



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	カルコゲン系アモルファス半導体の光黒化現象
Author(s)	田中, 啓司; 中川, 徹; 小田島, 晟
Citation	北海道大學工学部研究報告, 125, 9-14
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41907
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_9-14.pdf



カルコゲン系アモルファス半導体の光黒化現象

田 中 啓 司 中 川 徹 小田島 晟

(昭和59年11月30日受理)

Photodarkening phenomena in amorphous chalcogenide semiconductors

Keiji TANAKA, Tohru NAKAGAWA and Akira ODAJIMA

(Received November 30, 1984)

Abstract

A reversible photodarkening phenomenon induced by band-gap illumination and thermal annealing is widely observed in amorphous chalcogenide semiconductors. A comparative study on the magnitudes of the photodarkening in several chalcogenides reveals that the materials having high glass-transition temperatures and appropriate rigidity exhibit a great photodarkening. These characteristics can be understood through the use of a structural model, in which it is assumed that the shift of chalcogen atoms from stable to quasistable positions results in strains of the van der Waals bonding. The model can also account for the fact that the rigid materials show considerable photodarkening, because the relaxation of the strains may be suppressed in these rigid chalcogenides.

1. アモルファス半導体における感光現象

地上にふりそそぐ太陽からの光によって物質が変化することは、自然界において往々にしてみられる現象である。例えば、植物の葉緑素における光合成反応や、人間の眼の網膜にあるロドプシンとよばれる色素の構造変化などがそうである。一方、無機材料においても、写真フィルムに利用されている AgCl などのイオン結晶におけるものなどは、古くから良く知られてきた感光現象の一つである。また最近では、情報記録の一手段として、或る種の感光現象を利用する光情報記録法が各所で活発に研究されている。

アモルファス半導体においても種々の感光現象が生ずることが、最近の研究によって明らかになってきた¹⁾。例えば、カルコゲン系の材料 (S, Se 又は Te を含む材料) は“光構造変化”を示すことが70年頃に確認されているし、また太陽電池などに用いられている水素化 a-Si (以下, amorphous を a- と略記する。)においてさえ, Staebler-Wronski 効果とよばれる光照射による物性の変化, ひいてはそれによる太陽電池の特性の劣化, がみられることが指摘され重大な問題となっている。このような感光現象は光照射により発生する熱の効果によって誘起されるものではないことが知られているが, しかし, 光照射によってどのような構造変化が生じているのかとか, またどのような過程でそれが生じるのかといったことの詳細については, 不明の部分が多い。

アモルファス半導体では感光現象がしばしばみられるのに対し、おもしろいことに、SiやGaAsなどの結晶性半導体では感光現象が生ずることはほとんどない。感光現象が生ずるための一つの必要条件は光子によって電子が励起されることであるが、この点については、半導体であれば禁制帯幅エネルギー E_g が可視域の光子エネルギーに等しいことから、結晶性でもアモルファスでもよさそうである。従って問題は、励起された電子のエネルギーが原子のミクロな構造変化へ有効に転化されるかどうかにある。この点では、構造が一義的に規定される理想的な結晶では感光現象に起こりにくく、反対に構造の乱雑さを含合した、言いかえると構造に多くの自由度を有するアモルファス物質は、感光現象を呈し易いはずである。このように考えると、アモルファス半導体でみられる感光現象は、アモルファスであってかつ半導体であるという二つの本性と深くかかわっていると言える。従って、そのような現象の機構を解明することは、アモルファス半導体の物性を理解する上で極めて重要である。

2. 光黒化現象

我々は、カルコゲン系アモルファス半導体でみられる感光現象の一つである“可逆光黒化現象”(Reversible Photodarkening 現象。以下、PD現象と記す。)について、その機構解明と応用の可能性を検討する研究を行ってきた。PD現象とは、「光の照射によって禁制帯幅 E_g が小さくなり、熱処理によって元にもどる」現象である。 E_g の変化は光学的には、光学吸収端特性のシフト ΔE として観測することができる。

図1に a-S についての特性を示す。ガラス転移温度 T_g ($\approx 240\text{K}$) で熱処理した a-S 膜 (図1 a) に低圧水銀燈からの光を数分間照射し、その前後で分光特性を測定すると、図1 a から b のよ

