

# 光誘起流動性のメカニズム

北海道大学 大学院工学研究科  
量子物理工学専攻

田中 啓司

## Mechanism of photoinduced fluidity

Keiji Tanaka

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering  
Hokkaido University

カルコゲナイドガラスで見られる「光ガラス細工」のメカニズムを考察する。光吸収端特性をマイクロ構造に関連付けることで、光励起されたキャリアがどのようにして構造変化を誘発するかが明らかになってきた。酸化物ガラスとの違いについても考える。

### 1. はじめに

光によって物質が変化する現象を、我々は至る所で目にする。最も身近な例は植物の光合成かもしれない。無生物に話しを限っても、AgCl 結晶での光誘起 Ag<sup>+</sup> イオン移動は写真として古くから利用されているし、有機の光レジスト無しでは現在のエレクトロニクス文明は成立しない。「はじめに光あれ」と言ったという西洋の神様に溯るまでもなく、光はすべての自然の源なのだろう。

ところで、これらすべての光誘起現象に共通しているのは、電子励起による原子変位である。まず始めに、光子が電子を励起する。(i)

したがって半導体では、バンドギャップエネルギーが可視光の光子エネルギー程度なので、光誘起現象が出現し易い。(ii) また一方ガラスのような非晶質固体では、乱れたマイクロ構造ゆえに原子配位に自由度があるので、光励起された電子のエネルギーが原子変位へ転化され、その結果が光誘起現象として現れ易い。実際、紫外線照射による Bragg グレーティング光ファイバーなどは既に実用化されている。

「ガラス半導体」であるカルコゲナイドガラスは上記 2 つの条件を満たしており、多種多様な光誘起現象を示すことが 1970 年ころから知られていた<sup>1)</sup>。DVD に応用された Ovshinsky 効果（光加熱による結晶とアモルファス相の間の相変化）は最も有名であるが、以下では純粋なフォトン効果に話しを限る。特に、1973 年に DeNeufville らによって確証された（可逆）光黒化現象に関連すると思われる光流動性について考えたい。なお、以下では応用についてはふれないが、光黒化現象（光誘起屈折率増加）の 3 次元アナログメモリーへの応用研究が活発化しつつあることのみを付記する。

光黒化現象とは、光照射によって誘発されるバンドギャップエネルギーの減少である<sup>1)</sup>。たとえば、共有結合性カルコゲナイドガラスの典

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目  
北海道大学 大学院工学研究科・量子物理工学専攻  
TEL 011-706-6630  
FAX 011-716-6175  
E-mail: keiji@eng.hokudai.ac.jp

型である  $\text{As}_2\text{S}_3$  ガラスに室温で光を照射すると、2.4 eV のバンドギャップエネルギーが約 50 meV 減少する。したがって試料が黒化するが、これが「光黒化」の名前の由来である。それと同時に、Kramers-Kronig 関係から容易に想像されるように、透明波長域での屈折率が大きくなる。また、試料の体積が約 0.5% 膨張することも発見された（屈折率も体積も増加する）。なお、光黒化した試料を 200°C くらいでアニールすると、光照射以前の状態に戻る。つまり現象は「可逆」である。だから何度でも、光黒化と熱回復を繰り返すことができる。光黒化現象は比較的単純な現象であり、かつ光メモリーなどにも応用し得ることから、多くの研究がなされている。しかし、「どのような原子変位によって黒化が生じるのか」ということについては最終的結論が得られていない。その根本的な理由は、ガラスのような乱れた系の原子配置を確定する手段を、我々は未だ持っていないことにある。

ところで、どのような光子エネルギーの光照射で光黒化現象が生じるのだろうか？ 1990 年頃の常識は、 $\hbar\omega \geq E_g$  (Tauc 光学ギャップ) のバンドギャップ光が効果的、とするものだった。

ところが 1995 年頃に我々は、サブバンドギャップ光 ( $\hbar\omega < E_g$ ) を当てると、バンドギャップ光の場合よりも顕著な変化が起き得ることを見出した<sup>2)</sup>。中でも際立っているのは、**図 1** にしめす光誘起流動性（光ガラス細工）<sup>3)</sup> と巨大光膨張（体積膨張 + 流動性 と考えられる）<sup>4)</sup> であろう。とくに光流動性では、ガラス転移温度以上の温度で得られるような小さな粘性 ( $\sim 10^{12}$  poise) が光照射で誘起される。

