GeS₂ 単結晶への Ag のホトドーピング機構

正員 佐 治 学 (名工大)

非会員 久 保 裕 史 (名工大)

非会員 濱 田 安 彦 (名工大)

非会員 小 宮 一 紀 (名工大)

1. ま え が き

光電変換デバイスや画像記憶デバイスなどの機能性素子用材料として、カルコゲナイド系化合物半導体は注目され始めた⁽¹⁾。しかし、これらの多くは As, Se, Te など有毒、有害な元素をその成分に含んでいるため、実用化段階で大きな障害になると考えられる。そこで有毒元素を含まず、しかも機能性を持つ材料として Ge-S 系半導体の研究に注目し、その一環として非晶質 GeS₂ および GeS₂ 単結晶がホトドーピング現象を示すことを見いだした。この現象の機構の解明は、半導体への新しいドーピング機構として物性的にも興味があり、また画像記憶などの新しい機能素子や超微細加工用の無機レジスト⁽²⁾などへの応用としても興味ある研究である。

Ge-S 系半導体は GeS_x と書け、 $x=1$ と $x=2$ の二つの組成において結晶性を示し、 $1.2 \leq x \leq 1.5$ および $2 \leq x \leq 9$ の二つの組成範囲において均質なガラス状物質が得られることが知られている⁽³⁾。これまでの研究は、非晶質 GeS_x に関する研究⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾はかなり行なわれているが、GeS や GeS₂ 単結晶の物性研究⁽⁷⁾⁽⁸⁾はあまり多くない。

非晶質物質のホトドーピング現象を見いだしたのは Kostyshin 氏ら⁽⁹⁾が最初であり、その後、東京工業大学の清水氏ら⁽¹⁰⁾が Ag-As₂S₃ について光化学反応現象を見だし、「ホトドーピング現象」と名付けた。ホトドーピング機構の解明に関しては、Salik 氏⁽¹¹⁾は半

導体内での電子の光励起によって負の空間電荷が作られ、Ag イオンが内部にドリフトするというモデルを提案し、Goldschmidt 氏ら⁽¹²⁾は光照射による As₂S₃ の「放射線損傷」が蓄積されることと、Ag 原子が As₂S₃-Ag の界面の障壁を光エネルギーの助けをかりて越えることの 2 段階過程を提案した。Inoue 氏ら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾は光照射による可動キャリアの生成よりも、金属とカルコゲナイドとの光誘起分解反応が主因で、光照射下で固溶相(ホトドーピング層)内での金属の特異な拡散過程を提案している。しかし、これらの報告はホトドーピング現象の一断面を説明したが、なお不十分な点が多い。またホトドーピングによってドーピング層内に形成される生成物についても、As₂S₃-Ag では Ag₂S が形成されているという説⁽¹⁵⁾と何ら結晶状態は認められないという説⁽¹⁶⁾とが対立していたが、ESCA および X 線回折で Ag₂S の存在が確認された⁽¹⁷⁾。

本論文は、画像記憶素子や微細加工用無機レジストなどへの応用が提案されている非晶質半導体へのホトドーピング現象に着目し、その機構の解明を目的としたものである。材料としては、有毒・有害物質を含まない Ge-S 系の半導体を選択し、特にモル比が Ge : S = 1 : 2 の組成は非晶質および結晶の両状態が得られることより、非晶質状態と結晶状態との対比に有利な GeS₂ に限定した。

従来、ホトドーピング現象は非晶質特有の現象と考えられていたが、GeS₂ においては非晶質状態のみでなく、結晶状態においてもホトドーピングが生じることを示し、GeS₂ 単結晶でのホトドーピングの実験を非晶質 GeS₂ での実験と対比させながら述べ、ホトドーピング現象の温度依存性、ホトドーピング層の電子線回折、ESR の測定などによって、ホトドーピングの機構は、いわゆる「放射光による放射線損傷」が主因であることを実験的に確かめた。

Photodoping Mechanism of GeS₂ Single Crystals. By Manabu Saji, Member, Hiroshi Kubo, Non-member, Yasuhiko Hamada, Non-member & Kazuki Komiya, Non-member (Nagoya Institute of Technology).

