

氏 名	浅 原 慶 之 あさ はら よし ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 841 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 1 月 23 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	As-Se 系カルコゲナイドガラスの光メモリー現象と電氣的ス イ ッ チ 現象に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 功刀雅長 教授 田代 仁 教授 羽田 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は As-Se 系を中心にしたカルコゲナイドガラスの光メモリー現象および電氣的なスイッチ現象を究明し、Cu-As-Se 系ガラスで感度の良い光メモリー材料を、また Ge-As-Se-Te 系ガラスで優れた記憶型のスイッチ材料を得た研究結果をまとめたものであって、6 章および総括からなっている。

第 1 章は緒論であって、この分野の研究の現状と問題点、本研究の目的および概要について記述している。

第 2 章では、As-Se 系を中心とした 3 成分系および 4 成分系のカルコゲナイドガラスについて、それらガラス化領域を詳しく検討している。

第 3 章では、As-Se 2 成分系ガラスの光メモリー現象の機構について究明し、As-Se 系ガラスの薄膜をタングステンランプで照射すると黒化するが、これをガラス転移点に近い温度で熱処理すると黒化が消失することについてその機構を明らかにしている。黒化はガラス中の As の含有量の増加に伴って増加すること、黒化によって薄膜の硬さが増大すること、黒化した膜を空気中で放置すると赤外線透過曲線に As-O 結合に基づく吸収が見られることなどの実験結果から、黒化の中心は As の集合体であることを推察し、黒化過程は熱的な逆反応を含む一次の可逆反応であり、速度定数の温度依存性から求まる黒化の活性化エネルギーは 8.7kcal/mol. であることなどを明らかにしている。さらに、この過程では、光分解して自由になった As が熱的に拡散し集合体を形成して黒化することおよび上記の活性化エネルギーはこの拡散に要するエネルギーに相当すると思われることなどを述べている。一方、消色の過程では、黒化度の減少と薄膜の構造変化に基づく透過率の増加がおこること、前者は一次反応であり、活性化エネルギーは 20.8kcal/mol. であることを明らかにし、この値は As 集合体の熱的な解離と解離した As の熱拡散に必要なエネルギーの総和に相当すると推論している。

第 4 章では、Cu-As-Se 系ガラスの構造、黒化および消色の機構を究明している。Cu-As-Se 系ガラスの硬さおよび密度を測定し、これらの値が極小になる組成を境にして、ガラス化領域は二つの領域に分け

られ、As と Cu との少ない組成領域では Cu の増加によって硬さおよび密度は増加するが、これは As-Se からなる網目構造中に導入された Cu が Se と結合して、Cu と Se の結合をつくり、また一方では Cu は As-Se ガラスの構造中の空隙に入り修飾元素としても働くためであり、また As と Cu との多い領域では Cu-Se の結合のほかに As-As 結合がつくられ、ガラスは金属結合の多い構造となるなどを述べている。次に、このガラスでは黒化度は As-Se 2 成分系ガラスより大きく、Cu が増感効果を示すこと、黒化および消色の機構は As-Se 2 成分系ガラスのそれとほぼ同じであることを明らかにし、また Cu ばかりでなく Ag, Cd, Pb, Sn, Zn などの元素を添加したガラスにおいても同様の増感効果があることを実験的に確かめている。

第 5 章では、Cu-As-Se 系ガラスのスイッチ現象を究明し、この系のガラスはサンドイッチ型電極配置では閾値型のスイッチ現象を示すこと、電気抵抗 P と閾値電圧 V との間には $V^2 = AP$ (A は定数) の関係が成立すること、また探針法の電極配置では結晶化し易い組成域で記憶型のスイッチ現象がみられることなどを明らかにしている。さらにこの系のガラスに微量の Au を添加したガラスは記憶型のスイッチ現象を示し、この系のガラスを熱処理すると結晶化がおこることなどを確かめている。

