

## アモルファス半導体における光ドーピング現象の解明

### Studies on the Photodoping in Amorphous Semiconductors

代表研究者	広島大学理学部物性学科助教授	細川伸也
	Associate Prof., Dept. Materials Sci., Fac. Sci., Hiroshima Univ.	Shinya Hosokawa
共同研究者	広島大学理学部物性学科教授	谷口雅樹
	Professor, Dept. Materials Sci., Fac. Sci., Hiroshima Univ.	Masaki Taniguchi
	広島大学理学部物性学科助手	佐藤仁
	Research Associate, Dept. Materials Sci., Fac. Sci., Hiroshima Univ.	Hitoshi Sato

Photo-dissolution or photodoping is one of the most interesting phenomena of photo-chemical reaction for amorphous materials. Much attention has been devoted to the atomic structure and electronic properties of photo-dissolved amorphous materials because it takes only in amorphous chalcogenides, not in crystal ones. Although the atomic and electronic structures in amorphous (a-)  $\text{GeSe}_2$  were investigated by means of anomalous x-ray scattering method and the photoemission spectroscopy, the mechanism of the photodoping is not clear enough so far. We have investigated the conduction-band density of states (DOS) and the contribution of the orbital components in the conduction-band DOS by means of the inverse-photoemission spectroscopy (IPES) and soft x-ray core-absorption spectroscopy (SXCAS). The IPES spectra for a- $\text{GeSe}_2$  are strongly affected by the photodoping of Ag or Cu metal, and the spectra of Ag- and Cu-photodoped a- $\text{GeSe}_2$  are quite similar to each other. However, both the Ge  $2p_{3/2}$  and Se  $2p_{3/2}$  SXCAS spectra are very similar to the corresponding spectra of undoped a- $\text{GeSe}_2$ . In addition, the Cu  $2p_{3/2}$  SXCAS spectrum has a clear peak which would originate from the Cu-Se covalent bonds. The most plausible structural model based on these results is that each dopant metal atoms has one covalent and three dative bonds to Se atoms, that was previously offered by Fischer-Colbrie et al. This result has also been supported by the preliminary results of the extended x-ray-absorption fine-structure measurements by a newly developed total electron yield method.

#### 研究目的

アモルファス半導体特有の光化学反応である「光ドーピング現象」のメカニズムを解明するために、逆光電子分光および内殻吸収分光による非占有電子状態の変化、および全電子収量法による原子配列の変化を観測することを本研究の目的とする。

アモルファス半導体は、液体を急冷凍結した準安定状態にあり、その状態は一つとは限らないため、光の照射により電子が励起状態に上げられると、アモルファス状態が可逆的、不可逆的に構造変化することが知られている。これらの変化の

うち最も大きな非可逆変化は、光照射による化学変化が起こる光ドーピング現象である。主として硫黄、セレン等を主成分とするアモルファスカルコゲナイド半導体と銀、銅等の金属との界面で起こり、光を当てた部分のみ金属がアモルファス中に異常拡散する。1966年にこの現象が発見され、光ドーピングされた試料の化学エッチングに対する耐性が極めて増すことがわかると、写真や印刷等への応用面での研究がなされている。また、この現象は安定状態にある結晶では起こらないアモルファス特有のものであり、多くの基礎研究者の興味が光ド

プされたアモルファスの原子配列と電子状態の解明に注がれている。

銀を光ドープしたアモルファス(a-) GeSe<sub>2</sub>の銀原子のまわりの局所的原子配列はX線異常散乱やEXAFS分光により調べられており、次のような知見が確立している。(i) 銀原子はセレン原子により取り囲まれており、銀-銀および銀-ゲルマニウム原子間に明白な相関はない。(ii) 銀原子のまわりの配位数はおよそ4である。これらの結果からFischer-Colbrieら[4]は、Kastnerが考察した構造モデルの中から、銀のまわりの4個の配位は1個の共有結合と3個の配位結合からできているとするモデルが最も好ましいことを推測している。

光ドープされたa-GeSe<sub>2</sub>の電子の詰まった状態、すなわち価電子帯電子状態は、光電子分光法により調べられている。その結果、光ドープされた銀あるいは銅は+1価に帯電していることが推測されている。また、そのスペクトル変化からa-GeSe<sub>2</sub>のネットワーク構造は光ドープしても基礎的な部分はかなり保存されていることが示されている。