佐治 学：正員，名古屋工業大学

久保裕史：非会員，名古屋工業大学〔現在，富士写真フイルム(株)〕

濱田安彦：非会員，名古屋工業大学〔現在，日本碍子(株)〕

小宮一紀：非会員，名古屋工業大学〔現在，東芝エンジニアリング(株)〕

2. GeS_2 単結晶の育成と評価

Ge-S 相図は Liu 氏によって報告されており⁽¹⁸⁾(図 1), Ge の硫化物結晶は GeS と GeS_2 の 2 種類が存在し, GeS_2 に関しては単斜晶系の $\alpha\text{-GeS}_2$ (低圧・高温形)⁽⁷⁾⁽⁸⁾, 斜方晶系の $\beta\text{-GeS}_2$ (低圧・低温形)⁽¹⁹⁾, 正方晶系の $\text{GeS}_2\text{-II}$ (高圧・高温形)⁽²⁰⁾ の三つの晶系のものが報告されている。

GeS_2 結晶に関する最初の報告は, 1930 年の Pugh 氏⁽²¹⁾によるもの ($\beta\text{-GeS}_2$) であり, $\beta\text{-GeS}_2$ は Liu 氏ら⁽¹⁸⁾によって構造が決定された。低圧・高温形の $\alpha\text{-GeS}_2$ は $\beta\text{-GeS}_2$ とは異なり層状構造を示すことが示され⁽²²⁾, Dittmar 氏ら⁽⁸⁾の精密な X 線構造解析の結果, 「 GeS_4 四面体が二重の鎖状につながって (001) 面の各層を形成している」ことを示し, 層状構造を有し著しい塑性変形性の説明を与えた。 $\alpha\text{-GeS}_2$ 結晶の晶へき面は C 軸に垂直な {001} 面で, この面がへき開面となり, 通常最大の面となる。そして, {021} 面が側面となり, へき開面に垂直な断面は等脚台形またはへん平な六角形となる。

$\alpha\text{-GeS}_2$ 単結晶の製法は Rubenstein 氏ら⁽⁷⁾によって確立され, 気相成長法と溶融状態からの徐冷法の 2 種の方法が可能であるが, 気相輸送成長法によって作られた結晶のほうが結晶性も良く, 双晶のない薄片状試料を得るにも好都合であるので, 本研究では気相輸送成長法を用いて $\alpha\text{-GeS}_2$ 単結晶を得た。

GeS_2 単結晶は高純度の原料元素の Ge (5-9's) および S (5-9's) を用い次のような手順で合成, 結晶化を行なった。化学エッチングおよび真空中で熱エッチングを行なった Ge と真空中で熱エッチングを行なった S とを 1:2 のモル比秤量し (経験的には 0.1% 程度 S

を過剰に加えたほうが良質の結晶が得られた), 内径 10 mmφ の透明石英管中に $(5\sim 8)\times 10^{-6}$ Torr で真空封入した。このとき気相成長の際の移動空間および結晶成長空間を作るため, 石英アンプルの長さは 20 cm にした。この石英アンプルを電気炉内挿入する。このとき, アンプル全体を急速に昇温すると S の蒸気圧で爆発の危険があるので, 一端を Ge の溶融点の 960°C に, 他端を S の沸点である 450°C に保持し, $\text{Ge}+2\text{S}\rightarrow\text{GeS}_2$ の合成反応を行なわせた。アンプルの低温端に赤橙色の液滴状で存在する未反応の S がほとんどなくなった後, 炉の高温部を 860°C に設定し, アンプル全体を炉内の均一な高温部に徐々に挿入して, 約 20 時間 GeS_2 を溶融状態に保って十分に均一化を行なわせた。 GeS_2 の合成の温度および時間が十分でないと融液が均質にならず, 成長させた結晶が薄い灰色に着色するので, 均質な融液状態を確認した。

GeS_2 の合成が完了後, 高温部を 845°C に, 低温部を 650°C に炉温を再び設定し安定させた後, アンプルを移動して GeS_2 溶融部を高温部に, 空の先端部を低温部にし, 数日間この状態を保持すると $650\sim 700^\circ\text{C}$ の領域に無色透明のリボン状の単結晶が数十枚成長した。この結晶の大きさは, 長さ $3\sim 10$ mm, 幅 $1\sim 5$ mm, 厚さ数十 $\mu\text{m}\sim$ 数百 μm であり, 機械的応力に対して塑性変形し, 軟かく傷つきやすい。また, この結晶は層状をしており, 薄い平板状にへき開することが容易である。

