

氏 名	やしろまさあき 八代正昭
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和53年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学位論文題目	$\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ の非晶質状態に関する光学的研究
指導教官	東北大学教授 仁科雄一郎
論文審査委員	東北大学教授 仁科雄一郎 東北大学教授 堀江 忠児 東北大学教授 高橋 実 東北大学助教授 渡辺 剛 東北大学助教授 後藤 武生

論文内容要旨

第1章 序 論

非晶質半導体の研究は、1968年のOvshinskyによるスイッチング現象の発表を契機として、ここ10年間で急激に進展してきた。非晶質半導体が広く注目を集めてきたのは、長距離秩序を持たない固体の物性への基礎的興味のみならず、幅広い工学的応用の可能性が期待されているからに他ならない。

今日、非晶質半導体の諸物性について、万人が納得し得るような統一的理解は、まだ得られてはいない。その理由として非晶質半導体は熱力学的に非平衡状態にあり、試料の熱的な履歴や作成条件によって種々の構造状態を取り得ることが挙げられる。それ故非晶質半導体の諸物性を議論する為には、構造の知識が不可欠である。

しかし、本来同一であるはずの構造が、測定物理量により異なったイメージで把握されているのが実状である。つまり、非晶質半導体の構造を探る為の決定的方法は今のところ存在しない。

本研究では、応用上重要な位置を占めるカルコゲナイド元素である Se, Te 及びその混晶の非晶質構造を光学的方法（ラマン散乱及び遠赤外吸収測定）により考察する。

Se, Te などの様に結合に強い（共有結合）部分と弱い（van der Waals 結合）部分がある物質は、非晶質になっても、結晶状態の構造単位は保たれると一般に考えられ、等方的結合をした物質が非晶質になった場合と異なり、構造単位に固有の振動エネルギーは、光学的測定により割合幅の狭いスペクトルとして検出される。この事実より逆に非晶質構造についての考察が可能である。この様な方法は、間接的であるが、X線、電子線による解析では正確に知ることのできない中距離秩序性を知ることが可能にする。

本研究では、Se, Te の非晶質状態及び液体状態が結晶状態に変化する過程を、ラマン散乱測定を通じて捉えることにより、Se, Te における結晶、非晶質、液体状態の構造の相異が格子振動にどのように反映するかを明らかにする。以上により得られた知見を基礎にして、非晶質 $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜を対象とするラマン散乱、及び遠赤外吸収測定を行ない、Se, Te 両元素における結晶-非晶質構造転移の特徴が中間組成領域でどう変化するかを究明することを目的とする。

第2章 Se, Te の結晶, 非晶質, 及び液体状態の構造と格子振動

この章では、本研究の基礎となる従来の研究をまとめた。

第3章 試料作成

本研究で用いた試料は、液体、多結晶薄膜及び非晶質薄膜である。薄膜は、普通の蒸着法と異

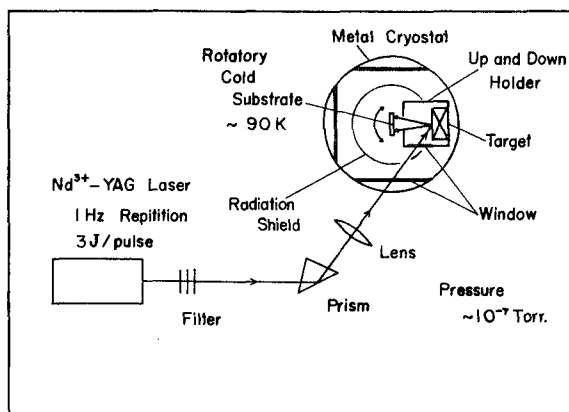


図1. パルス・Nd³⁺-YAG レーザーを用いた薄膜作成法

なり，パルス・Nd³⁺-YAGレーザーを熱源とし作製した。図1は非晶質Te_{1-x}Se_x薄膜をメタル・クライオスタット中の低温基板上に作製し，そのままの状態でもラマン散乱測定が可能な装置である。

