

カルコゲナイドガラス研究の一展開

「電子励起による new glass 創製に向けて」

北海道大学工学研究科
田中啓司

A development of researches on chalcogenide glasses
—Toward creation of new glasses through electronic excitation—

Keiji Tanaka

1. はじめに

カルコゲナイドガラスはレンズなどの赤外光学材料や複写機用感光体として古くから用いられてきたが、最近では「半導体ガラス」としての特色を活かした光エレクトロニクス分野への応用を目指した研究が盛んである。この解説では、カルコゲナイドガラスの特徴について概観したのち、私達のグループで進めている電子励起によるカルコゲナイドガラスの微細加工について述べる。

2. カルコゲナイドガラスの特色

S、Se、Te を主成分とするカルコゲナイドガラスは、一口で言えば「半導体ガラス」とみなすことができる。したがってその特性は、「半導体」と「ガラス」の二つの観点から捉えることができる。

まず初めに半導体として眺めてみよう。この見方では図1にあるように、「有機（高分子）半導体、カルコゲナイドガラス、水素化アモルファス Si、結晶半導体」の順で性質が変化していくのが分かる。たとえばどれほど速い電氣的応答が可能であるかの目安になる電子（正

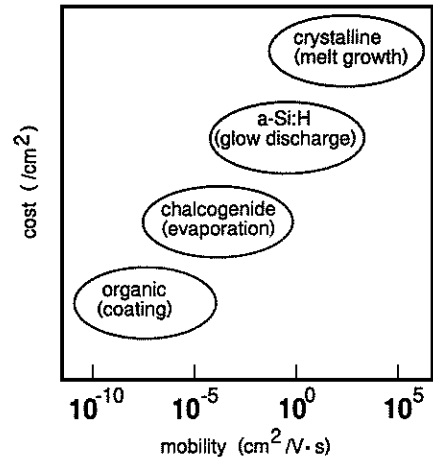


Fig. 1. A comparison of semiconductors.

孔）移動度は、右の材料ほど大きい。カルコゲナイドガラスでは乱れた結合構造のために multiple trapping されながら正孔が伝導し、そのため移動度はかなり小さい [1]。したがって半導体とはいっても、As₂S₃ などのように電氣的には完全に絶縁体と見なせるものもある。また、右にある物質ほど硬い。

一方、単位面積当りの材料の価格は、右のものほど高い。この価格は要求される試料の純度や製造工程で支配されているようである。すなわち、有機（高分子）半導体は塗布、カルコゲ

ナイドガラスは純度 5N 程度で融液急冷や真空蒸着など、水素化アモルファス Si はグロー放電、結晶半導体は 7N 以上の純度で種々の単結晶製造プロセスを用いている。

したがってカルコゲナイドガラスに関して悲観的な見方をする、「価格としては有機（高分子）半導体に叶わず、性質としては水素化アモルファス Si に及ばない」ことになる。勿論、超高感度ビジコンとして実用化されたアバランシェ増倍のようなアモルファス Se に特有なすばらしい現象もあるにはあるが [1]、工業的半導体材料としての先行きはあまり明るくは見えない。学問的には、物性を連続的に、かつ広範囲に変え得るなどの理由から興味の尽きないところではあるが。

次にガラスとして眺めてみよう。ここでは一般論として、「有機高分子、カルコゲナイドガラス、酸化物ガラス」の順でガラス転移温度が上昇し、構造が硬くなる。

つまり原子のつながり方、言い換えると network dimension が、有機高分子はポリエチレンなどで見られるように一次元的（鎖状）、酸化物ガラスは continuous random ネットワークで代表されるように三次元的であるのに対し、カルコゲナイドガラスはその中間的なトポジカル構造を有すると考えるのが一般的である

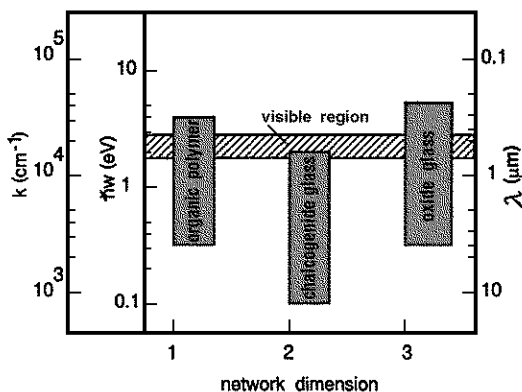


Fig. 2. A comparison of glasses. The horizontal scale is the network dimension, which characterizes the medium-range structure of glasses. The vertical scale shows the region, where the glasses are transparent.