単結晶試料はこのリボン状単結晶を取出し, 粘着テープ法でへき開して新鮮な清浄面を作ってこれを用いた。対比のための非晶質 GeS_2 薄膜試料は, ここで得た GeS_2 結晶塊 400 mg を 2cc の Mo ボート中に均一になるように入れ, $650\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱して清浄にした石英板上に真空蒸着法によって作製した。蒸着膜の作製条件は, 真空度は $(1\sim 3)\times 10^{-6}$ Torr とし, 蒸着速度は $8\sim 20 \text{ \AA/s}$, 基板温度は室温とした。

GeS_2 単結晶のへき開面に垂直な方向からの透過 X 線のラウエ斑点の写真を図 2 に示す。粉末法による X 線回折の測定の実験結果は, Dittmar 氏ら⁽⁸⁾の実験結果と良い一致を示したので, 得られた結晶は $\alpha\text{-GeS}_2$ 結晶であることを確認した。

$\alpha\text{-GeS}_2$ 単結晶の光学的・電気的特性の評価をするために, 光吸収特性, 導電率の温度依存性, 熱刺激分極電流, 光電流の分光特性などの測定を行なった。

図 3 に $\alpha\text{-GeS}_2$ 単結晶の光吸収特性の温度をパラメータとした実験結果を示す。 GeS_2 の光吸収特性は, 間接遷移を示唆するようなショルダ状の特性を示さないで, 直接遷移形のエネルギーギャップを持つもの

図 1 Ge-S 系の状態図

Fig. 1. Phase diagram of Ge-S system⁽¹⁸⁾.

図 2 GeS₂ 単結晶のラウエ斑点

Fig. 2. X-ray Laue spot of GeS₂ single crystal.

図 3 GeS₂ 単結晶の光吸収係数の分光特性

Fig. 3. Absorption spectra of GeS₂ single crystals.

として $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$ より $h\nu - E_g \propto \alpha^2$ として図3に示した実験データを再プロットすることによって $E_g(T)$ を求めた。ここで、 α は吸収係数、 $h\nu$ は光子エネルギー、 E_g はエネルギーギャップを示す。

その結果、290 K での E_g は $E_g(290\text{ K}) = 3.48\text{ eV}$ であり、

$$E_g(T) = E_g(0) - 1.05 \times 10^{-3} T (\text{eV})$$

で $E_g(T)$ の温度依存性が示され、 $E_g(0) = 3.78\text{ eV}$ と外挿できた。非晶質薄膜 GeS₂ についても同じ測定を行ない、同様の計算を行なうとエネルギーギャップは 2.9 eV (室温)を得た。また、通常の非晶質半導体のオプティカルギャップの算出法 $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2$ によ

れば 2.6 eV を得た。ただし、非晶質 Ge-S では、GeS₂ で $E_{op} = 3.1\text{ eV}$ 、GeS_{1.6} で $E_{op} = 2.5\text{ eV}$ と Ge 成分の増加で E_{op} が急減することが知られている⁽²³⁾。すなわち、蒸着膜では蒸着速度を速くしたり、蒸着源温度を高くしたり、基板温度を高くすると E_{op} は小さくなる。また、蒸着源材料として非晶質 GeS₂ を用いるよりも GeS₂ 結晶を用いるほうが E_{op} は大きくなる。ここでは、できるだけ GeS₂ 非晶質の E_{op} に近い E_{op} を持つ膜を作製することを試みた。

GeS₂ 単結晶の電気的特性、光電流特性を測定するために、Au 電極をサンドイッチ構造に真空蒸着法で作成し、オーム性接触であることを確かめた。ここで、上部電極は光照射の場合を配慮して Au を薄くして半透明とした。導電率の温度依存性の実験より、 α -GeS₂ 単結晶の電気的エネルギーギャップは 3.6 eV であり、不純物伝導領域での活性化エネルギーから、 0.8 eV のトラップ準位が求められた。 α -GeS₂ は極めて高抵抗であって、室温で導電率は $(1 \sim 2) \times 10^{-16} (\text{S/cm})$ であった。熱刺激分極電流の測定より、 0.5 eV と $0.7 \sim 0.8\text{ eV}$ のトラップ準位が求められた⁽²⁴⁾。

光電流の分光特性の実験は、750 W のタングステンランプの光を日本分光製 SS-50 分光器を通したものを光源として、Au の半透明電極側から光照射を行なった。光量は透明石英板上に試料と同一の厚さの半透明 Au 膜を蒸着したものをフィルタとして、Si ホトランジスタで測定して、 $5,000\text{ \AA}$ の光量を基準にして規格した。バイアス電圧の極性効果は電源電圧の極性を切り換えることによって調べた。

