

カルコゲナイドガラスの欠陥と電子構造

東京理科大学基礎工学部材料工学科

渡辺 裕一

Electronic structure and structural defect in chalcogenide glasses

Yuichi Watanabe

Science University of Tokyo

1. はじめに

カルコゲナイドガラスは、通常の酸化物ガラス中で観測される電気伝導の荷電担体が正電荷のイオンであるのに対し、素電荷（電子あるいは正孔）を担体とする半導性を示すことから、1950年代より盛んに研究開発が行われてきた⁽¹⁾。一方、近年ではその赤外光高透過特性を用いたエネルギー伝送用ガラスファイバーの母材としても実用されている。一般に物質の電気的・光学的性質は、その電子構造に支配される。さらに不純物あるいは欠陥の有無とこれらが形成する局在電子状態は物性に多大な影響を与える。本稿ではカルコゲナイドガラスの電子構造を概観し、欠陥構造と局在準位に関するいくつかのモデルを紹介する。

2. カルコゲナイドガラスのバンド構造

いわゆるバンド構造は結晶に対する電子構造の記述方法として構築された理論であり、非晶質固体に適用することはできない。一方、固体がその構成元素間の化学結合から成ることを考慮すれば、化学結合を担う局所的な電子構造（電子エネルギー準位）の集合体として非晶質固体のバンド状電子構造を近似的に表現することは有用である。図1に代表的なカルコゲナイドガラスの構成元素（I V, V,

V I 族元素）間の化学結合に対応した電子構造を示す。電子構造の特徴として以下の4点が挙げられる。

- (1) 構成元素のs電子はその原子軌道エネルギーが低いため、深い準位を形成する内殻電子となる。よって、バンドギャップ近傍の電子状態は主に構成元素のp軌道準位によって形成される。
- (2) 価電子帯上端は、カルコゲン元素上の孤立電子対準位(LP)によって形成される。この準位に配置された電子は原子間の結合に直接関与しない。
- (3) Geに代表されるI V族元素を含む場合は、そのs軌道とp軌道の原子軌道エネルギーの差がAsに代表されるV族元素に比べて小さいため、 sp^3 混成軌道を形成する。したがって伝導帯(σ^* 軌道)には金属元素のs軌道成分が含まれることになる。
- (4) エネルギーギャップは、構成元素に関わらずLP- σ^* 間のエネルギー差で与えられる。

以上の2原子間結合に代表される電子エネルギー準位は、固体形成に伴う化学結合の凝集、すなわち電子軌道間の近接相互作用を通じてエネルギー準位に幅を持つことになり、いわゆるバンドを形成する。カルコゲナイド系では一般にバンド幅が他の半導体に比べて小さいことが以下のモデルから指摘できる。図2(a)に示す

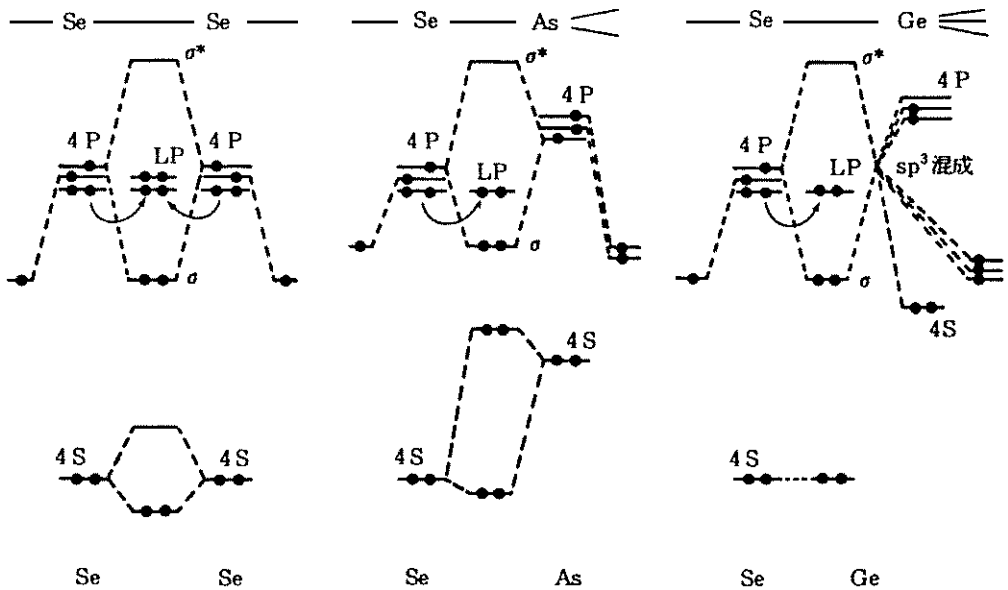


Fig.1 Chemical bonds and their electronic states in chalcogenide glasses.