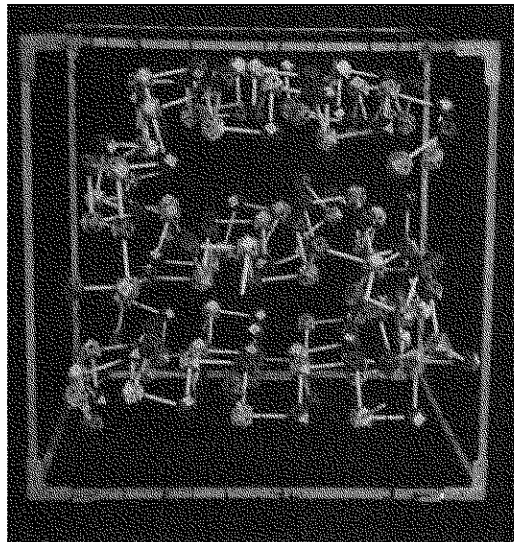


Fig. 3. A distorted-layer structure of As_2S_3 glass. Three- and two-fold balls represent As and S atoms. The number of atoms included is 170, and the bond length and a side length of the cube correspond 0.23 and 1.6 nm, which satisfy the material density of 3.2 gr/cm^3 .

(図3) [1]。ただしガラスの数 nm 内外のいわゆる中距離構造を実験的に確定するのは現在のところ不可能であり、構造に関する議論はいつまで経ってもすっきりしない。一方これらの物質の構成原子種をみると、有機高分子や酸化物ガラスは O などを中心とした軽元素であるのに対し、カルコゲナイドガラスではより重い S、Se、Te が As、Ge、Sb などと結合している。

この構成原子種の違いは光学的性質に大きな影響を及ぼす(図2)。まず赤外域を見てみよう。この領域で光学特性を支配するのは分子(格子)振動である。この共鳴周波数は関与する原子(分子)の質量を M とすると $1/\sqrt{M}$ に比例する。それ故、軽元素からなる有機高分子や酸化物ガラスが近赤外までしか透明でないのに対し、カルコゲナイドガラスは遠赤外まで透明となる。赤外用光ファイバー材料などとして格好の材料となる所以である。また希土類元素蛍光ガラスの母材としてみても、カルコゲナ

イドガラスは酸化物ガラスより優れた材料となり得る。なぜなら、カルコゲナイドガラスのように赤外振動モード周波数が低いと非放射遷移の頻度は小さくなり、そのぶん放射遷移の頻度が増加するからである。

一方、可視域から紫外域の特性は価電子の励起によって支配される。ところで価電子の励起に要するエネルギーは、重元素になるほど小さくなる。これは周期律表で下方にあるものが、すべて金属であることからわかる。実際いま考えているガラスの中では、有機高分子や酸化物ガラスの価電子励起エネルギーが 4 - 5 eV 程度であるのに対し、カルコゲナイドガラスでは 1 - 3 eV である。つまりバンドギャップエネルギーは 1 - 3 eV となり、カルコゲナイドガラスの光学的特性は結晶半導体に似てくる。また電子の波動関数の特異性のために非線形光学効果なども大きくなる [1]。

以上に述べたことから、「半導体でありかつガラスである」カルコゲナイドガラスの特徴を反映した現象が魅力的に思えてくる。光誘起現象などの電子励起プロセスはまさしくこれに当たる。中でも1970年頃に Ovshinsky らによって提案され、その後半導体レーザーの高出力化と相まって最近になって商品化された相変化型書換え可能光メモリーの今後は、興味がそそられるところである。