これらの現象のメカニズムをずっと考えてきたが、やっと大まかなシナリオが描けるようになったと思っている<sup>5)</sup>。以下では、 $\text{As}_2\text{S}_3$  について、光誘起流動の特性を要約し、推論を述べる。なおページ数の関係から、光膨張の駆動力モデル<sup>6)</sup>や他の研究者のモデル<sup>7)</sup>紹介は割愛さ

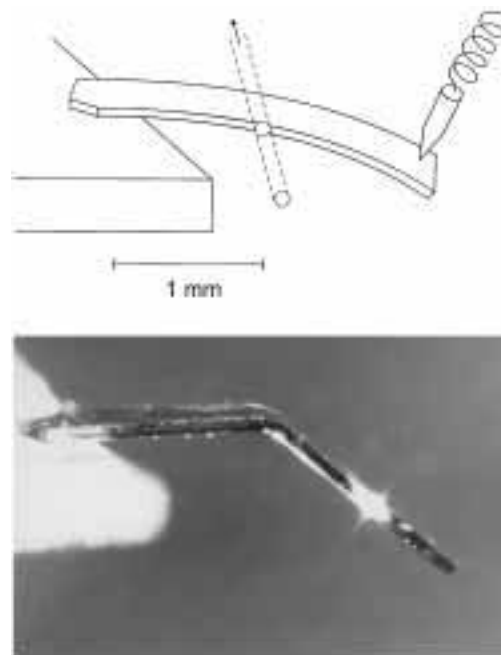


図 1 光ガラス細工の一例。力を加えた  $\text{As}_2\text{S}_3$  片に He-Ne レーザー光を側面から照射すると（上の模式図）、光の経路で折れ曲がったセグメント構造ができる（下の写真）。

せていただく。

## 2. 現象の概要

実際の実験は、光流動より光膨張の方が、やり易い。なぜなら、光流動は光照射下のみで出現する現象であるが、光膨張は光照射の結果として評価できるので。そのため以下では、多少の不安を覚えつつ、光膨張の特性をもって光流動の特性と見なしているところもある。

- 1) 照射光のスペクトル依存性については **図 2** に示すように、 $\hbar\omega \approx 1.9 \sim 2.3$  eV のサブギャップ光照射で現象が顕著になる<sup>8)</sup>。上にも述べたように、 $\text{As}_2\text{S}_3$  の Tauc 光学ギャップは 2.4 eV であるから、 $\sim 0.5$  eV も低いエネルギーの光励起でも変化が生じることがわかる。一方、 $\hbar\omega \leq 1.7$  eV の光では変化を誘起できな

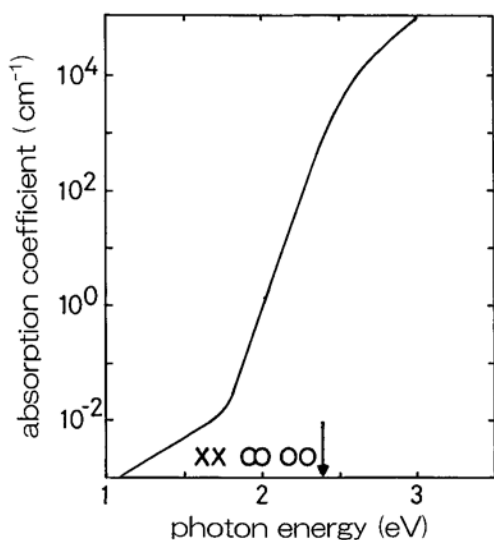


図2 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の光吸収端特性とTaucギャップ(矢印)。巨大光膨張を誘起できる光子エネルギーを白丸で、出来ない光子エネルギーをXで示す。

かった。したがって多くの実験には、通常のHe-Neレーザー( $\hbar\omega=2.0\text{ eV}$ )を用いている。なお、 $50\text{ mJ/cm}^2$ 程度のnsパルス光でも光膨張は生じる<sup>9)</sup>。

- 2) 光の強弱で特性はどう変わるか? 図3に示すように、光強度が $10^2\text{ W/cm}^2$ (吸収光強度で $10^2\text{ W/cm}^3$ )以上で現象が顕著になる<sup>5)</sup>。
- 3) 照射時の試料温度が低いほど、現象は大きくなる。たとえば10 Kでの光膨張は室温での値の4倍である<sup>9)</sup>。
- 4) サブギャップ光による光膨張は、As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, GeS<sub>2</sub>, GeSe<sub>2</sub>でも生じる<sup>8)</sup>。純粋Seについては低温実験が必要で未確認である。
- 5) 他の物質ではどうか? エキシマランプ(ウシオ)の光をポリエチレン膜に当てても、光流動は見られなかった。パイレックスガラス(光吸収端は4.5 eV付近)ファイバーにArレーザーの2倍高調波(244 nm, 5.1 eV)を絞って当てても、