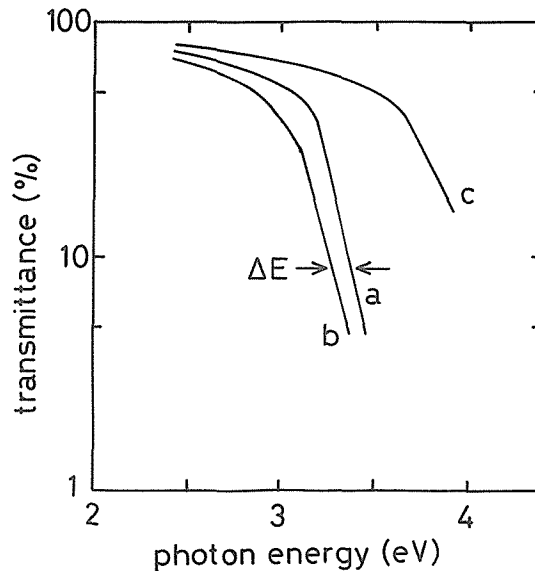


Fig.1 Optical absorption edges of an evaporated a-S film. Characteristics of annealed (a), illuminated (b) and as-evaporated (c) states are shown. The absorption edges were measured at 80 K.

うに変化し膜が黒化する。b になった試料を再度アニルすると特性は a にもどり、a~b 間は何度でもくりかえして可逆的に変化させることができる。照射する光は何でも良いというわけではなく、試料中の価電子を励起するにたる十分なエネルギーを有する光、すなわちバンドギャップ光、でなければならない。a-S に対して低圧水銀燈 (光子エネルギー ≈ 5 eV) を用いたのはそのためである。

3. 機構についての考察 I

PD 現象は現在まで知られている限りにおいて、a-Se や a-As₂S₃ といったすべてのカルコゲン系アモルファス半導体で観測することができるが、一方アモルファス半導体であっても、a-As などでは検出されない²⁾。従って PD 現象は、カルコゲン原子の物性と深くかかわっていると考えられる。また、光照射の影響がガラス転移温度 T_g での熱処理によって消えることから、 T_g に保たれている試料に光をあてても PD 現象は生じないと予想される。すなわち PD 現象の大きさ ΔE (光学吸収端特性の横方向のシフト量) は、 T_i/T_g によって (T_i : 光照射温度) 決っているのではないかと推定される。(この議論では、分光特性を測定する温度は T_i より低いことを前提としている。)

以上のような考えに基づいて、 ΔE と T_i/T_g の関係を単体及び化学量論的組成比を持つ種々の材料について整理してみると、興味ある事実が明らかとなる。すなわち図 2 に示すように、カル

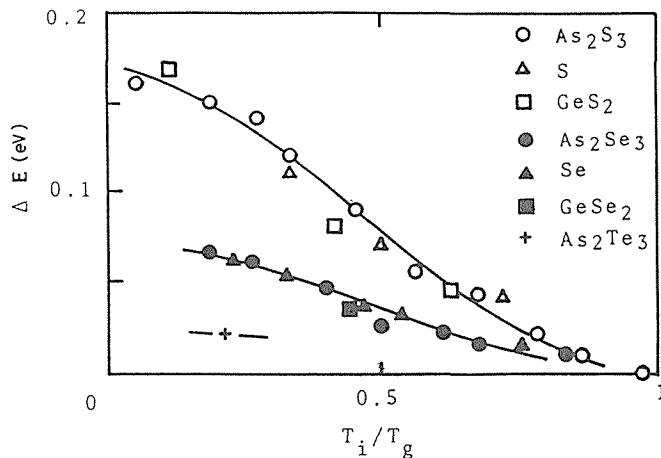


Fig.2 The relationship between the photodarkening magnitude ΔE and T_i/T_g of various amorphous chalcogenides, where T_i and T_g denote the illuminated temperature and the glass-transition temperature.

コゲン原子の種類が決まると、 $\Delta E \sim T_i/T_g$ 特性は一義的に規定されることである³⁾。これもまた、PD 現象がカルコゲン原子の挙動と密接に関連することを示す一つの証拠であると考えうる。

では一体、どのような構造変化によって PD 現象は生じるのであろうか。これについて我々は、“bond twisting 仮説”によって特性が定量的に説明しうることを示した³⁾。a-S (又は a-Se) についてこれを図示したのが図 3 である。この図で a と b は各々、光照射の前と後のミクロ構造の模式図である。ここで丸は S (又は Se) 原子をあらわしている。実線で示したのは共有結合であっ