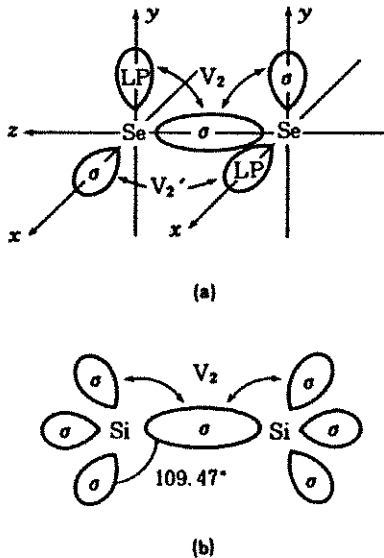


Fig.2 Interaction between electronic orbitals for the formation of energy band structure.

ようにバンド形成の基本となる軌道間相互作用 V_2 は、隣接する軌道の電子雲の重なり大きさに支配される。カルコゲナイドの価電子状態

を形成する3つのp軌道は互いに直交しているため、 V_2 で示される相互作用は極めて弱い。よってエネルギーバンドの形成は V_2' で示される空間的に隔離した軌道間での相互作用が支配要因となる。これに対して (b) に示す Si では隣接する σ - σ 軌道間での相互作用によりバンド形成が行われる。Si における σ 軌道間の空間的重なりとカルコゲン系での σ -LP 間 (V_2 、 V_2') でのそれを比べると、後者の重なり (相互作用) は極めて弱い。これはカルコゲン系でのバンド幅が Si 等に比べて狭くなることを示唆する。バンド幅は電気伝導におけるキャリアの移動度に直接関係し、次に述べる欠陥が形成する局在準位とともに伝導特性に重要な影響を与える。

3. バンド内局在準位モデル

前項で述べたエネルギーバンド構造の形成、特にエネルギーギャップを介した価電子帯、伝導帯近傍の電子構造は、カルコゲナイドガラスの電氣的・光学的影響に決定的な役割を演ずる。すなわち、カルコゲナイドガラスで観測される

基礎吸収端や熱活性化型の半導体的電気伝導は先に述べた粗いバンド構造モデルで十分に説明できる。一方、カルコゲナイドガラスを半導体として実用するため、種々の系・組成のガラスに対して伝導度、伝導型の制御を目的とした不純物添加が試みられてきたが十分な成果は得られなかった。これに対して、カルコゲナイドガラスよりも後に作製された非晶質シリコン半導体は、半導体的振る舞いの確認、バンド内局在単位の観測、これを形成する欠陥（ダングリングボンド）の特定、水素化による欠陥の除去を通じて不純物添加によるp/n制御に成功している。これらの経過を踏まえてカルコゲナイドガラスの電気的性質、特に伝導型（p/n）、および不純物添加効果に関する実験結果を説明するために、詳細な電子構造解析、とくにバンド内局在単位に関する理論・実験両面からの検討が進められた。

前節で導入したカルコゲナイドガラスにおけ

るエネルギーバンドの形成は、構成元素の第一配位圏内での化学結合を基にした近似的表現である。カルコゲナイドガラスは非晶質固体であり、結晶に観られる並進対称性が欠落していることを考えると、構造を局部的に観た場合、第一配位圏にある元素との化学結合長や結合角の揺らぎ、未結合手などの欠陥構造などの存在が「真の」バンド構造に含まれることになる。図3にカルコゲナイドガラスの電子構造に対するモデルを示す⁽²⁾。図では電子構造を状態密度（単位体積、単位エネルギー幅あたりの電子軌道数）で表現している。電子構造の特徴として以下の2点が挙げられる。