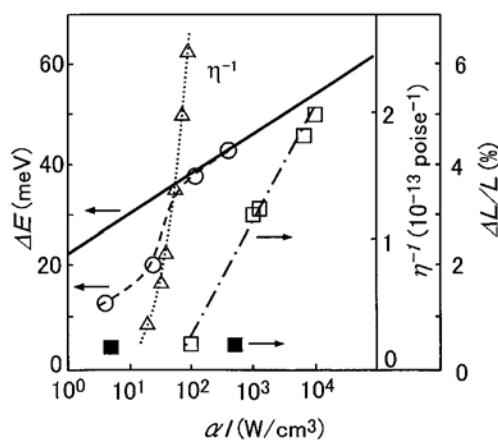


図3 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>における種々の光誘起現象の吸収光強度(吸収係数 $\alpha$ と照射光強度 $I$ の積)依存性。バンドギャップ光(2.4 eV)による光黒化現象(吸収端シフト量 $\Delta E$ )を実線で、光膨張(膨張の分率 $\Delta L/L$ )を黒四角で示す。一方、サブバンドギャップ光(2.0 eV)による光黒化現象を白丸、光膨張を白四角、光流動性を白三角で示す。

熱的な流動しか見られなかった<sup>5)</sup>。

### 3. メカニズム

光照射による粘性低下という現象を前にして誰しも想像するメカニズムは、光照射による温度上昇であろう。室温で光を当てたとき、もし試料温度がガラス転移温度( $\sim 200^\circ\text{C}$ )以上にまで上昇すれば、流動するのは当たり前である。それなら、単なるガラス細工である。ところが3)に書いたように、試料の温度を下げるに現象がより顕著になるということは、温度上昇モデルでは到底説明できない。また温度上昇を計算で見積もると、我々の実験条件下では(図3)最大でも $10^\circ\text{C}$ であり、ガラス転移温度と比べて無視できる大きさである。

次に考えたのは、この現象が比較的強い光で起きることから(図3)、2光子吸収の影響である。つまり、「2.0 eVの光を2光子吸収すると4.0 eVになり、これはバンドギャップエ

エネルギーの 2.4 eV より十分大きいから、光誘起現象が出現する」と想定するモデルである。しかし実際に我々が使っている  $\text{As}_2\text{S}_3$  試料で 2 光子吸収スペクトルを測定してみると、 $10^7 \text{ W/cm}^2$  程度以上の強度でなければ 1 光子吸収より頻繁にならないことが分かった<sup>11)</sup>。2) に記した臨界値と 5 桁も異なり、2 光子吸収は定量的に無視できそうである。したがって問題解決の第一歩は、「2.0 eV の光子がどのような 1 光子過程で吸収されるのか？」に答えることである。

$\text{As}_2\text{S}_3$  の光吸収端は図 2 のようになっている。 $\hbar\omega \leq 2.0 \text{ eV}$  には弱吸収裾と呼ばれる指数関数的な吸収スペクトルが存在し、それ以上のエネルギー領域にはより急な指数関数スペクトルを持つ Urbach 端があり、2.4 eV の Tauc 光学ギャップにつながる。つまり、1) の 1.9~2.3 eV というのは、Urbach 端に対応する。だからサブギャップ光というより、厳密には、Urbach edge 光である。したがって Urbach edge 光は、弱吸収裾や Urbach 端を作り出す局在準位を電子励起することになる。では、弱吸収裾や Urbach 端のオリジンは？

これが明確でない。私は最近、以下のようなモデルを提案した<sup>12)</sup>。つまり、「Urbach 端は価電子帯上端のポテンシル揺らぎに起因していて、カルコゲン原子の孤立電子対の間の相互作用の強弱を反映している」。つまり、孤立電子対間の距離が短いところ（たとえば図 4 の X 点近傍）は相互作用が強く、したがって深い準位（ $\sim 2.0 \text{ eV}$ ）を作っている<sup>13,14)</sup>。距離が長くなるにしたがって、準位は浅くなる（ $\sim 2.4 \text{ eV}$ ）。一方いくつかの状況証拠から、「弱吸収裾の原因は As-As の反結合軌道で、これが伝導帯の下に局在準位を作る」と考えている。弱吸収裾については、以前に Tauc らが、Fe などの不純物が一原因であることを示したが、この考えだけでは、近年になって作られた光ファイバー用高純度試料でも弱吸収裾が残っていることなどを説明するのが難しい<sup>15)</sup>。それより  $\text{As}_2\text{S}_3$