我々は、貴財団から援助を得て、光ドープしたa-GeSe<sub>2</sub>の電子の詰まっていない状態、すなわち伝導帯電子状態を、逆光電子分光法および軟X線内殻吸収法によって調べた。また、新しい方法である全電子収量法によるEXAFS測定により、光ドープの過程で構成元素それぞれのまわりの局所原子配列の変化について調べることができるようになったので、報告する。

## 研究経過

### (a) 逆光電子分光測定 [5]

逆光電子分光法は、物質中の電子状態のうち、電子の詰まっていない状態について調べるために考案された新しい測定手段である。物質にあるエネルギーを持つ電子線を照射すると物質中の非占有電子状態に対応した光を放出する。この実験を行うためには、清浄な物質表面を作製し、それを測定中に保持することが必要不可欠である。我々は新しく設計制作した基本真空度10<sup>-10</sup>Torr台の超高真空を達成できる試料作製槽で、真空蒸着法によりa-GeSe<sub>2</sub>および銀または銅を重ね、それに十分に光を照射した光ドープ試料を作製した。この試料をそのまま10<sup>-10</sup>Torr台の真空度を持つ解析槽へ移送した。測定はBaO陰極を持つErdman-Zipf

型の電子銃で電子線を照射し、出てくる真空紫外光をアルミニウム反射鏡で集光したのち、我々が独自に開発したバンドパス型の光検出器で検出を行った。

### (b) 軟X線内殻吸収測定 [1,2]

逆光電子分光法により得られる結果は伝導帯の全状態密度である。軟X線内殻吸収スペクトルも伝導帯の電子状態の情報を含んでいるが、軟X線による電子励起には角運動量選択則が原則的に影響しているため、両者を比較することにより伝導帯の各角運動量成分を求めることが可能である。

測定は岡崎市にある分子科学研究所の放射光施設である極端紫外光実験施設UVSORを用いて、UVSOR協力研究として行った。この測定も清浄な試料表面を必要とするため、逆光電子分光測定でも用いた試料作製槽をそのままUVSORに持ち込み、同様な方法で試料を作製し、それを10<sup>-10</sup>Torr台の真空度を持つ解析槽へ移送した。測定は試料に分光した軟X線を照射し、試料から飛び出す電子の量を試料に流れ込む電流を測定することにより求める全電子収量法によって吸収の大きさを求めた。測定はGe、SeおよびCuの2p<sub>3/2</sub>内殻からの吸収領域で行った。

### (c) 全電子収量EXAFS測定 [3]

通常のX線回折実験あるいは透過法によるEXAFS実験によって銀または銅が光ドープしていくアモルファスの原子配列の変化を調べることは非常に難しい。これは入射するX線が試料すべてに当たることになって、光ドープした部分とされていない部分がある試料全体の情報が平均化されて出てくるからである。全電子収量法によるEXAFS実験で得られる情報は、X線を照射する試料のある一定の厚さまでに限定されている。試料を、金属の下地の上にアモルファス薄膜を作製する形にし、全電子収量EXAFSを組み合わせると、光ドープにより下から上に拡散してくるドープ金属などのまわりの局所構造の変化の様子が、非常によくわかる。

測定はつくば市にある高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設(PF)で放射光を用いて行った。我々は、金属ベリリウムでできたX線透過窓と光照射用のガラス窓の備わった真空槽を新たに作製し、光照射とEXAFS測定を繰り返し行った。得られるEXAFS信号はアモルファス試料表面のおよそ100Åの情報であることが実験的にわかつ