- (1) 価電子帯端、伝導帯端にスソ状態と呼ばれる局在状態が存在すること：スソ状態の起源はガラスを構成する化学結合の結合距離、結合角の揺らぎによると考えられている。図3（a）ではこのスソ状態がバンドギャップ全体に渡っているとするモデルで

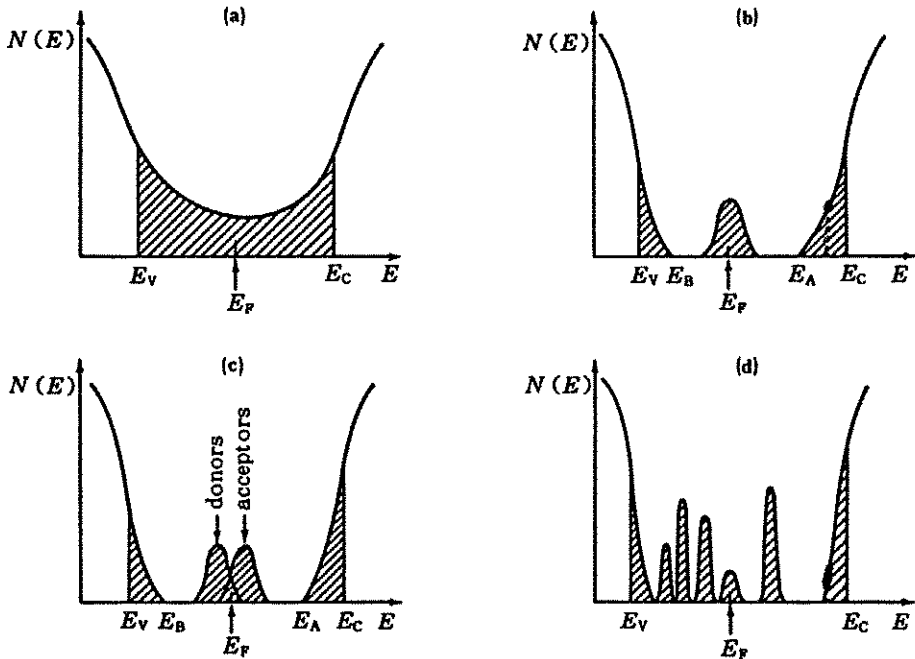


Fig. 3 Schematic representations of electronic density of states in chalcogenide glasses. (a)Cohen-Fritzsche-Ovshinsky model, (b)Davis-Mott model, (c)Modified DM model, (d)"accurate" one.

あるが、価電子帯、伝導帯間のエネルギー差に対応した基礎吸収端の存在が実験的に確認されていることと矛盾する。(b) - (d) ではこのスゾ状態の広がりをエネルギーギャップの10%ほど、0.2 - 0.3 eV程度であるとしている。

(2) 結晶中には存在しない、構造欠陥に由来する局在準位がギャップ内に存在する。

これらの電子構造モデルは、カルコゲナイドガラスの電気的性質をうまく説明し得る。そこでこれらモデル中で導入された、「ギャップ内局在準位」を形成しうる欠陥構造モデルが同時に提唱された。

4. 構造欠陥モデル

バンドギャップ内局在準位を形成する構造欠陥については以下に述べるモデルが提唱されている。まず、ガラス中の欠陥を上述の電子構造を与える再安定化学結合状態(図1)からのあらゆる種類の「ずれ」とする。一般的な考察からこのような欠陥構造の、ある温度Tにおける平衡濃度は $N_A \exp(-\Delta/kT)$ で与えられる。ここで N_A はサイト数、 ΔG は欠陥生成の自由エネルギーである。Kastnerら⁽³⁾は、カルコゲン元素の種々の最近接構造とその粗い電子構造について、各々の ΔG をその電子エネルギーに代表させて最も平衡濃度の大きくなる欠陥構造を評価した。図4に種々の原子配置と電子構造、および生成エネルギーを示す。 C_2^0 は、カルコゲン元素(C)が2配位(下添え字)で電気的に中性(上添え字)であることを表し、これが最安定エネルギー状態($-2E_b$)である。他の原子配置では配位数や荷電状態が変化しており、エネルギー的に不安定な欠陥としてとらえられる。これら欠陥の生成反応と生成エネルギーは以下のように書き下すことができる。