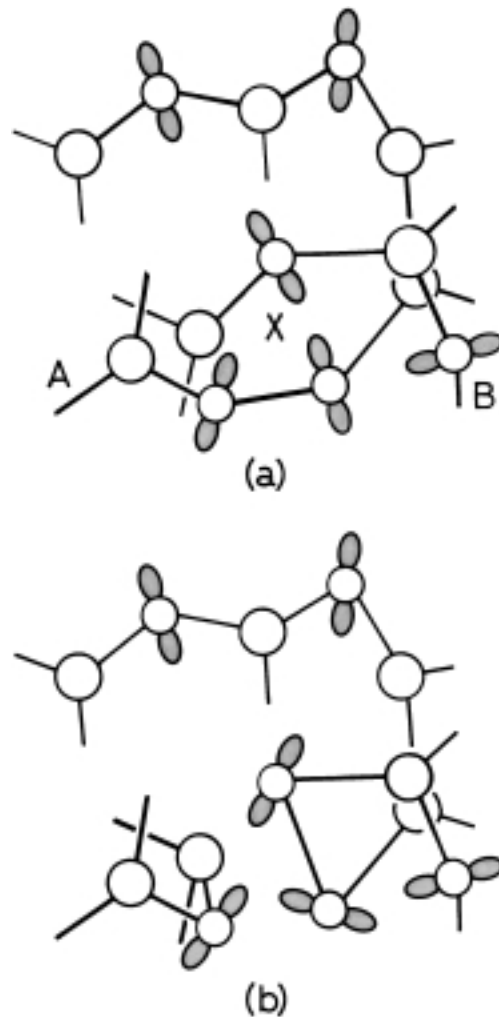


図 4 光流動性の微視的モデル。As は 3 配位、S は 2 配位で孤立電子対を持っている。(a) 二つのクラスター (A, B) に上下に応力がかかって、クラスターが接近しているとき、X 点近傍で光子が吸われ、電子励起の後に、波動関数の混成が生じ、(b) 共有結合の切替えが起きて、ミクロに流動しやすい構造に変わるかもしれない。

のような共有性ガラスでは、3 種の結合 (As-As, S-S, As-S) のエネルギー差が小さく、1% 程度含まれる非正規結合 (As-As, S-S) を無視できない、と考える方が自然だと思う。

だから Urbach edge 光は、2 種の局在準位 (強く相互作用している孤立電子と非正規結合)

を励起する。もしくはバンドギャップ光で励起したとしても、励起されたキャリアーは ps の時定数で局在準位に落ちるだろうから、状況はそんなに変わらないかもしれない。むしろ Urbach edge 光とバンドギャップ光で大きく異なるのは、侵入長の効果だと思う。つまり、図 2 の吸収スペクトルから分かるように、2.0 eV 光 (Urbach edge 光) なら 1 cm も  $\text{As}_2\text{S}_3$  ガラスに侵入できるのに対し、2.4 eV 光 (バンドギャップ光) なら  $10 \mu\text{m}$  しか入れない。したがって Urbach edge 光は試料全体にわたった体積的な効果を誘起できるのに対し、バンドギャップ光は試料の表面近傍の変化しか誘発できない。

さらに重要なことは、 $10^2 \text{ W/cm}^2$  の Urbach edge 光照射で励起される局在準位の数  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  程度と見積もられることである。この数は、2.0 eV 以下の局在準位の濃度と同程度である (光伝導の実験ともコンシステント)<sup>11)</sup>。つまり、2.0 eV で  $10^2 \text{ W/cm}^2$  の光をあてると、局在状態を作り出している結合がすべて励起され、その結果がマクロな流動性となって現れると考え得る。言い換えると、「関与する局在準位が層 (鎖) 状構造の留め金 (強い層間相互作用と As-As 結合) になっていて、その留め金のほとんどすべてを Urbach edge 光子が選択的に開放するので流動性が発現する」と考える<sup>6)</sup>。つまり図 4 の例では、2.0 eV 光は X 付近で吸収される。その後、何らかのメカニズムで、歪みがたまっている結合 (クラスター間と内の 2 種) が切れる。「何らかの機構」が明確でないが、たとえば、荷電欠陥を媒介とした結合切替えが想像できる<sup>16,17)</sup>。実際、そのような結合切替えが計算機シミュレーションで再現されている<sup>18)</sup>。もしくは電子と正孔の局在によって、層 (鎖) 状フラグメント (セグメント?) が正負にイオン化し、歪みの緩和に有効に働くのかもしれない。丁度、イオン結晶が共有結合性結晶よりも、軟らかいように<sup>19)</sup>。