第 6 章では、Ge-As-Se-Te 系ガラスのスイッチ特性と組成との関係、この系のガラスの薄膜化などについて究明し、繰返し特性の良い閾値型のスイッチ現象を示すガラスが得られること、また薄膜状で安定な記憶型のスイッチ特性を示すガラスも得られることなどを確かめている。

総括では、以上の結果を総括して結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は As-Se 系を中心にしたカルコゲナイドガラスの光メモリー現象および電気的なスイッチ現象を究明し、Cu-As-Se 系ガラスで感度のよい光メモリー材料が得られ、また Ge-As-Se-Te 系ガラスで閾値電圧が低く、繰返し特性の優れた記憶型のスイッチ材料が得られた研究結果をまとめたものであって、その主な成果は次の通りである。

(1) As-Se 系を中心とした 3 成分系および 4 成分系のカルコゲナイドガラスについて、まずガラス化領域を明らかにした。

(2) As-Se 2 成分系ガラスの薄膜をタングステンランプで照射すると黒化するが、これをガラス転移点に近い温度で熱処理すると黒化は消失することについて、その機構を究明している。すなわち、黒化は As の含有量の増加に伴なって増加すること、黒化によって薄膜の硬さが増大すること、黒化した膜を空气中に放置すると赤外線透過曲線に As-O 結合に基づく吸収が見られることなどから、黒化の中心は As の集合体であることを推察し、また黒化過程は熱的な逆反応を含む一次の可逆反応であり、速度定数の温度依存性から求まる黒化の活性化エネルギーは 8.7kcal/mol. であることを明らかにしている。さらに、この過程では光分解して自由になった As が熱的に拡散した後に集合体を形成して黒化することおよび上記の活性化エネルギーはこの拡散に要するエネルギーに相当することなどを推論している。一方、消色の過程では黒化度の減少と薄膜の構造変化に基づく透過率の増加がおこること、前者は一次反応であり、活性化エネルギーは 20.8kcal/mol. であることなどを明らかにし、この値は As 集合体の熱的な解離と解離

した As の熱拡散に必要なエネルギーの総和に相当すると推論している。

(3) Cu-As-Se 系ガラスの硬さおよび密度を測定し、これらの値が極小になる組成を境にして、ガラス化領域は二つの領域に分けられ、As と Cu との少ない組成領域では Cu の増加によって硬さおよび密度は増加するが、これは As-Se からなる網目構造中に導入された Cu が Se と結合して Cu-Se 結合をつくり、また一方では Cu は As-Se ガラス構造中の空隙に入り修飾元素としても働くためであり、また As と Cu との多い領域では Cu-Se の結合のほかに As-As 結合がつくられ、ガラスは金属結合の多い構造となることなどを明らかにしている。次に、このガラスでは黒化度は As-Se 2 成分系ガラスより大きく、Cu が増感効果を示すこと、黒化および消色機構は As-Se 2 成分系ガラスのそれとほぼ同じであることを明らかにし、また Cu ばかりでなく Ag, Cd, Pb, Sn, Zn などの元素を添加したガラスにおいても同様の増感効果があることを実験的に確かめている。

(4) Cu-As-Se 系ガラスのスイッチ現象を究明し、サンドイッチ型電極配置では閾値型のスイッチ現象を示すが、探針法の電極配置では結晶化し易い組成域で記憶型のスイッチ現象がみられることなどを明らかにしている。

(5) Ge-As-Se-Te 系ガラスでは、繰返し特性の良い閾値型のスイッチ現象を示すガラスが得られること、また薄膜状で安定な記憶型のスイッチ特性を示すガラスも得られることなどを確かめている。

以上要するにこの論文は As-Se 系を中心にしたカルコゲナイドガラスの光メモリー現象および電気的なスイッチ現象を究明し、これらの現象の機構を明らかにし、Cu-As-Se 系ガラスで感度の良い光メモリー材料を Ge-As-Se-Te 系ガラスで特性の優れた記憶型のスイッチ材料を得ており、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

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。