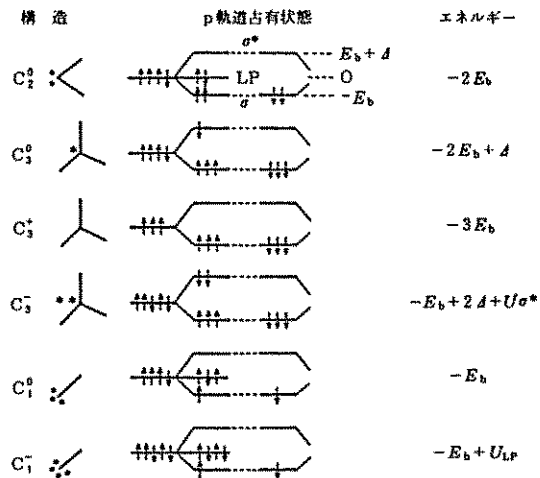
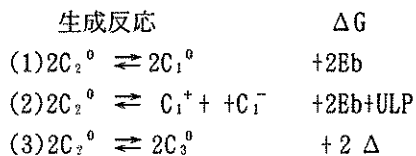
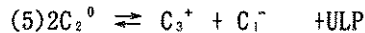
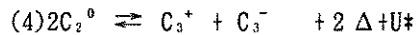


Fig. 4 Bond configuration and the electronic energy level for chalcogen in chalcogenide glass.

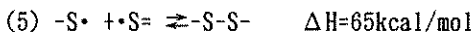
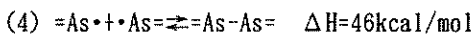
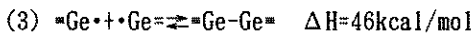
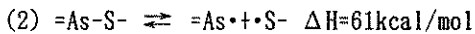
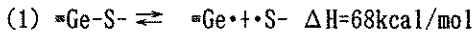


生成エネルギーの小さいものほど平衡濃度が大きいはずであり(3)-(5)の反応によって生成する欠陥の存在が期待される。ここでKastnerらはSe単成分のガラスで対電子を有する常磁性欠陥が実験的に観測されないという事実から、 C_1^0 や C_3^0 に代表される常磁性欠陥の ΔG は他の欠陥生成のそれよりも大きいとし、最も ΔG の小さいと考えられる(5)の反応によって生成する C_1^- や C_3^+ をガラス中の代表的な欠陥である、とした。これらの欠陥はバンドギャップ内にそれぞれ局在準位を形成し、生成反応からも明らかなように常に欠陥対として存在するため図3(c)に示した自己補償状態(D-Aペア)を実現する具体的モデルとして多くの支持を得ている。

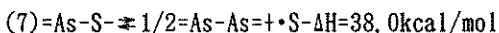
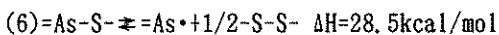
5. 欠陥構造の実験的観測

前項のモデルはカルコゲナイドガラスの電子物性をうまく説明するが、定量性を欠くこと、多成分系への応用が困難であることに加えて、実験的にその存在が確認されるには至っていない

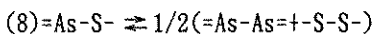
い、という問題点がある。他方、実験的に確認されている欠陥種には電子スピン共鳴法で検出可能な常磁性欠陥や多成分系で同種原子どうしが結合したホモボンドが挙げられる。常時性欠陥は主にGeを主成分とするGe-S、Ge-As-S系等で観測され、 $-S\cdot$ 、 $-S-S\cdot$ 、 $\equiv Ge\cdot$ 、 $\equiv As\cdot$ のように結合が解裂したフリーラジカル構造をもつ⁽⁴⁾。ホモボンドは多成分系における等極性結合でAs-S系でのAs-As、S-S結合がこれに対応する。これらの欠陥の生成は以下に示すガラス融液中の化学結合の解離・再結合平衡反応が冷却時に凍結した結果と考えられる(5)。



実際にイオウ融液のESRを測定するとスピン濃度の温度依存性はアレニウス型($\exp(-\Delta G/kT)$)を示し、 ΔG はS-S結合の単原子あたりのエネルギー $\Delta H/2=32\text{kcal/mol}$ に等しい。一方、 As_2S_3 融液中で同様な測定を行うとスピン濃度は同様な温度依存性を示すが、 ΔG は(2)から期待されるAs-S結合の $\Delta H/2$ よりもかなり低い値をとる。これはホモボンドの生成を伴う(4)、(5)の反応が同時進行し、