上記のモデルによれば、2 に述べた結果は次

のように説明できる。たとえば、なぜ 1.7 eV 以下の低エネルギー光では流動しないのか? おそらく、As-As 結合の切断 (?) のみでは、マクロな変化を起こすに不十分なだろう。では、なぜ低温で光流動性が顕著となるのか? おそらく低温では、局在化したキャリアーが熱励起されずに保持されるので、結合切替えが容易に起こり得るのではないだろうか。では、なぜ酸化物ガラスでは光ガラス細工が検出できないのか? おそらく、酸化物ガラスのような 3 次元連続無秩序ネットワーク構造は、喩えて言えば、留め金だらけの構造なのだ。だから非常に強い光ですべての留め金を開放しなければ流動しない。最近流行の fs レーザー加工は、このような機構なのではないだろうか。なお、 $\text{SiO}_2$  ガラスには弱吸収帯は存在しないようであり、カルコゲナイドガラスとは、光吸収の様子もだいぶ異なる。

ただし現時点で不明確な部分は、結合切替えのミクロな描像である。これについては、実験と計算機シミュレーションの比較検討が必要だと思う。ただし、ガラス構造自体の同定が困難なので、ミクロとマクロを実験でつなげるのは簡単でない。計算機を用いるにしても、「マクロな流動性」を提示するに足る大きなクラスターでの計算は、難しいのではないだろうか?

#### 4. ま と め

Van Vechten らは 1979 年に、Si に対して電子融解を予言した<sup>20)</sup>。全原子の  $\sim 1/10$  の価電子が光励起されると、格子が不安定になるといふ。実際、fs レーザーのおかげで、結晶における電子融解が確認されつつある<sup>21)</sup>。酸化物ガラスでの状況もこれと似ているのではないだろうか。

一方カルコゲナイドガラスの場合には、その乱れた低次元構造 (環, 鎖, 層) の故に、そんなに多くの結合を切らなくても、流動性が生じ

ると考えるのはもっともらしい。私は「ミクロ構造の留め金となっているキーポイント（局在準位）をサブギャップ光で選択的に狙い撃ちすれば、ppm 程度の結合の開放でもマクロに流動化する」と想像する。ガラスという、結晶と比べるとはるかに複雑で混沌とした物質の、物理と化学の両面からの理解がさらに融合して進展することを願いつつ筆を置く。

#### 参考文献

- 1) 清水立生, アモルファス半導体, 培風館 (1994).
- 2) 田中啓司, 応用物理, 66, 252 (1997).
- 3) H. Hisakuni and K. Tanaka, Science 270, 974 (1995).
- 4) H. Hisakuni and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 65, 2925 (1994).
- 5) K. Tanaka, Comptes Rendus de L'Academie des Sciences (in press).
- 6) K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 266-269, 889 (2000).
- 7) 嶋川晃一, 固体物理, 37, 976 (2002).
- 8) K. Tanaka and H. Hisakuni, J. Non-Cryst. Solids 198-200, 714 (1996).
- 9) K. Tanaka, Philos. Mag. Lett. 79, 25 (1999).
- 10) K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 266-269, 889 (2000).
- 11) K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 80, 177 (2002).
- 12) K. Tanaka, J. Opt. Adv. Mater. 4, 505 (2002).
- 13) Y. Watanabe, H. Kawazoe and M. Yamane, Phys. Rev. B 38, 5677 (1988).
- 14) K. Tanaka and S. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 3986 (1999).
- 15) K. Tanaka, T. Gotoh, N. Yoshida and S. Nonomura, J. Appl. Phys. 91, 125 (2002).
- 16) H. Koseki and A. Odajima, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 424 (1982).
- 17) H. Fritzsche, Solid St. Commun. 99, 153 (1996).
- 18) T. Uchino, D.C. Clary and S.R. Elliott, Phys. Rev. B 65, 174204 (2002).
- 19) J.C. Phillips, 半導体結合論 (1973).
- 20) J.A. Van Vechten, R. Tsu, F.W. Saris, Phys. Lett. 74A, 422 (1979).
- 21) A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, Ph. Balcou, E. Forster, J.P. Geindre, P. Audebert, J.C. Gauthier and D. Hulin, Nature 410, 65 (2001).