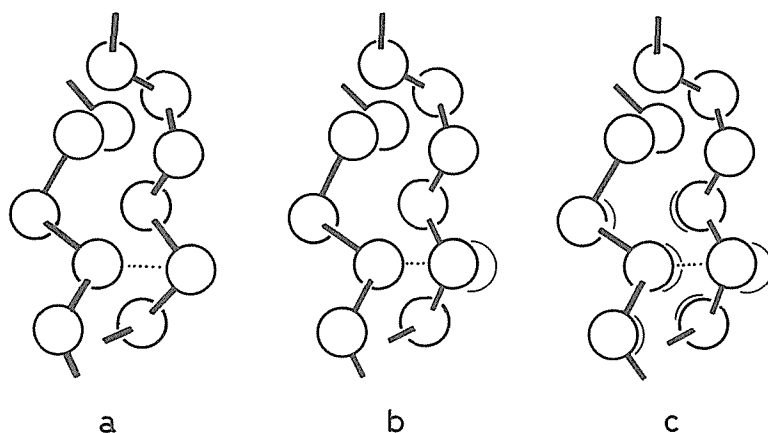


Fig.3 Schematic representations of the bond twisting model. Atomic structures of annealed (a), illuminated (b) and relaxed (c) states are shown. In b and c, the configuration of a is traced for clarifying the atomic displacements.

て、この結合の一部が光照射の前後でtwistされている。その結果、二つの鎖状分子間のvan der Waals(VDW)結合の長さ(破線)が変化している。このVDW結合長の歪みによってPD現象が生ずると考えている。(共有結合角も多少歪むことは容易に想像される。)実際、歪みを10%程度と仮定することによって、PD現象の大きさを定量的に説明することができる。(カルコゲン系アモルファス半導体においてこの程度の構造のばらつきがあることは、多くの実験結果から予想されている。)またここでは省略するが、なぜ図3aの構造が光照射によってbの構造へ変化するのかといったことについても、定性的な説明が可能である。一方、熱処理によって図3b構造がaにもどるためには、もどる過程で共有結合角を歪ませる必要がある。これに要する最大の熱エネルギーは T_g によって決まっていると考えれば、 T_g での熱処理によって光照射の影響が消去されることも説明できる。以上から明らかなように、この仮説によれば「カルコゲン系材料がVDW結合と共有結合の二種類の結合からなっているが由にPD現象が生ずる」と考えうる。またPD現象が結晶のカルコゲン系材料で観測されない⁴⁾のは、結晶においては或るカルコゲン原子の周囲の状況が整然としているので、光励起された原子が或る方向へ動くという駆動力が働かないためと解しうる。

以上に記述したようにbond twisting仮説はPD現象の特性を良く説明しうるが、しかしそうであるからと言って、PD現象の原因がbond twistingに因ると断定するのは早計である。bond twisting仮説は可能性の一つにすぎない。この可能性を確実なものとするには、構造変化を直接的にとらえることが必要である。しかしこれまでもPD現象に伴う構造変化の研究はX線や中性子による実験やラマン散乱によってなされているが(最近の報告では例えば文献5)、明確な結論は得られていないようである。PD現象に関与して変位する原子数は一般にたかだか 10^{20} 個/ cm^3 と推定されている³⁾が、アモルファス物質中におけるこの程度の原子の変位を直接的に同定することは、極めて困難と思われる。

bond twisting仮説の妥当性を確かめるために、我々は高圧下でのPD現象の特性を調べている。この実験は次のような考えから始めたものである。共有結合とVDW結合を比べると、前者は後者より 10^2 倍も強固である。従って試料に静水圧を加えた場合、VDW結合長は収縮するが、

反対に共有結合はほとんど変化しない。よって bond twisting 仮説が正しければ、PD 現象は静水圧の影響を強く受けると予想される。現在までに得られた 5kbar までの実験結果は、この予想を支持している⁶⁾。

4. 機構についての考察II

T_g の高い材料ほど大きな PD 現象を生じることが図 2 に示したが、この相関はより複雑な組成を有する試料では必ずしも成り立たないことが最近の研究から明らかになってきた。図 4 に示すのは、Ge-As-S 三元系バルク試料の T_g と ΔE の特性である。(Ge を含むカルコゲン系材料で

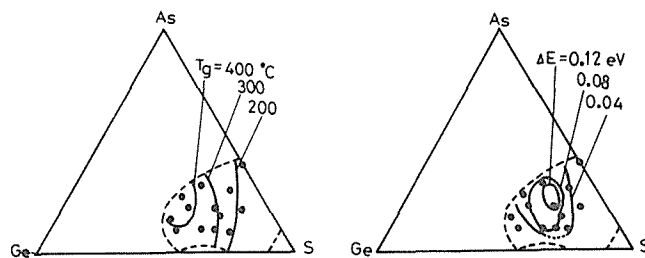


Fig.4 Composition dependences of the photodarkening ΔE and the glass-transition temperature T_g of Ge-As-S ternary systems. Dashed lines and solid circles show the glassforming region and the compositions where the properties were measured.