で示される平衡反応を考慮すると説明することができる。さらに常時性欠陥の生成を伴わない平衡反応、



はAs-S系で最小の ΔH を有し、高濃度のホモボンド生成を強く示唆する。

ガラス系の違いによる常時性欠陥生成の可否は次のように説明できる。カルコゲナイド融液中での化学結合の解裂状態は冷却による固体形成過程で原子の再配列を伴う再結合過程を経由

する。この動力的過程のエネルギー障壁が小さければ再結合速度は大きくなり、固体中に残存する解裂状態(常時性欠陥)の割合は減少する。エネルギー障壁の高低はガラス構造から推定できる。常磁性欠陥が観測されるGe-S系は3次元ネットワーク構造から成るのに対し、これが観測されないSeやAs-S系では巨大分子が凝集した構造を持つ。分子間の束縛は分子内に比べて圧倒的に弱く、分子間相対配置の自由度の大きさが再結合過程のエネルギー障壁を減少させることが期待される。

常時性欠陥やホモボンドはカルコゲナイドガラス中に実在し、明らかにギャップ内局在準位を形成する。一方、常時性欠陥はGeを含む一部の系でのみしか観測されず、また、ホモボンドは2成分以上の系でのみ定義可能な欠陥種で、Se単成分ガラスには適用できない。筆者らは先に述べた常磁性欠陥の形成過程で着目したカルコゲナイドガラス系の「分子性」に着目し、以下のような電子構造の修飾因子を提唱した⁽⁶⁾。1. で述べたようにカルコゲナイド系のバンド幅、特に価電子帯上端を形成する孤立電子準位のバンド幅は狭い。これは孤立電子対間の相互作用が静電的反発相互作用となりエネルギー的に不安定となることを避けるため、孤立電子対間の電子雲の重なりが最小となる互いに直交した原子配置(幾何学的構造)をとる結果である。カルコゲナイド結晶ではこの要件をほぼ満足する結晶構造を具現している。一方、ガラス状態では「分子内」の原子配置はこの要件を満たす一種の束縛状態にあると見なせるが、束縛の弱い「分子間」には分子間相対配置に大きな揺らぎが生じていると考えられる。図5は結晶 As_2S_3 について、その基本構造単位となる二次元 As_2S_3 分子の相対配置を結晶構造で観られる状態から変化させたとき(密度は不変)の価電子帯上端および伝導帯下端のエネルギー準位を計算した結果を示す。エネルギー的に再安定な結晶構造での分子配置を変化させることによって、価電子帯上端のエネルギー準位