GeS₂ 単結晶の光電流の分光特性の結果を図4に示す。GeS₂ のバンドギャップのエネルギーより小さいエネルギーの光に対しては、バイアス電圧の極性効果を示さずほぼ同じ値となり、 E_g より 0.5 eV 、 0.77 eV および 1.1 eV エネルギーの小さいところで光電流の小さなピークを観測した。また、GeS₂ の E_g より大きなエネルギーの光に対しては、バイアス電圧の極性効果が明確に現われた。このことは、GeS₂ の E_g より大きなエネルギーの光照射においては、キャリアの生成域は光吸収効果のために光照射面近傍に限定され、生成されたキャリアの移動は主として多数キャリアによって支配されることで説明できる。また、バイアス電圧の極性による差異は光エネルギーが大きいほど、そして試料の厚みが大きいほど顕著になった。

E_g 近傍のエネルギーの光で可動キャリアが励起されることより、 α -GeS₂ 内での電気伝導機構はイオン性ではなく電子性伝導であり、光電流のバイアス電圧の極性効果より、可動キャリアは主として正孔による

●印は照射面が正電位の場合、○印は照射面が負電位の場合、↑印は不純物単位から励起されることによる I_p の特異点を示す。不純物単位は 0.5, 0.77, 1.1 eV である。

図 4 GeS_2 単結晶の光電流の分光分布特性(室温)

Fig. 4. The spectra distribution of photocurrent (I_p) of GeS_2 single crystal at room temperature.

ことを示した。

3. GeS_2 へのホトドーピング現象

〈3・1〉 GeS_2 への金属のホトドーピング

GeS_2 単結晶の電気物性を測定するための電極材料としての特性を種々の金属について調べて、Au は安定な良いオーム性接触を作るが、Ag は不安定な接触しか得られないことを知った。特に光照射時は不安定であり、Ag 電極が消失してしまう場合もあり、非晶質半導体と同様にホトドーピングが生じることを見いだした。

ホトドーピングの実験は、 GeS_2 単結晶または GeS_2 蒸着膜の上に幅 0.5 mm で厚さ数百 Å の Ag 膜を蒸着したものを試料とし、Ag 膜に直流の一定電流 (0.1 μA) を流し、Ag 膜の両端に生じる電位差を測定した。光照射前の電位差は Ag 膜自体の抵抗による電圧降下の影響のほかに、Ag 膜と電極との接触抵抗による分も含んでいる。このため光照射の初期には一定の抵抗値のままであるが、光照射の時間の経過と共に Ag 膜の抵抗は増加し数けた以上も大きくなる。この変化は Ag 膜が GeS_2 内にホトドーピングして膜厚が減少すると共に、Ag 膜の抵抗率も増加する。これらの様子を示したものが図 5 である。照射光源としては、熱線カットフィルタを通した超高圧水銀灯 (500 W) または Xe ランプ (500 W) を用いた (一部は分光器を通した)。試料は温度を可変とするためと、光照射中に空気によ

図 5 GeS_2 単結晶と GeS_2 非晶質薄膜とのホトドーピング現象の照射光量依存性

Fig. 5. Photodoping phenomena of GeS_2 single crystals and amorphous GeS_2 thin films.

図 6 GeS_2 薄膜へのホトドーピングの分光特性
Fig. 6. Spectrum dependence of photodoping on amorphous GeS_2 thin films.

る酸化を防ぐために、クライオスタット中にセットした。 GeS_2 単結晶へのホトドーピング感度は蒸着膜に対してよりも 1.5~2 けた悪いが、ドーピングは生じる。

図 6 に蒸着膜についてのホトドーピングの励起照射光量の波長依存性を示す [Ag 膜の抵抗が $10^4 \Omega$ 以上となった総光量 (各波長での光量と照射時間の積)]。 GeS_2 蒸着膜のオプティカルギャップ (2.9 eV) 以上の

図 7 ホトドーピング割合およびサーマルドーピング割合の時間依存性

Fig. 7. Time dependence of the photodoping rate and thermal-doping rate.