非晶質の判定は，電子線回折パターン，及び電気抵抗法による結晶化温度の測定に依った。その結果，Te_{1-x}Se_x (x ≥ 0.25) は常温でも非晶質であると判定した。

第4章 測定装置

ラマン散乱測定は，Ar⁺レーザーの488.0 nmの発振線を励起光源とし，後方散乱の配置で，フォトン・カウンティング法により測定した。特に液体の場合の温度制御方式として電氣的ノイズの発生しないゼロ・ボルト式温度調節器を試作し用いた。

遠赤外吸収測定は，25 μm ~ 200 μmの波長範囲で，シングル・ビーム法により測定した。

第5章 実験結果及び解析

非晶質Se薄膜の結晶化過程のラマン散乱スペクトル(図2)と，液体Seの結晶化過程のラマン散乱スペクトル(図3)は良く似ている。これらの結果を解析することにより，

① 非晶質Se及び液体Seが結晶化することとは，Se₈-ring構造単位が連続的にSe_n-chain構造単位に転化していくことに相当する。

② 非晶質Se薄膜の構造は，Se₈-ring, Se_n-chain構造単位の濃度比から換算すると，約300℃の液体Seの構造に相当する。が結論された。

更に液体Seのラマン散乱強度の温度依存性を解析することにより，

③ 液体Seの温度が高くなると，Se₈-ring構造単位は約300℃で最大濃度になり，

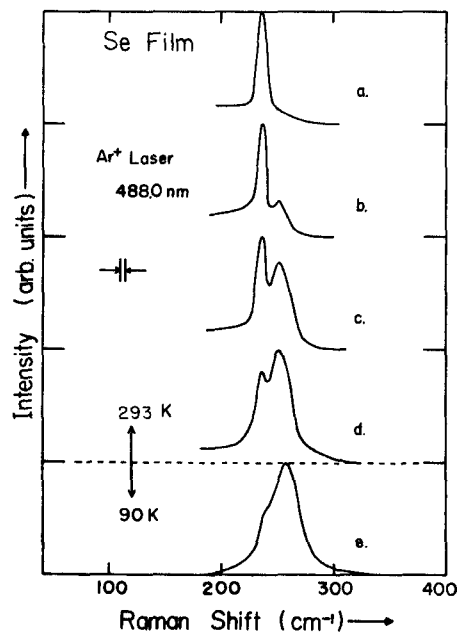


図2. 非晶質Se薄膜のレーザー光を利用した結晶化過程のラマン散乱スペクトル

- a. 670 W/cm², 1 min
- b. 430 W/cm², 1 min
- c. 380 W/cm², 1 min
- d. 260 W/cm²;
- e. as deposited