た。測定はGe、SeおよびCuのK吸収領域で行った。

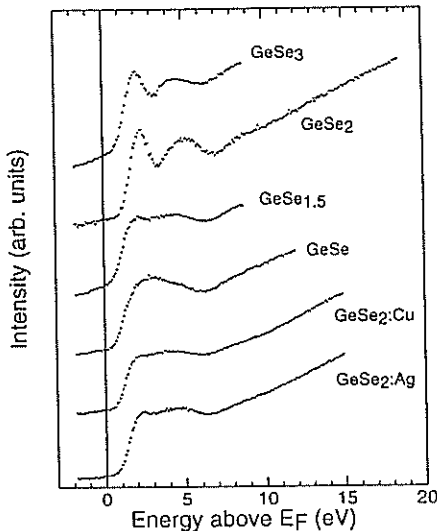
## 研究成果

### (a) 逆光電子分光

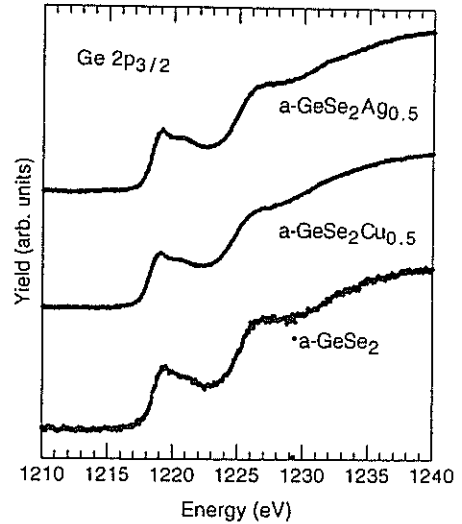
第1図に、AgおよびCuを光ドープしたアモルファスGeSe<sub>2</sub>の逆光電子スペクトルを、ドープをしていないアモルファスGe-Se混合系とともに示す。図から明らかなようにAgあるいはCuのどちらを光ドープしても、アモルファスGeSe<sub>2</sub>に特徴的な2つのピークが消失し、しかもドープする元素によらず同じ形状のスペクトルが得られた。また、得られたスペクトルは光ドープしていないアモルファスGeSe<sub>1.5</sub>、すなわちかなりゲルマニウム濃度の多いものと極めてよく似ていることがわかった。これらの実験結果から、光ドープされた銀あるいは銅の影響は、主として金属元素のまわりにセレンが弱く結合し、このため多くのGe-Ge結合がアモルファス中にできていることを示していると推測できる。

### (b) 内殻吸収分光

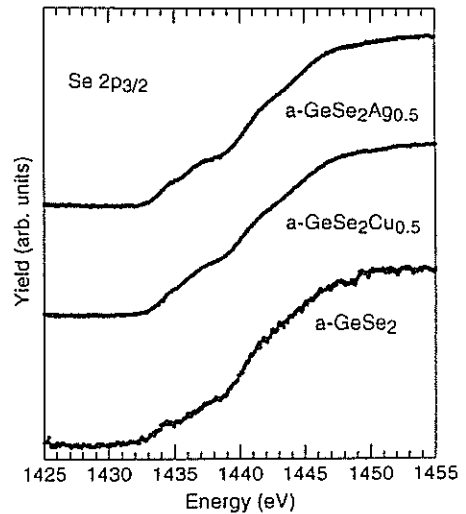
第2(a)、(b)図にそれぞれ、AgおよびCuを光ドープしたアモルファスGeSe<sub>2</sub>のGe 2p<sub>3/2</sub>およびSe 2p<sub>3/2</sub>内殻吸収スペクトルを、ドープをしていないアモルファスGeSe<sub>2</sub>のものとともに示す。図から明らかなように銀および銅を光ドープしたa-GeSe<sub>2</sub>のGe 2p<sub>3/2</sub>内殻吸収スペクトルは非ドープのものと比較して全く変化がない。また、Se