光ではホトドーピング感度は大きく、一定になる傾向があるが、長波長域では急激に感度が低下する。また、図6の△印と○印とはともに Ag 膜厚 200 Å のものであるが、△印の試料は Ag 膜蒸着後すぐに測定したものであり、○印は Ag 膜蒸着後数日間室温の暗所に保持したもので、室温でも熱処理効果が大きく⁽²⁵⁾、感度が低下することを示唆している。

一定の光強度において時間と共に Ag がドーピングされていく過程を、時間に対する Ag 膜のドーピング比 (d_0/d : d_0 はドーピング前の Ag 膜厚, d はドーピング中の Ag の残存膜厚であり, Ag 膜の抵抗から換算したもので膜厚による抵抗率の変化も補正している) として両対数グラフに書いたものが図7である。ドーピング量は照射時間 (t) の平方根に比例することが単結晶 GeS₂ でも GeS₂ 蒸着膜でも観測された。ドーピングの初期は接触抵抗などの誤差のために直線からずれており、ドーピングが進んでくると Ag 膜は完全に均質にドーピングされるのではなく、部分的に島状構造となるために、抵抗は急増して見かけ上ドーピング速度が大きくなったように直線からずれる。観測された直線領域では $d_0/d \propto t^{1/2}$ となった。また、熱拡散の場合も同様の関係となった。

GeS₂ 単結晶のホトドーピング層の深さを X 線マイクロアナライザによる Ag の線分析によって調べた。X 線マイクロアナライザの線分析において、電子ビームによるドーピングの影響を抑えるため、Ag の L_{α} 線を用い加速電圧 10kV, 吸収電流 1nA, ビーム径 $1\mu\text{m}\phi$ と絞り、100 μm の厚さの GeS₂ 単結晶上に 450 Å の Ag 膜を蒸着して完全にホトドーピングさせたとき、ドーピング層の深さは $5 \pm 2\mu\text{m}$ であった(図8)。また、GeS₂ 蒸着膜についても同様の測定を行なったが、電子ビームによるドーピング効果が大きくてホトドーピング層を分離し得なかった。

図 8 X線マイクロアナライザによる GeS₂ 単結晶内の Ag の分布

Fig. 8. Ag distribution in GeS₂ single crystal determined by X-ray micro-analysis.

〈3.2〉 GeS₂ への金属のホトドーピングの温度依存性 図7に示したように、ホトドーピング過程には何らかの意味での熱拡散過程が含まれているという示唆⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を確認するために、ホトドーピング現象の温度依存性を調べた。測定は〈3.1〉節で述べた測定系で温度を可変して行なったホトドーピングの時間変化を図9に示す。ホトドーピングは明確に温度依存性を示した。Ag 膜の抵抗が $10^4 \Omega$ になった時間をドーピング時間として、ドーピング時間-温度の逆数 (t vs. $10^3/T$) を描いたものが図10である。GeS₂ 単結晶では、活性エネルギー形の変化をし、活性化エネルギーとして $E_a = 0.067 \text{ eV}$ を得た。また、蒸着膜については低温では $E_a = 0.05 \text{ eV}$ と結晶の場合と同程度の活性化エネルギーであるが、室温付近では $E_a = 0.15 \text{ eV}$ と二つの領域に分かれ、更に高温のガラス軟化点近傍 (170°C 程度) になると熱拡散によるドーピングが支配的になることを見いだした。

〈3.3〉 GeS₂ 単結晶のホトドーピング層の構造解析 用いた GeS₂ 単結晶は低圧高温形の結晶成長条件下で育成したもので、粉末法により得た X 線回折パターンは Dittmar 氏ら⁽⁸⁾によって得られている α -GeS₂ の結果と同様の結果であることより、 α -GeS₂ であるとした。

Ag をホトドーピングさせた GeS₂ 結晶表面につい

図 9 GeS₂ 単結晶のホトドーピング過程の時間変化

Fig. 9. Time dependence of the photodoping process on GeS₂ single crystals.

図 10 GeS₂ 単結晶および GeS₂ 薄膜のホトドーピング速度の温度依存性

Fig. 10. Temperature dependence of photodoping rate on GeS₂ single crystals and amorphous GeS₂ thin films.

ても構造解析を試みた。ホトドーピング層は薄いためにX線回折ではバルクの GeS₂ 単結晶のパターンが支配的となるので、電子線回折によってドーピング層の観測を行なった。その結果の電子線回折パターンを図 11 に示す。(a) 図は GeS₂ 単結晶の表面の反射電子線回折像で単結晶性を明確に示している。(b) 図はホ

(a) GeS₂ 単結晶 (b) 銀をホトドーピングした GeS₂ (c) 銀を熱拡散した GeS₂

図 11 GeS₂ 単結晶の電子回折パターン

Fig. 11. Electron diffraction pattern of GeS₂ single crystals.