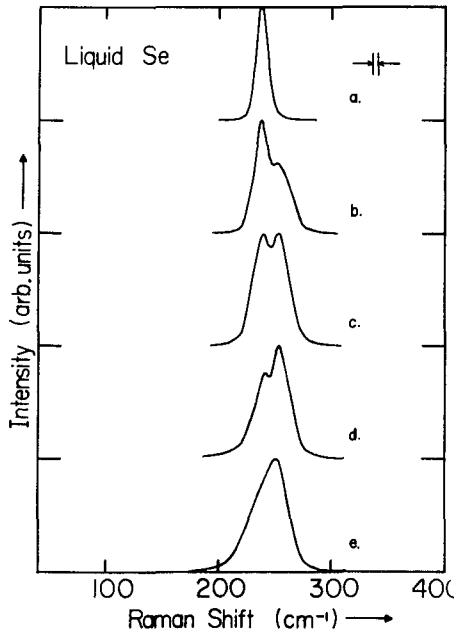


図3. 液体Seの結晶化過程のラマン散乱スペクトル

- a. 230°C
- b. 246°C
- c. 250°C
- d. 255°C
- e. 450°C

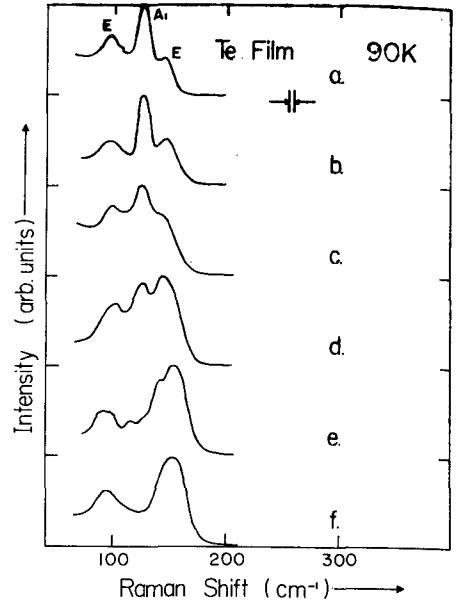


図4. 非晶質Te薄膜のレーザー光を利用した結晶化過程のラマン散乱スペクトル

- a. 460 W/cm², 2 min
- b. 460 W/cm², 1 min
- c. 300 W/cm², 1 min
- d. 207 W/cm², 1 min
- e. 142 W/cm², 1 min
- f. 130 W/cm²

更に温度が上昇すると減少する。これは、Briegleb, Kawarada and Nishinaの液体急冷法から得た結果と高温側で定性的に一致する。

の結論を得た。

一方、Teの場合は、非晶質Te薄膜の結晶化過程のラマン散乱スペクトル(図4)と、液体Teの結晶化過程のラマン散乱スペクトル(図5)は非常に異なる。これを解析することにより次の結論を得た。

④ Seの場合は、液体状態と非晶質状態の間に構造上の類似性が存在するが、Teの場合はそれがない。これは液体急冷法でTeの非晶質状態を得ることができない事実に対応していると考えられる。

