

非晶質半導体の欠陥状態と伝導の型

金沢大学工学部 清水 立 生

§ 1. はじめに

非晶質半導体の電子的性質は一般には結晶半導体に較べて不純物に敏感ではなく、構造的欠陥にもとづくバンド・ギャップ中の局在状態が重要な役割を演じていることが多い。本論文の目的は化学結合論の立場から、種々の非晶質半導体の価電子帯の性質、構造的欠陥の性質と電気伝導の型（n 型か p 型か）の関連について考察を行うことにある。

§ 2. 本研究の背景の概観¹⁾

非晶質半導体は大きく分けて S, Se, Te（カルコゲン元素）を含むカルコゲナイド系と Ge や Si のような 4 面体配位構造をするテトラヘドラル系に分類され、両者でかなり異なる性質を示すことが知られている。そのような差異の原因は最上の価電子帯が前者ではカルコゲン元素の p 電子の lone pair から成り立っているのに対して、後者では結合軌道から成り立っていることに起因すると考えられている。

Street と Mott²⁾ はカルコゲナイド非晶質半導体の構造的欠陥として、化学結合の手が切れた dangling bond（D と記す）を考え、lone pair p 電子の存在のために dangling bond は中性状態にあるよりも電子の移行によってプラスとマイナスに荷電したものに分れた方がエネルギーが低く、安定な状態であるというモデルを提唱した。すなわち次の反応が発熱的であると考ええる。



ここで肩の添字 0, +, - は荷電状態を示す。D⁺ の近くに存在する lone pair p 電子は D⁺ との相互作用によってエネルギーが下るために D⁻ でのクーロン反発エネルギーに打ち勝って (1) 式は発熱的となるのである。このようなモデルによってギャップ中に多くの局在状態が存在するにもかかわらず、ESR が観測されず、¹ そのような局在状態における variable range hopping も観測されないことが説明される。

これに対して Kastner, Adler, Fritzsche³⁾ は dangling bond よりもエネルギー的に出

清水立生

来易いと考えられる3配位のカルコゲン元素(普通は2配位)を出発点にして, Street-Mott モデルと同様に電子が移行して次のような荷電欠陥になるというモデルを提唱している。



ここでCはカルコゲン元素を表し, 添字の数字は配位数, 肩の+, -, 0 は荷電状態を表す。(1)式で D^+ が近くに存在する lone pair との相互作用によって, それらの間に完全な化学結合をしたとすれば D^+ は C_3^+ となり(D^- は定義によって C_1^- と同じもの), (1)式と(2)式の右辺の状態は同じものになる。なお, Bishop らによってカルコゲナイド非晶質半導体において観測されている光誘起 ESR は光照射によって作られた不對電子を持つ D^0 あるいは C_3^0 によるものと考えられる⁴⁾。

さてこのように電子が移行した方がエネルギーが低くなるということはこのような欠陥における実効的電子相関エネルギーが負であるということである。このような場合について Adler と Yoffa⁵⁾ は次のような簡単なハミルトニアンを用いて, 大分配関数を計算してフェルミ準位 E_F を求めた。

$$H = T_0 \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3)$$

ここで $n_{i\sigma}$ は*i*という位置にある欠陥に局在したスピン σ の電子に対する数オペレーターであり, T_0 は欠陥に電子が1個存在する時のエネルギー, U は負の実効的電子相関エネルギーを表す($U < 0$)。 $kT \ll |U|$ の時,

$$E_F \cong T_0 + \frac{1}{2} U - \frac{1}{2} kT \ln(2n^{-1} - 1) \quad (4)$$

となる。ここで n は1つの欠陥に存在する平均電子数 ($0 \leq n \leq 2$) である。 $n = 1$ の時,

$$E_F = T_0 + \frac{1}{2} U \quad (5)$$

となり, U は負であるから E_F は T_0 よりも下に位置することになる。 Adler-Yoffaによれば, カルコゲナイド系では U が負のために E_F は T_0 の下に位置し, p 型伝導になり易いのに対して, テトラヘドラル系では U が正のために E_F は T_0 より上に位置し, n 型になり易いという。しかし T_0 がギャップのどこに位置するかを考察しなければ, こ