トドーピングを行なった層の反射電子線回折像であって、リング状のパターンとなり多結晶化していることを示した。これらの各リング半径は Dittmar 氏⁽⁸⁾の格子定数の数値と良く一致している。(c) 図は真空中、270°C で 1 時間熱拡散により Ag をドーピングさせた単結晶表面の回折像であり、格子のひずみのためスポットの幾つかは消滅しているが、単結晶性は保たれている。以上の実験結果は、光照射によって GeS₂ の化学結合手が切断されて単結晶性を失い、多結晶化または非晶質化していく傾向を表わしている。

〈3・4〉 GeS₂ の ESR 測定 Ge-S 系半導体は他のカルコゲナイド半導体に比較して ESR 信号が大きく検出されることが知られており、その信号の主因は不対電子対によるものである⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。ホトドーピング現象が、光照射による放射線損傷が主因で光による非晶質化を伴うことを明らかにするために、この ESR の実験を行なった。ここでは単結晶 GeS₂ を乳鉢で粉末状にし、5 等分し、そのままの GeS₂ 粉末 (A)、真空中で熱処理した粉末 (B)、光照射した GeS₂ 粉末 (C)、Ag をホトドーピングした粉末 (D)、Ag を熱拡散した粉末 (E) のそれぞれの試料を作り、各々の ESR 測定を行なった。

図 12(a) には A, C, D の ESR 信号を、(b) 図には A, B, E の ESR 信号を示す。(a), (b) 図の A の信号は同じもので、(b) 図では (a) 図縦軸の 2 倍の大きさで示している。A の信号は GeS₂ 単結晶を粉末にしたときに入った機械的なダングリングボンドのものであってピーク 1 ($g=2.039$), ピーク 2 ($g=2.033$), ピーク 3 ($g=2.022$) の三つはイオウのダングリングボンドに関連するものであり、ピーク 4 ($g=2.010$) およびピーク 5 ($g=2.002$) は Ge のダングリングボンドに関連するものであることが既に報告されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。C の信号の各ピークは、ともに A よりも大きくなっており、光照射によって Ge および S のダングリングボンドが多量に生成されたことを示している。D の信号は光照射による影響に加えて、Ag のホトドー

A: GeS₂, B: 真空中で熱処理した GeS₂, C: 光照射した GeS₂, D: 銀をホトドーピングした GeS₂, E: 銀を熱拡散した GeS₂

図 12 GeS₂ 単結晶の電子スピン共鳴信号 (ESR)

Fig. 12. Electron spin resonance signals of GeS₂ crystalline powder.

ングによって S のダングリングボンドに関連したピークが減少している。B の信号は熱処理によって機械的に入ったダングリングボンドがアニーリングされて減少していることを示している。E の信号では Ge のダングリングボンドの著しい増加を示した。B と E の信号を比較した場合、S に関連するダングリングボンドの濃度にはほとんど差はないが、Ge に関連するダングリングボンドの濃度に大きな差異が生じていることより、ホトドーピングの場合より一層 Ag₂S の生成が多いことを示唆している。しかし、As₂S₃-Ag の場合⁽¹⁷⁾のように Ag₂S の存在を X 線回折で確認できていない。

4. 実験結果の解析と検討

上記の一連の実験結果より、GeS₂ 単結晶への Ag のホトドーピング現象が生ずることは明白であることを示した (図 5)。ホトドーピングの機構を考察する場合、GeS₂ 単結晶と GeS₂ 非晶質との間に本質的な差異は存在しないことが図 7、図 10 に示した実験結果に

より推定できる。図 7 より、銀のドーピング量が時間の平方根に比例することは表面付着不純物原子数が一定の場合の拡散の過程にあたる⁽²⁸⁾。すなわち、第 1 段階として不純物が基板のごく表面層内に入り、第 2 段階として固体内に拡散した不純物をより深部へ拡散させる (押し込み現象) が起こっている。基板表面に付着した不純物原子数は有限であるから、時間の経過と共に拡散が進行すると表面不純物濃度が低下し、不純物が深部のほうまで拡散することになる。この様子をかなり正確に実験結果は示している。GeS₂ 単結晶のドーピング時間のアレニウスプロットより、ドーピング機構は活性化エネルギー形の特性をを持つことを図 10 に示した。また、GeS₂ 非晶質についても低温ではほぼ同じ活性化エネルギーを持つことにより、GeS₂ 原子網内を銀原子がポテンシャル障壁を飛び越えて移動する場合のポテンシャル障壁は、GeS₂ 中の原子配列の短距離秩序によって決定され、グラフの切片の差異は Ag 原子が移動可能な格子点の濃度差によって生じる。単結晶の場合には非晶質 GeS₂ の場合に比較して、Ag 原子が移動可能な格子点の濃度が少ないことを示している。また、GeS₂ 非晶質では中間温度領域で活性化エネルギーが大きくなるのは、Ag 原子の移動可能な格子点位置が中距離および長距離秩序の消滅によって著しく増大していることで説明できる。更に、ガラス転移温度より若干低い温度領域では、母材の格子振動によって Ag 原子の移動可能な格子点位置が急増するために、ホトドーピングよりも熱拡散によるサーマルドーピングのほうが優性になる。