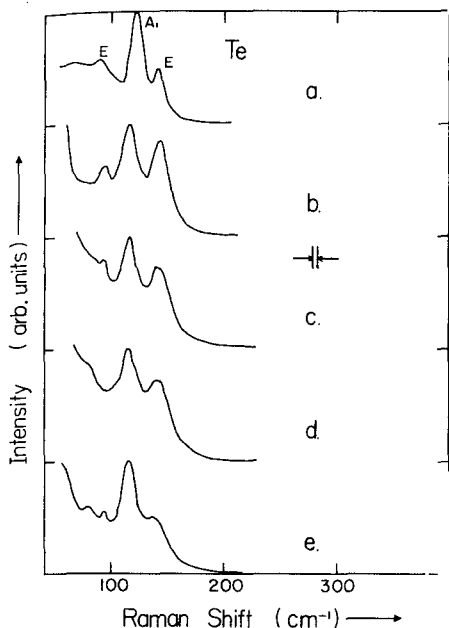


図5. 液体Teの結晶化過程のラマン散乱スペクトル

- a. 結晶 20°C
- b. 液体 463°C
- c. 液体 467°C
- d. 液体 510°C
- e. 液体 530°C

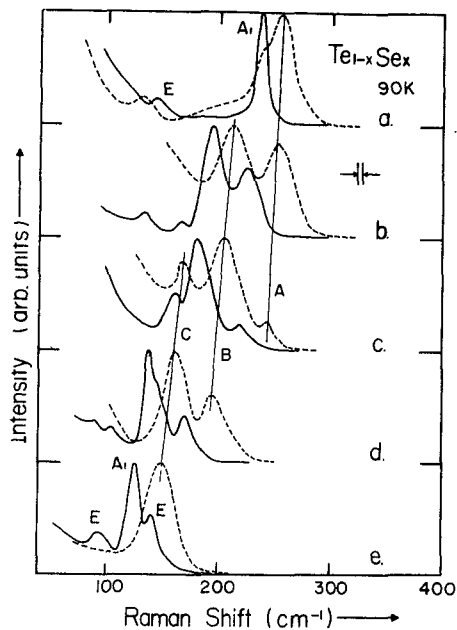


図6. 結晶(実線)及び非晶質(破線) $Te_{1-x}Se_x$ 薄膜のラマン散乱スペクトル

- a. $x = 1.00$
- b. $x = 0.75$
- c. $x = 0.50$
- d. $x = 0.25$
- e. $x = 0$

ところで、Martinらは、非晶質Se, Teのラマン散乱スペクトルの解釈として、disordered chain modelを考え、SeとTeを同等に扱えるものと判断したが、本研究の結果、

⑤ 結晶化過程を直接ラマン散乱測定によって捉えることにより、Martinらの解釈はTeに対しては適当であるが、Seに対しては不適当であると解釈される、と結論した。

非晶質 $Te_{1-x}Se_x$ 薄膜の全組成領域にわたる、ラマン散乱スペクトル(図6)、遠赤外吸収スペクトル(図7)を初めて測定した。

結晶、非晶質状態のラマン散乱、遠赤外吸収スペクトルのピーク波数を各組成についてプロット(図8)してみると、非晶質状態の各組成におけるピークはA, B, Cの3種に分類できる。SeとTeの分子性の程度の差を考慮しA, B, Cの成因を解析することにより以下の結論を得た。

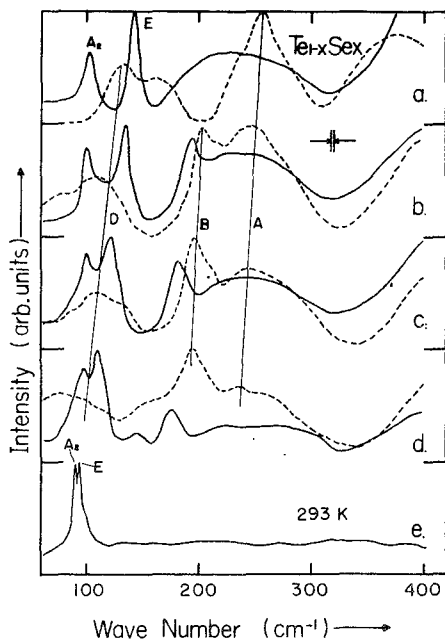


図7. 結晶(実線)及び非晶質(破線)
 $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜の遠赤外吸収スペクトル

- a. $x = 1.00$
- b. $x = 0.75$
- c. $x = 0.50$
- d. $x = 0.25$
- e. $x = 0$

⑥ 非晶質 $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜の構造単位は、Ward, Ohsaka の言う様な $\text{Te}_{8-2}\text{Se}_2$ mixed ring からだけでなく、 $[\text{TeSe}]_n$ mixed chain からも成る。そして $\text{Te}_{8-2}\text{Se}_2$ mixed ring (A_1 or E_2 mode) の波数はAで与えられる。 $[\text{TeSe}]_n$ mixed chain (A_1 or E mode) の結晶状態 ("2", "3") と非晶質状態 (B, C) の波数の差は、Te の含有量が多くなる程、大きくなる。これは Se_n chain 構造と Te_n chain 構造の分子性の差異として理解できる。