のような議論は無意味である。

実験的には熱起電能の符号の正負によって p 型か n 型かを決めると、カルコゲナイド系では p 型を示し⁶⁾、テトラヘドラル系では n 型を示す⁷⁾。但し、テトラヘドラル系では普通はギャップ中の局在状態における variable range hopping による伝導がみられ、熱起電能の符号は試料の作製条件によって正にも負にもなる。したがってここではグロー放電法で作られたギャップ中の局在状態が少く、バンドに励起されたキャリアによる活性化型の伝導がみられる試料だけを対象にする。また 5 族に属し、カルコゲナイド系とテトラヘドラル系の中間に位置する非晶質 As では負の熱起電能が観測されている⁸⁾ (但しホール係数は正であり、最近グロー放電法で作った非晶質 As では熱起電能が正であったという報告もある⁹⁾)。また非晶質 Ge-As では熱起電能は負¹⁰⁾、非晶質 Ge-As¹¹⁾ では Ge の組成が多い所では負、Se の組成の多い所では正の熱起電能が観測されている。

§3. フェルミ準位の位置

フェルミ準位の位置を正確に求めることは困難であり、ここでは大まかな傾向のみを論じ、伝導の型に関する実験結果の説明を試みることにする。Adler-Yoffa の考察では T_0 がギャップのどこに位置するかに関係なく、これから述べるように T_0 の位置はバンド構造に大きく依存し、それが E_F を決める重要な要因となる。

テトラヘドラル系では sp^3 混成軌道による結合軌道が価電子帯を形成し、反結合軌道が伝導帯を形成している。これに対してカルコゲナイド系ではカルコゲン元素の lone pair p 状態が最上の価電子帯を形成している (伝導帯はやはり反結合軌道)。As や Ge-As では最上の価電子帯と伝導帯はそれぞれ結合軌道と反結合軌道から形成されるが、As の lone pair s 状態から形成されるバンドがよりエネルギーの低い所に存在することがテトラヘドラル系と相違する所である。ところで dangling bond を電子が 1 個占めている時のエネルギーは bond を作っていないのだから、lone pair 電子のエネルギーに近いと考えられる。したがってもし欠陥が dangling bond によるものならば、 T_0 はテトラヘドラル系、As や Ge-As ではギャップの中心付近に位置するのに対して、カルコゲナイド系では価電子帯の近くに位置すると考えられる。しかしカルコゲナイド系や As では lone pair 電子の存在のために U が負になっているものと思われる。As の場合には lone pair は s 電子であってエネルギーの低い所に位置するので、果してカルコゲナイド系と同様なことが起っているのか疑問であるが、フォトルミネッセンスの大

きなストークス・シフトや光誘起 ESR 等がカルコゲナイド系と同様に観測されることから U が負になっていると推測される⁴⁾。このように U が負になっている時には T_0 として dangling bond に電子が 1 個ある時のエネルギーを用いるのは妥当ではなく、 U が負になったメカニズムにまで立ち入る必要がある。たとえば Kastner らのモデルによれば、中性の欠陥状態としては C_3^0 が一番エネルギーが低いので、欠陥状態としては C_3^0 , C_3^+ , C_1^- のみを考えれば T_0 は dangling bond ではなく C_3^0 にある一番高いエネルギーの電子すなわち反結合軌道にある電子のエネルギーとなり、伝導帯の近くに位置することになる。したがって U が負であっても E_F はギャップの中央より上に位置すると考えられる。

この辺の事情を Adler-Yoffa と同様に大分配関数を用いてもう少しくわしく考察してみよう。今、欠陥状態として C_1^0 , C_1^+ , C_1^- , C_3^0 , C_3^+ , C_3^- を考えると、それらの電子数とエネルギーは表 1 のようになる。

表 1 Kastner らのモデルによる種々の欠陥状態にある
カルコゲン元素の p 電子の数 n_i とエネルギー E_i

欠陥状態	n_i	E_i
C_1^0	4	$(E_0 - E_b) + 3 E_0$
C_1^+	3	$(E_0 - E_b) + 2 E_0$
C_1^-	5	$(E_0 - E_b) + 4 E_0 + U_1$
C_3^0	4	$3(E_0 - E_b) + (E_0 + E_b + \Delta)$
C_3^+	3	$3(E_0 - E_b)$
C_3^-	5	$3(E_0 - E_b) + 2(E_0 + E_b + \Delta) + U_2$