図 6 は GeS₂ 非晶質に関するものであるが、光学的ギャップエネルギーよりも小さいエネルギーの光では、エネルギーに依存して、ホトドーピング速度は減少し、ギャップエネルギーよりも大きなエネルギーの光ではホトドーピング速度は大きい、そのエネルギー依存性は小さくなる。これは図 6 の短波長側で飽和の傾向を示すことより示唆される。

GeS₂ 単結晶についてはホトドーピング感度が低い、ため、GeS₂ 単結晶のホトドーピングの分光感度特性の実験結果は示しえなかったが、短波長光をカットした光 (5,500 Å 以下の波長をカット) を照射した場合は総光量を白色光照射の場合にホトドーピングが完了する総光量の 5 倍の光量を照射しても、ホトドーピングは観測されなかった。

図 11 から、ホトドーピングと熱拡散によるドーピングでは機構が異なることが明確に示された。すなわち、ホトドーピングでは、光照射によって表面の Ge-S のボンドが切れて非晶質化の方向に変化していくこと

(同じ GeS_2 単結晶に Ag をホトドーピングした試料の X 線回折では、多結晶または非晶質化の傾向は検出されなかったが、表面層のみを照射する電子線回折では多結晶化の傾向が認められた)、熱によるドーピングでは格子のひずみにより、電子線回折のスポットは消滅する部分が生ずるが、多結晶化または非晶質化の傾向は認められなかった。

図 12 は GeS_2 結晶に光照射すると光による、いわゆる「放射線損傷」が生じ、Ge および S のダングリッングボンドが増加することを ESR の実験によって明らかになったことを示している。

5. む す び

GeS_2 単結晶のように、化学結合力のあまり強くない、変形しやすい材料の場合は光照射により損傷を受けることを電子線回折写真および ESR の実験より明確にし、Goldschmidt 氏ら⁽¹²⁾の「放射線損傷」という提案の実験的確認を行なった。 GeS_2 単結晶においても非晶質 GeS_2 の場合と同様にホトドーピング現象が生じ、本質的にはホトドーピング機構は非晶質でも結晶でも同じである。その差異は Ag が移動しうる格子欠陥の濃度が結晶のほうが非晶質の場合より少ないために、ホトドーピングの感度が低いにすぎないと考えられる。

GeS_2 への Ag のホトドーピング過程の主因は「放射線損傷」ではあるが、若干の熱過程を伴っている。すなわち、Ag の GeS_2 中での移動は GeS_2 の原子網中を熱的にポテンシャルの壁を飛び越えることによっていて、活性化エネルギー形の温度依存性を示し、その活性化エネルギーは 0.05~0.07 eV である。

終りに、この研究に有益な助言、検討を下さいました本学材料開発研究施設の丸野重雄教授に謝意を表します。また、電子線回折、ESR などの測定の手を与えて下さった名古屋工業大学学術振興委員会に感謝します。この研究の一部は文部省の特定研究費の援助の下に行なわれたことを付記し謝意を述べます。

(昭和 59 年 9 月 3 日受付, 同 60 年 2 月 16 日再受付)