第6章 討論及び今後の問題点

Se, Te の結晶, 非晶質, 液体の従来報告されている原子間距離及び配位数の値から予想され

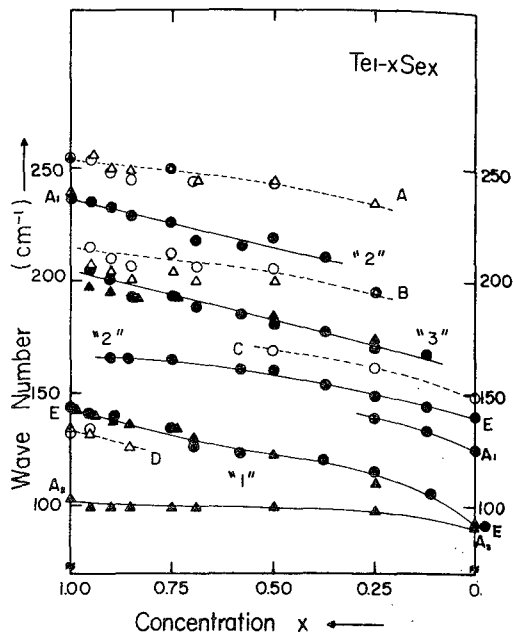


図8. 結晶及び非晶質 $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜のラマン散乱し、遠赤外吸収スペクトルに現われるピーク値の組成依存性

- ラマン散乱, 結晶 (90 K)
- ラマン散乱, 非晶質 (90 K)
- ▲ 遠赤外吸収, 結晶 (293 K)
- △ 遠赤外吸収, 非晶質 (293 K)

る非晶質，液体構造と本研究の結果を比較検討した。更に今後の問題として，光学的方法により，本研究の結論を確める為の実験方法をいくつか指摘した。

第 7 章 結 論

本研究により得られた結論をまとめている。

審査結果の要旨

複写技術などに用いられる Se, および他のカルコゲナイド物質は, 固体を構成する原子配列の短範囲, ならびに長範囲規則性と, その固体の非晶質状態における電子状態との間に, どのような相関があるかを解明する上に, 好適な研究対象である。本論文は Te と Se, ならびにそれらの不定比化合物をつくり, その非晶質, 多結晶, ならびに液体状態における光学特性を測定し, 構成原子の結合構造を解析したもので, 全編 7 章より成る。

第 1 章は序論であり, 現在までのカルコゲン非晶質半導体の研究の概略を述べている。そして, 非晶質状態における原子結合形態を解析するために, ラマン散乱や, 遠赤外吸収の分光測定が有効な方法であることを指摘している。これにより, 本研究の目的が, $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) における液体-非晶質-結晶間の構造転移の組成依存性の解明にあることを述べている。第 2 章では, 上記物質の結晶, 非晶質, 液体状態の原子構造とラマン, ならびに遠赤外スペクトルとの関係を述べている。特に, 非晶質, および液体のもつ鎖状, 環状の二種の結合構造が相違なるスペクトルに対応し, そのスペクトルの相対強度から両者の混在比を半定量的に解明できること, および非晶質状態の Te が結晶状態と著しく異なるスペクトルを与えること, に着目している点が斬新な発想である。第 3 章は, 試料作成の方法について述べている。本研究では, 原料化合物を Nd レーザービームで照射し, 真空中で 90 K に置かれた基板に蒸着せしめ, 極めて清浄な表面をもつ試料の作成に成功している。この方法は, 試料の外部環境を変化させずにラマン分光測定を可能とする点で極めて独創的である。これにより, 結晶化温度が 283 K 付近にある非晶質状態 Te のラマン散乱スペクトルの観測を可能にした意義は高く評価される。第 4 章では, ラマン分光, 遠赤外分光の測定装置の概略を述べている。著者は温度可変光学測定用クライオスタットを試作し, ラマン分光スペクトルの温度依存性の測定を可能にしている。第 5 章では, $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) の非晶質, 多結晶状態, および Te, Se の液体状態についての光学測定結果を述べ, 構成原子間の振動スペクトルの組成依存性について解析を行っている。これより非晶質状態において, Se は多結晶よりも液体状態に近い短範囲結合規則性構造をもつこと, また Te は, 液体, 結晶のいずれの状態とも異なる構造をもつことを見出した。この結果は, 結晶化過程に関する構造上の新しい知見を与えたもので貴重な成果である。第 6 章は実験結果の考察であり, これに基づく今後の研究課題に言及している。第 7 章は結論である。

以上要するに, 本論文は $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 非晶質化合物の電子物性に関する理解と, この種の化合物の工学的応用の可能性についての重要な基礎資料を与えるもので, 応用物理学の分野に寄与するところ少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。