ここで E_0 は nonbonding (lone pair), $E_0 - E_b$ は結合状態, $E_0 + E_b + \Delta$ は反結合状態にある p 電子のエネルギーである。反結合状態は原子軌道間の重なるの効果で Δ だけ結合軌道のエネルギーの下り E_b よりも高くなる。また U_1 と U_2 はそれぞれ lone pair と反結合軌道にある電子間のクーロン反発エネルギーで正の量である。大分配関数 Z は次式で与えられる。

$$Z = \left[\sum_i e^{-(E_i - n_i E_F)/kT} \right]^{N_0} \quad (6)$$

ここで N_0 は欠陥の数である。欠陥 1 個あたりの平均電子数 n は次のようになる。

$$n = \frac{kT}{N_0} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial kT} \right)_T = \frac{\sum_i n_i e^{-(E_i - n_i E_F)/kT}}{\sum_i e^{-(E_i - n_i E_F)/kT}} \quad (7)$$

他からの電荷供給がないとすれば、電気的中性条件より $n = 4$ であるから、(7) 式で $n = 4$ とおいて、表 1 の n_i , E_i を代入すれば E_F が求まる。ただし、 C_1^0 と C_3^0 の状態はスピンの向きによって 2 重に縮退していることを考慮して (7) 式の和の中で 2 倍しておく。Kastner らのモデルによれば C_3^0 が C_1^0 よりもエネルギーが低い ($E_b > \Delta$) ので、 kT が小さい時には表 1 の状態の中で C_3^0 , C_1^- , C_3^+ のみが効いて、 E_F は近似的に次のようになる。

$$E_F \cong E_0 + E_b + \frac{1}{2} U_1 \quad (8)$$

反結合軌道 (伝導帯) と lone pair (価電子帯) のエネルギーはそれぞれ $E_0 + E_b + \Delta$ と E_0 であるから、ギャップの中心は $E_0 + (E_b + \Delta)/2$ となり、 $E_b > \Delta$, $U_1 > 0$ であるから (8) 式で与えられる E_F はこれよりも上に位置する。ここでの議論ではバンド幅を無視しているが、幅を考慮に入れても E_F がギャップの中心よりも上に位置することには変りはないと考えられる。 E_F がギャップの中心より上にあれば n 型になることが期待されるが、実験的にはカルコゲナイド系は p 型である。そこで次に欠陥の状態として Kastner らのモデルを用いずに、Street-Mott のモデルを用いて、 D^+ は近くの lone pair 電子と相互作用はするが、完全な結合は作らないと仮定する。その結合のみに注目すれば、完全な結合を作った方がエネルギーは低くなるが、そのようなことが起るためには原子の位置の大きな変位が必要であり、そのために他の原子に無理が生じる可能性は充分にあり得ることである。このようなモデルを用いれば、 D^+ と近くの lone pair p 電子との弱い結合による結合状態並びに反結合状態のエネルギーはそれぞれ、 $E_0 - E'_b$ と $E_0 + E'_b + \Delta'$ ($E'_b < E_b$, $\Delta' < \Delta$) となる。この場合には表 2 のような 2 原子からなる欠陥状態を考える必要がある。表の中の ($C_2 \cdots C_1$) の点線は弱い結合を表す。また U'_2 は弱い結合による反結合軌道にある電子間のクーロン反発エネルギーを

表2 Street-Mott モデルによる種々の欠陥状態にある2つの
カルコゲン元素の p 電子の数 n_i とエネルギー E_i

欠陥状態	n_i	E_i
$C_2 + C_1^0$ (D^0 に対応)	8	$3(E_0 - E_b) + 5E_0$
$C_2 + C_1^+$	7	$3(E_0 - E_b) + 4E_0$
$C_2 + C_1^-$ (D^- に対応)	9	$3(E_0 - E_b) + 6E_0 + U_1$
$(C_2 \cdots C_1)^0$ (D^0 に対応)	8	$3(E_0 - E_b) + 2E_0 + (E_0 + E'_b + \Delta') + 2(E_0 - E'_b)$
$(C_2 \cdots C_1)^+$ (D^+ に対応)	7	$3(E_0 - E_b) + 2E_0 + 2(E_0 - E'_b)$
$(C_2 \cdots C_1)^-$	9	$3(E_0 - E_b) + 2E_0 + 2(E_0 + E'_b + \Delta') + U'_2 + 2(E_0 - E'_b)$