第1図



第2(a)図

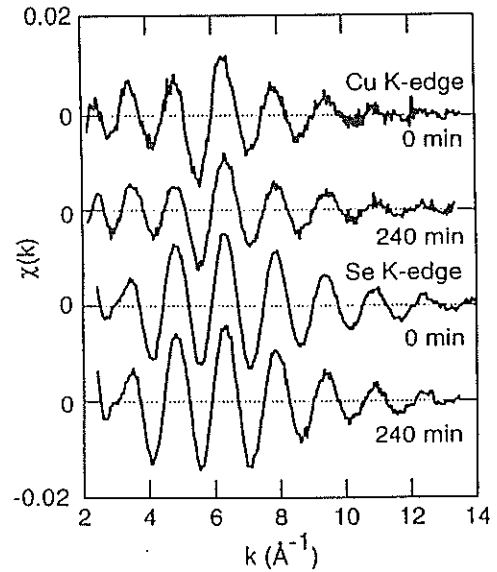


第2(b)図

2p<sub>3/2</sub>内殻吸収スペクトルには光ドープによる影響がわずかに見えるが、以前に測定されているSe 3d内殻吸収スペクトルのドープ変化と比較すると極めて小さい。これらの結果は、逆光電子スペクトルに見られる光ドープによる伝導帯状態密度の大きな変化は、GeおよびSeの4s電子状態の変化によるものでなく、4p電子状態の変化によるものであることが容易に推測できる。また、Cu 2p<sub>3/2</sub>内殻吸収スペクトルにはCu-Se共有結合によるものと思われるピークが存在する。これらの結果はFischer-Colbriéらが提唱している原子配列のモデルを強く裏付けている。

### (c) 全電子収量法EXAFS分光

第3図に、CuおよびSeのK吸収端付近のEXAFS振動で、光照射時間が0および240分のもを示す。全電子収量EXAFS信号は極めて微弱( $\sim 10^{-11}$ A)であるにもかかわらず、極めて良好なEXAFS振動が得られた。残念ながら、光照射を行っていないにもかかわらず、Cu吸収端における吸収の飛びは既に光照射時間240分のもの50%近くに及んでいる。試料作製のときに既に蒸着フィラメントの極めて弱い光で光ドープを起している、あるいは蒸着源からの熱によってCuが浸透してしまっているためと思われる。光照射によってスペクトルに変化はさほど無いように見えるが、簡単な解析を行っただけでもアモルファス中に構造の変化が見られる。例えば、Seとそのまわりの原子との原子間距離はわずかに伸びている。現在、最新のEXAFSスペクトル解析法によって解析を進めている。



第3図

### 今後の課題と発展

光ドープされた $\alpha$ -GeSe<sub>2</sub>の逆光電子スペクトルおよび内殻吸収スペクトルの解釈は現在のところ定性的なものにとどまっている。理論的な力を借りて少なくとも半定量的なものにすることで我々の解釈にさらに信憑性が加わる。EXAFSスペクトルは、その詳細な理論的解析によりそれぞれの元素のまわりの特定の元素との距離および配位数を明らかにすることができる。光ドープの過程での各元素のまわりの原子配位の変化を明らかにすることが直近の課題である。実験的には完全に非ドープの試料をCu基板上に準備することが必要であるが、基板を冷却することによって作製できる可能性がある。また、Agを光ドープした試料のEXAFSスペクトルを得ていないが、これはPFではAg K吸収端付近のX線強度が非常に弱いためである。これは新しい放射光施設Spring-8が稼働を始めると解消される。

光ドープ現象は基礎的にも応用的にも極めて興味ある現象であるが、その基本的な部分があまり明らかになっていない。アモルファス状態を保ったまま1:1を超える多量のAgやCuが、なぜ光ドープによってのみドープされるのか。化学耐性の悪くなるはずのAgやCuがドープされるとなぜ逆に良くなるのか。そもそもなぜ、AgやCuのみ光ドープ現象を起こすのか。AgやCuが、そのヨウ化物

やセレン化合物中で非常に動きやすくなる超イオン伝導性を示すことはよく知られていて、それとの類似性を主張する人もいるが、単なる憶測の域を出ているとは思えない。これらの重大なことを明らかにする適切な実験手段を見つけ出すことが最大の課題である。

### 発表論文リスト

- [1] S. Hosokawa, T. Kouchi, I. Ono, A. Furuta, M. Taniguchi, Y. Takata and N. Kosugi, UVSOR Activity Report, 印刷中.
- [2] S. Hosokawa, T. Kouchi, I. Ono, M. Taniguchi, Y. Takata and N. Kosugi, J. Phys.: Condens. Matter, 投稿中.
- [3] S. Hosokawa, T. Kouchi, I. Ono, N. Happo and M. Taniguchi, PF Activity Report 1995, 印刷中.

### 参考文献

- [4] A. Fischer-Colbrie, A. Bienenstock, P. H. Fuoss and M. A. Marcus, Phys. Rev. B 38, 12388 (1988).
- [5] S. Hosokawa, Y. Hari, I. Ono, K. Nishihara, M. Taniguchi, O. Matsuda and K. Murase, J. Phys.: Condens. Matter 6, L207 (1994).