文 献

- (1) 浜川・丸山・清水・布下・中嶋: アモルファス電子材料利用技術集成(サイエンスフォーラム)第二編第 3 部 (昭 56)
- (2) 吉川: 「新しい無機ホトレジスト」, 信学誌, **62**, 804 (昭 54)
A. Yoshikawa, T. Tamama, Y. Mizushima, K. Kudo & T. Shigematsu: "Properties of Se-Ge Inorganic Photore-sist as an ionimplantation mask", *Electronics Lett.*, **15**, 499 (1979)
- (3) Y. Kawamoto & S. Tsuchihashi: "Properties and Structure of Sulfide Glass III", *American Ceramics Soc.*, **52**, 626 (1969)
- (4) G. A. N. Connell & G. Lucovsky: "Structural models for Amorphous Semiconductors and Insulators", *J. Non-Cryst. Solids*, **31**, 123 (1978)
- (5) R. Ishikawa: "Photo-enhanced Diffusion of Ag in Amorphous Ge_2S_3 Films", *Solid State Commun.*, **30**, 99 (1979)
- (6) S. Maruno & S. Ban: "Photodoping Sensitivity of Ag into Amorphous $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ Films", *Japan. J. Appl. Phys.*, **19**, 97 (1980)
- (7) M. Rubinstein & G. Roland: "A Monoclinic Modification of GeS_2 ", *Acta Cryst.*, **B27**, 505 (1971)
- (8) G. Dittmar & H. Schäfer: "Die Kristallstruktur von H. T. - GeS_2 ", *ibid.*, **B31**, 2060 (1975)
- (9) M. T. Koslyshin: "Photographic Sensitivity Effect in Thin Semiconducting Films on Metal Substrates", *Sov. Phys. Solid State*, **8**, 451 (1966)
- (10) I. Shimizu, H. Sakuma, H. Kokado & E. Inoue: "Photodoping of Metals into Solids for Newtype Imaging Systems", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1173 (1971)
- (11) J. Salik: "Model for the Phenomenon of Photodoping of some Amorphous Semiconductors with Silver", *J. Appl. Phys.*, **45**, 501 (1974)
- (12) D. Goldschmidt & P. S. Rudman: "The Kinetics of Photodissolution of Ag in Amorphous As_2S_3 Films", *J. Non-Cryst. Solids*, **22**, 229 (1976)
- (13) E. Inoue, H. Kokado & I. Shimizu: "Photodoping of Metal into Chalcogenide Glasses", *Proc. 4 Conf. Solid-State Devices* (Tokyo), p. 101 (1973)
- (14) M. Yamaguchi, I. Shimizu & E. Inoue: "Diffusion of Silver associated with Photodoping into Amorphous Chalcogenides", *J. Non-Cryst. Solids*, **47**, 341 (1982)
- (15) A. Matsuda & M. Kikuchi: "Photovoltage in Silver Photodoping of Amorphous Arsenic Sulfide Films", *Proc. 4 Conf. Solid State Devices*, (Tokyo), 239 (1972)
- (16) J. P. DeNeufville, S. C. Moss & S. R. Ovshinsky: "Photostructural Transformations in Amorphous As_2S_3 and As_2S_5 Films", *J. Non-Cryst. Solids*, **13**, 191 (1974)
- (17) T. Suzuki, Y. Hirose & H. Hirose: "A Model of Photodoping Mechanism in the $\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3$ System", *Phys. Stat. Solids*, (a), **72**, K165 (1982)
坪池・広瀬・鈴木: 「X 線回折による As_2S_3 への光拡散機構の解明」, 日本工業大学研究報告, **13**, 53 (昭 58)
- (18) C. H. Liu, A. S. Pashin & A. V. Novoselova: "The Germanium-Sulfur System", *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **151**, 1335 (1963)
- (19) W. H. Zachariasen: "Crystal Structure of GeS_2 ", *J. Chem. Phys.*, **4**, 618 (1936)
- (20) C. T. Prewitt: "Germanium and Silicon Disulfides Structure and Synthesis", *Science*, **149**, 535 (1963)
- (21) W. Pugh: "The Sulfides of Germanium", *J. Chem. Soc.*, **2**, 2369 (1930)
- (22) W. Viaene & G. H. Moh: Neves J. 6 Miner Mh. S., p. 283 (1970)
- (23) L. Tichý, A. Tříska, M. Frumar, H. Tichá & J. Klikorka: "Compositional Dependence of the Optical Gap in $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_{100}$ and $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ Non-Crystalline Systems", *J. Non-Cryst. Solids*, **50**, 371 (1982)
- (24) 佐治・久保: 「 GeS_2 単結晶の電気的特性」, 名工大学報, **32**, 213 (昭 55)
- (25) M. Kasai & Y. Hajimoto: "Photodoping Sensitivity in As-S and Ge-S Films", *J. Appl. Phys.*, **47**, 3594 (1976)
- (26) K. Arai & H. Namikawa: "ESR in Ge-S System", *Solid State Commun.*, **13**, 1167 (1973)
- (27) I. Watanabe & T. Shimizu: "ESR Study of Amorphous Ge-S and Ge-S-Ag in Bulk and Film Formes", *ibid.*, **25**, 705 (1978)
- (28) 傳田: 半導体処理技術, p. 178 (昭 38) 日刊工業新聞