表す。(8)式を導いたのと同様な計算によって、 $E'_b > \Delta'$ ならば $C_2 + C_1^-$, $(C_2 \cdots C_1)^0$, $(C_2 \cdots C_1)^+$ のみが効いて、 E_F は次のようになる。

$$E_F \cong E_0 + E'_b + \frac{1}{2}U_1 \quad (9)$$

バンド幅を無視すれば、

$$\frac{1}{2}(E_b + \Delta) > E'_b + \frac{1}{2}U_1 \quad (10)$$

の時には、 E_F はギャップの中心より下に位置し、p 型が期待される。Street-Mott のモデルが成立するためには $2D^0$ より $D^+ + D^-$ の方がエネルギーが低くなければならず、そのためには

$$2\Delta' > U_1 \quad (11)$$

が成立しなければならない。(10)式と(11)式が共に成立することは充分にあり得ることである。この時の負の実効的電子相関エネルギーは $-(2\Delta' - U_1)$ である。もし $E_b' < \Delta'$ ならば $(C_2 \cdots C_1)^0$ よりも $C_2 + C_1^0$ の方がエネルギーが低くなり、 D^0 としては $C_2 + C_1^0$ を用いることになる。その場合は(11)式の Δ' の代りに E_b' を用いることになり、負の実効的電子相関エネルギーは $-(2E_b' - U_1)$ となる。その場合 E_F はやはり(9)式で与えられ、(10)式の条件は変りない。なお結合の強さが正常な結合の強さに等しくても($E_b' = E_b$, $\Delta' = \Delta$), $E_b < \Delta$ の場合には $\Delta > E_b + U_1$ であれば E_F はギャップの中心より下に位置する。

テトラヘドラル系に対しては電子相関エネルギー U は正であり、 T_0 はギャップの中心付近にあると思われるので、Adler-Yoffaの議論がそのまま適用され、 E_F はギャップの中心より上に位置する可能性が大きく、 n 型になることが期待される。AsやGe-Asでは U が負になっている可能性があるが、その場合にはカルコゲナイド系についての上述の考察と同様にして E_F はnonbonding状態(lone pair)と反結合状態の間に位置することが期待される。AsやGe-Asでは最上の価電子帯はlone pairではなく結合状態であるから、 E_F はギャップの中心より上に位置し、 n 型になることが予想される。Ge-Se系ではGeの多い組成の時にはテトラヘドラル系で期待される n 型となり、Seの組成の多い時にはカルコゲナイド系で期待される p 型となることが予想され、実験結果と合致する。

§4. 欠陥と光誘起 ESR

例えば As_2Se_3 のようなAsカルコゲナイドではKastnerらのモデルによれば、表1の欠陥の他にAsが関与した4配位As(s電子を利用する)(P_4 と記す。 P はAs(pnictide)を表し、添字は配位数を表す。)が存在し、(2)式の代りに次の反応



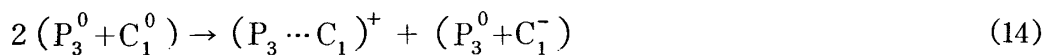
が発熱的であるとする。同様にして非晶質Asに対しては、



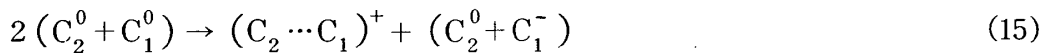
が期待される。 As_2Se_3 において光照射によって観測される光誘起 ESR シグナルは Bishop らによれば、非晶質 As に対する光誘起 ESR シグナルと非晶質 Se に対する光

誘起 ESR シグナルの重ね合せであらわされる⁴⁾ Kastnerらのモデルによれば、これらはそれぞれ P_4^0 と C_3^0 によるもののはずである。ところが P_4^0 や C_3^0 にある不対電子は As_2Se_3 においては、いずれも As と Se を結ぶ反結合軌道にあるはずで (As-As や Se-Se 結合は考えない), As と Se の両方の原子の上に拡がっており, As の核との超微細相互作用による ESR シグナルの幅の拡がり (実際, 非晶質 As の光誘起 ESR シグナルは非晶質 Se に対するものと異なり, 幅の大きな拡がりが見られる。Se では大部分の核がスピンを持たないので, このような相互作用による幅の拡がりはない。) が観測されるはずである。しかし, Bishop らによれば, 幅のせまいシグナル (Se) と幅の広いシグナル (As) を重ね合せたものが観測されており, このような Kastnerらのモデルと矛盾するように思われる。また, Bishop らによれば非晶質 As の光誘起 ESR の幅より不対電子は主として p 電子で, s 軌道の混りは 5%程度と見積られている。しかるに 4配位の P_4^0 の反結合軌道にはもっと大きな s 軌道の混りが期待される (P_4 は sp^3 混成によって 4配位となっている)。

