

【 9 】

氏名（本籍）	北原正	（長野県）
学位の種類	理学博士	
学位記番号	博甲第39号	
学位授与年月日	昭和54年10月31日	
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当	
審査研究科	物理学研究科	物理学専攻
学位論文題目	Electronic Structure of Amorphous Arsenic Selenide Systems（無定形セレン化砒素系の電子帯構造）	
主査	筑波大学教授	理学博士 中村正年
副査	筑波大学教授	工学博士 松浦悦之
副査	筑波大学教授	理学博士 新井敏弘
副査	筑波大学教授	理学博士 澤田克郎

論 文 の 要 旨

カルコゲナイド系無定形半導体には、光照射や熱処理による、可逆的あるいは非可逆的な構造変化及びそれに伴う光の透過率変化等の現象が見つけられている。本論文は、これらの原因を明らかにするための一環として行なわれた無定形セレン化砒素 ( $a - \text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ ) の、価電子帯構造および光学的性質の組成比依存性・光照射ならびに熱処理による変化についての報告である。

試料として、本物質で製作可能な全無定形化領域、 $0 < x < 50$ 、にわたる薄膜を、真空蒸着法により製作した。

価電子帯全体のプロフィールの決定にはX線電子分光法を、また結合に関する情報をより敏感に反映している上部価電子帯の状態密度の正確な様子は、分解能のよい極紫外光電子分光法を用いて測定した。成分比の決定には、化学的方法と電子分光法とを併用した。

熱処理効果の詳細な研究により、従前より知られている構造変化以外に、試料表面では成分比の変化が熱処理により誘起されることが判明した。

$0 < x < 40$  の組成比領域の価電子帯の状態密度は、Seと $\text{As}_2\text{Se}_3$ のそれぞれの価電子帯の状態密度を組成比の重み関数倍して重ね合わせることにより得られる。また  $40 < x < 50$  の組成比領域での価電子帯の状態密度は、 $\text{As}_2\text{Se}_3$ と $\text{As}_4\text{Se}_4$ のそれぞれの価電子帯の状態密度に組成比の重み関数を掛けたものを重ね合わせることにより得られる。これらの事実、全組成領域に於ける結合状態は、化学的当量比に当るSe,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_4\text{Se}_4$ 固体夫々に含まれる結合状態を基本としていることを示している。

これは異種原子間の結合が常に優勢であるという化学的秩序網目構造模型が正しいことを示す。

得られた各光電子スペクトルのピーク位置より, As—Se, 4p- $\sigma$ 結合の結合エネルギーは4.4eVであり, それが同種結合間相互作用により —As— では 2.9 eV, 4.5 eV, 5.5 eV, の三つの準位に, —As—As— では 3.4 eV, 5.4 eVの二つの準位に分離することが決定された。またAs—As, 4p- $\sigma$ 結合のエネルギー準位は 2.5 eVである。更に純粋SeとAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>及びAs<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>との光電子スペクトル比較より, Se原子の孤立電子対結合のエネルギーが, 純粋Seにおける 2.4 eVから化合物中では 1.9 eVに化学シフトしていることが決定された。

透明領域での屈折率の測定から決定される一振動子模型の振動エネルギーE<sub>v</sub>は, 吸収率の測定から得られる光学的禁制帯巾E<sub>opt</sub>の2倍になる。この比は組成比によらず一定である。またE<sub>opt</sub>すなわちE<sub>v</sub>は, 化学量論的組成比のところで極小となる。

## 審 査 の 要 旨

無定形セレン化砒素の電気抵抗及び光学的性質の組成依存性を調べた報告, また化学量論的組成比物質の価電子帯構造を調べた報告は数多くあるが, 本報告のように価電子帯構造の組成比依存性の詳細を調べた報告はほとんどない。また本報告の結果の一部である, 熱処理及び光照射により表面での組成比が変化する現象の発見の報告もない。

カルコゲナイド系無定形半導体の構造は, その製法によりかなり変化するので, 一定化した明確な製作条件および処理条件を設定しないと, 定量的に議論し得るデータを得ることが不可能である。本研究では, 蒸着条件, 処理条件等を精密に設定, 各条件に従ってデータを分類し, 再現性のよいデータを得ることに成功した。従って正しい条件のもとで他の研究と比較することが出来ると言う意味でも意義がある。

得られたデータを基にして, 無定形化可能な全領域における価電子帯の状態密度を決定し, それらが,  $0 < x < 40$  の領域ではSeとAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>固体の基本結合単位の価電子帯の混合として,  $40 < x < 50$  の領域ではAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>とAs<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>固体の基本結合単位の価電子帯の混合としてあらわせることを示した。これは従来振動スペクトルの解析から推定されていた, カルコゲナイド系物質においては化学量論的組成比以外の組成比においても異種原子間の結合が優先する網目構造をもつとの考え方を実証したもものとして高く評価される。

また熱処理により表面組成比が変化する現象を見つけ, この現象を結合の熱解離により説明した。更に光学的禁制帯巾と, 一振動子近似の振動子エネルギーとの相関をも見つけた。これらの現象の発見ならびに定性的な説明は, カルコゲナイド系無定形半導体の問題点である光構造変化の原因解明のための研究に一つの指針を与えており, 今後の研究において, その成果が広く利用されるものとして評価できる。

よって, 著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。