物半導体が検討され、同時に材料の有効利用のため薄膜状態として用いられている。この場合光電変換面に及ぼす雰囲気の影響はまぬかれることはできない。

実際の立場から雰囲気の半導体表面への作用ならびに特性変化を明らかにすることは不可欠なことである。本論文は太陽エネルギー利用などにも広い用途があるカドミウムならびにアンチモンのカルコゲン化合物蒸着膜を用いて、雰囲気酸素の膜表面変化層、不純物準位の生成などをしらべ、従来、特性劣化のみの面で考えられがちな酸素の作用をむしろ積極的に取り入れ、大気中の酸素による増感作用、膜特性の安定化などの解明を行っている。得られた主な結果は次の通りである。

1. まず単結晶と薄膜状態の半導体に対する酸素の作用をしらべ、半導体特性に及ぼす酸素の作用は薄膜状態でのみ顕著に現われることを確かめ、Ge 蒸着膜では酸化による SO 境界層に捕獲断面積の大きい表面準位の生成ならびにその導電性への寄与を見出し、Ge と GeO_2 との中間に不安定な GeO_x の生成物の存在することを明らかにした。

2. 光導電性化合物半導体として代表的な CdS 蒸着膜の酸素吸着速度が伝導帯中の電子密度に依存することを見出し、また吸着席は酸素もしくは水蒸気の優先順であり、脱離は水蒸気のほうが酸素より困難で、CdS のトラップとして働く S 空孔は Te を混入することで減少することを明らかにした。

3. 上述のような雰囲気に対する蒸着膜の作用を明らかにしたのち、酸素の活用とその解明を試み、n 型の CdS ならびに CdSe の複合化合物に対しては、基体の蒸着膜の結晶化が進んでいないと、アクセプタ挙動の不可逆的な反応を示し、低圧酸素雰囲気で結晶化を進めると吸着酸素は光脱離が容易となり光感度が飛躍的に増大、応答速度も速くなること、特に 20 mol% の S または Se を含んだ複合化合物を下地温度を上昇して作成した場合、光導電性に有効なトラップ準位を作ること明らかにしている。

4. 蒸着膜が p 型を示す CdTe の場合、蒸着膜の粒界面に酸素が作用して、光導電性を増大し、斜方蒸着の自己陰影効果ならびに組成成分凝結係数の差に基づく、部分的な組成および結晶形変化に雰囲気酸素の作用が相乗効果を示して光起電力発生の因子となっていることを明らかにしている。このような導電性、光起電力に作用する雰囲気酸素の効果は、Sb カルコゲン化合物についてもあてはまり、酸素の有効利用の解明を行っている。

5. さらに、光導電性に種々な効果をもたらす不純物準位は電気化学的な分極電流にも表われ、これら電気化学的情報も、光導電性へ寄与するトラップ準位解明の一つの有力な指標になることを示唆している。

これを要するに本論文は光電エネルギー変換素子としての光導電性化合物薄膜の応用に際し生ずる表面現象の基本的諸問題に対する化学的見地からの解決に重要な指針を与えており、学術上、技術上貢献するところは少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。