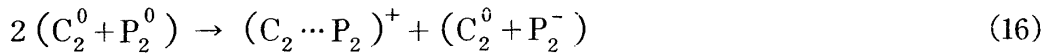
これに対して前節で述べた D^+ が近くの lone pair と弱い結合をしているとした Street-Mott モデルで $E_b' < \Delta'$ とすれば, 中性状態にある欠陥は C_3^0 や P_4^0 ではなく C_1^0 と P_2^0 (As の dangling bond) となる。このような欠陥 C_1^0 や P_2^0 はそれぞれ Se や As 原子の上にもみ局在する。また P_2^0 の不対電子への s 軌道の混りも小さい。 As_2Se_3 においては中性状態の欠陥とし Se の dangling bond C_1^0 と As の dangling bond P_2^0 が存在するとすれば, 上述の Bishopらの実験結果と一致する。そして通常はそれぞれ表 2 の記法を用いれば次のようなより安定な荷電状態になっている。



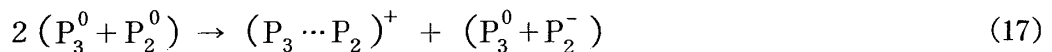
又は,



並びに,



また非晶質 As においては次のようになる。



(14), (15), (16), (17) 式中の弱い結合 (.....) が正常な結合の時にはそれらはそれ

それ次のようになる。



§5. おわりに

以上の結果により、カルコゲナイド非晶質半導体における欠陥は、中性状態では dangling bond ではなく Se では 3 配位, As では 4 配位となっているという Kastner らのモデルは実験と矛盾することが分る。中性状態では欠陥はそれぞれ 1 配位と 2 配位の dangling bond になっており、より安定な荷電状態では D^+ が近くの lone pair 電子と弱い結合をしているとした Street-Mott のモデル(かれらは結合の強さについてはあまりはっきりしたことを述べていない)が妥当であると考えられる。そしてその場合、 E_F はギャップの中心より下に位置し、p 型になることが期待され実験結果と合致する。

本論文での議論は大変あらっぽいものであり、伝導の型が種々の組成でどのように変わるかは理論的にも実験的にも今後もっとくわしい研究が必要であると思われる。しかし大約の傾向としては最上の価電子帯が結合状態か lone pair かによって n 型か p 型かが決っているように思われる。

参 考 文 献

- 1) 清水立生：日本物理学会誌 32 (1977) No.5 (予定)。
- 2) R. A. Street and N. F. Mott: Phys. Rev. Letters 35 (1975) 1293.
- 3) M. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche: Phys. Rev. Letters 35 (1976) 1504.
- 4) D. Adler and E. J. Yoffa: Phys. Rev. Letters 36 (1976) 1197.
S. G. Bishop, U. Strom and P. C. Taylor: Phys. Rev. Letters 34 (1975) 1346; Phys. Rev. Letters 36 (1976) 543; Solid State Commun. 18 (1976) 573.
- 5) D. Adler and E. J. Yoffa: Phys. Rev. Letters 36 (1976) 1197.
- 6) N. F. Mott and E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1971) p.329.

清水立生

- 7) W. E. Spear and P. G. Le Comber: Phil. Mag. **33** (1976) 935.
- 8) E. A. Davis and G. N. Greaves: Proc. Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Leningrad, 1975, *Electronic Phenomena In Non-Crystalline Semiconductors*, ed. B. T. Kolomiets (Nauka, Leningrad, 1976) p.212.
- 9) J. C. Knights: Phil. Mag. **34** (1976) 663.
- 10) C. J. Park, J. E. Mahan, R. Shian, H. A. Vander Plas and R. H. Bube: J. appl. Phys. **46** (1975) 5307.
- 11) T. T. Nang, M. Okuda, T. Matsushita, S. Yokota and A. Suzuki: Japan. J. appl. Phys. **15** (1976) 849.