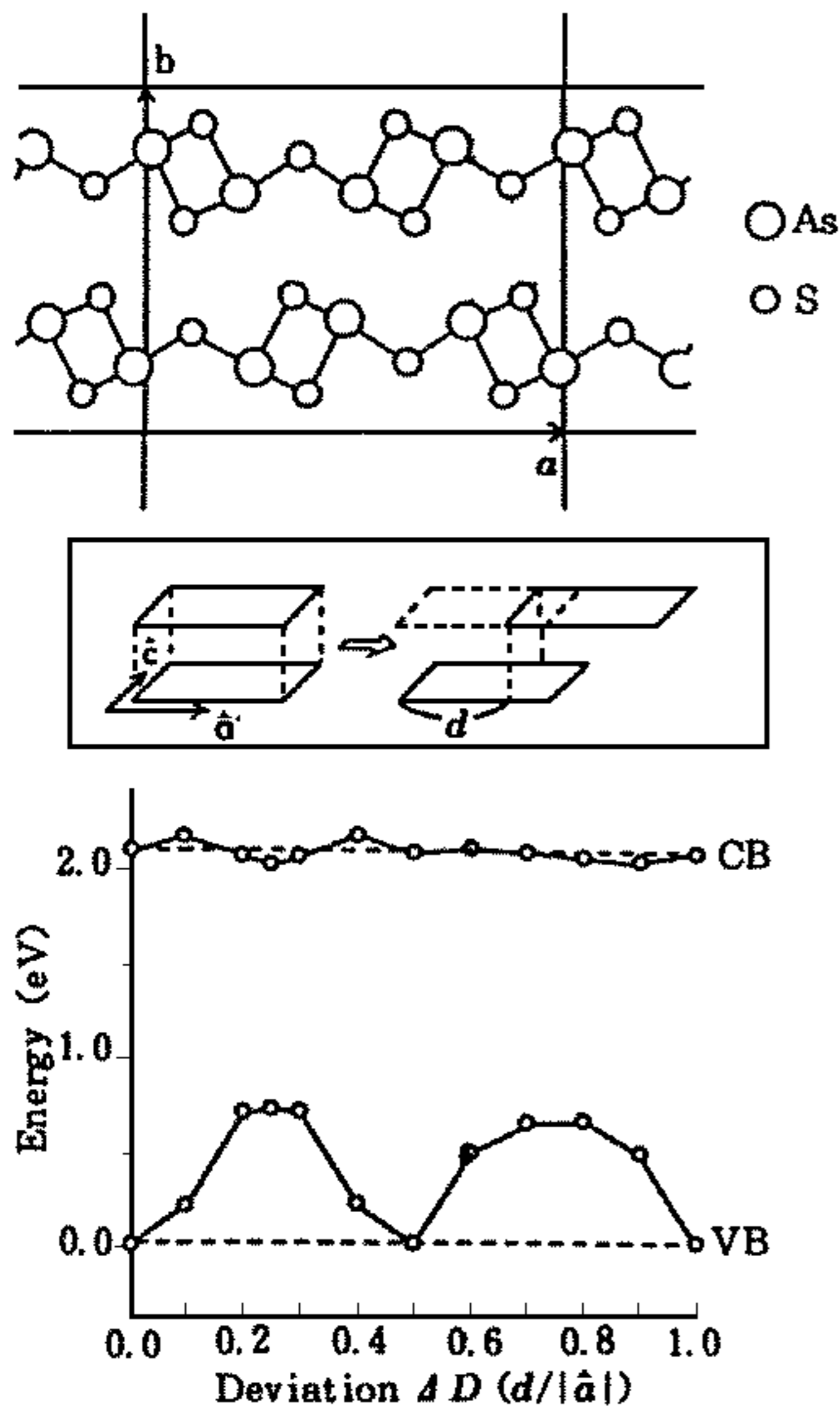


Fig. 5 Changes in the energy of the highest occupied and lowest unoccupied levels with changes in the relative configurations of two unit layers of crystalline As_2S_3 .

はエネルギーギャップの中央付近にまで押し上げられ、伝導帯下端のエネルギー準位も若干のずれが生ずることがわかる。価電子帯端エネルギーの大幅な上昇は隣接分子上の孤立電子対間の反発相互作用に起因する。このエネルギー的に不安定な電子準位はギャップ内局在準位を形

成すると考えられる。カルコゲナイドガラスはその構造上、カルコゲン元素上に孤立電子対を有するものであり、上述の局在準位の形成はこの系のガラスで本質的なものであることが示唆される。

6. おわりに

カルコゲナイドガラスの電子構造、及び構造欠陥と局在準位について化学結合論的な視点を基に概説した。カルコゲナイドガラスを含めた非晶質系の「真の電子構造」を「理論的」に記述することは一般に極めて困難であり、本稿で取り上げた記述もある程度の近似あるいは予見を含むものである。光電子物性と電子構造の相関をさらに理解するためには、「電子構造」を予見に基づかずに実証的に明らかにすることが重要であろう。

参考文献

- 1) N.F.Mott and E.A.Davis, "Electronic processes in non-crystalline materials", clarendon press, oxford (1979).
- 2) 田中一宣編著、「アモルファス半導体の基礎」、オーム社 (1982)
- 3) M. Kastner, Philos. Mag. B, 37, 199(1978).
- 4) Y.Watanabe, H.Kawazoe, and M.Yamane, Phys. Rev. B, 38, 5668(1988).
- 5) H. Kawazoe, H. Yanagita, Y. Watanabe, and M. Yamane, Phys. Rev. B, 38, 5661(1988).
- 6) Y.Watanabe, H.Kawazoe, and M.Yamane, Phys. Rev. B, 38, 5677(1988).