は、バルクと蒸着膜の性質が大幅に異なるので⁷⁾、実験はより欠陥が少ないと考えられるバルク試料により行なった。) ΔE は $\text{Ge}_2\text{As}_3\text{S}_5$ で最大 ($\approx 0.12\text{eV}$) となるが、これの T_g は 330°C であってこの系においての最高値ではない。従って、「 ΔE は大概是 T_g の大きさに因っているが、他の要因の影響も受ける」と考えねばならない。

“他の要因”の詳細は不明であるが、一因として“ミクロ構造の柔さ”が関係しているのではないかと考えられる。これは次のような推論によっている。bond twisting 仮説では PD 現象が VDW 結合長の歪みに因っていると考えているが、3 の議論では VDW 結合長の歪みを緩和させるような原子群の相対的な動きはないと暗黙に仮定した。しかし図 3 b のように VDW 結合長が短くなった場合、当然この歪みを打ち消すように原子は離れようとする(図 3 c)であろう。このような構造緩和が起これば、 ΔE は予想よりも小さくなると考えうる。逆に緩和が生じなければ、大きな PD 現象を示すと思われる。一方、構造緩和は鎖状分子が共有結合によって架橋されているような試料においては起こりづらいであろう。勿論、すべての VDW 結合が共有結合におきかわってしまったら、twisting が生じられないので PD 現象はでなくなる。図 4 に示されている特性は、このような材料の“硬さ(柔さ)”を反映しているのではないだろうか。

次の問題は“柔さ”をどのように推定するかであるが、我々は圧縮率 K の大きさによってこれが評価できるのではないかと考えている。現在までの実験によれば、 $\text{Ge}_2\text{As}_3\text{S}_5$ は $K \approx 8 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{dyn}$ と小さく、Ge-As-S 系試料の中では硬い方に属する試料であり、上にのべた推論と合っている。詳細は現在、検討中であるが、 T_g と K は必ずしも相関しないことなどの新たな知見も得られつつある。

5. 結 び

カルコゲン系アモルファス半導体においてみられる光黒化現象の機構解明に関する研究についてのべた。この現象の機構は bond twisting 仮説に基づいて解釈しうるが、より詳細に理解するためには、i) ガラス転移現象をマイクロ構造の変化にどのように関連付けたいのか、また ii) アモルファス半導体のバンドギャップとは一体何なのかといった基本的な問題の解決が先決のようにも思える。しかし我々は、光黒化現象を調べることによって、逆にこれらの基本的問題に対して新たな光明をなげかけることができるのではないかと考えている。一方、光黒化現象の生ずるダイナミクスは、ランダム系における電子と格子の密接に絡み合った動きによっていると考えられ、物性物理学の一課題としてみて興味がつきない。また本論文ではふれなかったが、光学的性質などの変化を光デバイスに利用しようとする試みが各所でなされており^{8,9)}、光黒化現象に関する研究は応用面からも注目されている。

本研究に関し常日頃、有益な討論をしていただいている法政大学の浜中広見氏、及び本学の今井和明氏に感謝します。

参 考 文 献

1. Hamakawa, Y. (ed.): *Amorphous Semiconductor*, (1982), Chapters 3 and 5, Ohm and North-Holland
2. Mitilioneou, E., Taylor, P. C. and Davis, E. A.: *Solid State Commun.*, 35 (1980), p. 497
3. Tanaka, K.: *J. Non-Cryst. Solids*, 59 & 60 (1983), p. 925
4. Hamanaka, H., Tanaka, K. and Iijima, S.: *Solid State Commun.*, 23 (1977), p. 63
5. Elliott, S. R.: *J. Non-Cryst. Solids*, 59 & 60 (1983), p. 899
6. Tanaka, K.: *Phys. Rev. B*, 30 (1984), p.4549
7. Tanaka, K., Kasanuki, Y. and Odajima, A.: *Thin Solid Films*, 117(1984), p. 251
8. *ibid.* Ref. 1, Chapter 6
9. Tanaka, K. and Odajima, A.: *Appl. Phys. Lett.*, 38 (1981), p. 481