ところで光誘起現象には、相変化プロセスのようないわゆるヒートモードと呼ばれるものの他に、10種以上ものフォトンモードと呼ばれる現象のあることが知られている [1-3]。これらの多くは学問的な興味として研究されてきたが、そのメカニズムが明確になっているものは少ない。一方応用としては、かつてホログラフィックなアナログ光メモリーや超高解像光レジストなどとして検討されたことはあったが、効率や価格などの点で既成技術を打破するまでには到らなかったようである。以下では最近私達が興味を持っている、新しいフォトンモード光誘起現象などについて述べる。

3. 光ガラス細工

「ガラス細工」とは、言うまでもなくガラスを軟化点近傍にまで加熱して流動性を誘発させることによって行なう加工法である。しかしカルコゲナイドガラスなら、光を照射して価電子を励起することによっても流動性を誘発させることができる。つまり「光ガラス細工」が可能であり、ガラスの微細加工法の新たな可能性を示唆する [4, 5]。一例として図 4 に As_2S_3 光ファイバーの一部にくびれを作ったものを示す。この例では、 As_2S_3 光ファイバーに 10gr の重りをつるして張力を与えた状態で、側方から He-Ne レーザーを 5 時間照射した。その間にファイバーはゆっくりと伸び、くびれができた。もっと照射を続けると、ついには切れる。

この現象のメカニズムとして、我々も最初は熱的なものを想像した。つまり、レーザー光を吸収してファイバーの温度が上昇し、熱によるガラス細工が生じたのではないかと考えた。しかし、どうみても熱的效果は主原因ではないと考えざるを得ない。その理由は、温度上昇が

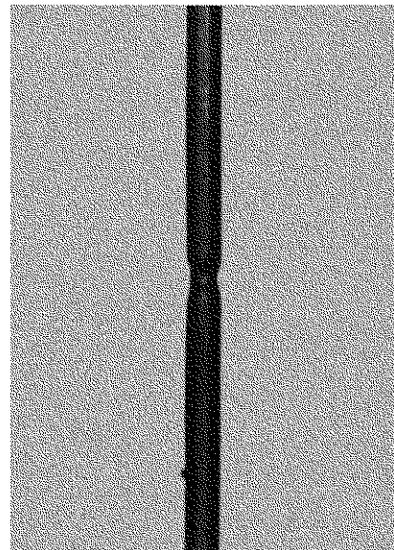


Fig. 4. An example of photon-mode micro-fabrication. An As_2S_3 fiber of 100 μ m diameter is illuminated with He-Ne laser light for 5 h under tensile stress produced by a weight of 10gr. Then, only the illuminated part (central) is constricted.

0.1°C にも満たないと推定されるほどレーザー光の強度を落としても、この現象が現われることである（この理由で5時間照射とした）。また意外にも、この現象はファイバーを低温に保持して光照射するともっと速く進行する。したがって熱的效果ではなく、電子のプロセスで発現していると考えざるを得ない。

メカニズムを考える上で、用いた光の光子エネルギーが 2.0 eV であり、これは As_2S_3 の光学バンドギャップエネルギーである 2.4 eV より少し小さい、つまりサブバンドギャップ光であることが重要のようにも思える。もしそうなら、光励起された電子・正孔ペアが非放射的二分子再結合をすることが、この現象が生じるための必要条件ということになる。しかし電子・正孔の再結合から流動性増加に到るマイクロなプロセスは想像の域を出ず、現在さらに研究を進めているところである。ちなみに酸化ガラスファイバーで同様な実験を行なうと、（今のところ）熱的と思われる現象しか観測されない。

4. 巨大光膨張

一方、力を加えていないカルコゲナイドガラスに集光したサブバンドギャップ光を当てると、光照射された領域のみが局所的に数 μm も膨らむ。実際このような現象を用いると、図5に示すようなマイクロレンズアレイを光照射のみで作ることができる。なお光の代わりに電子線を用いると、もっと大きく変形させることもできそうである。

この現象の機構は次のようなものと考えている。従来から、バンドギャップ光をカルコゲナイドガラスに照射すると体積膨張が生じることが知られていた [2, 3]。しかしその膨張は高々 10 nm だった。しかしサブバンドギャップ光なら侵入長が桁違いに大きく、もし3で述べた光による流動化（あるいは粘性低下）が光誘起体積膨張と協同的に発現すれば、巨大光膨張 (giant photoexpansion) が生じるのではないかと思われる。実際定量的な解析はこの仮説を

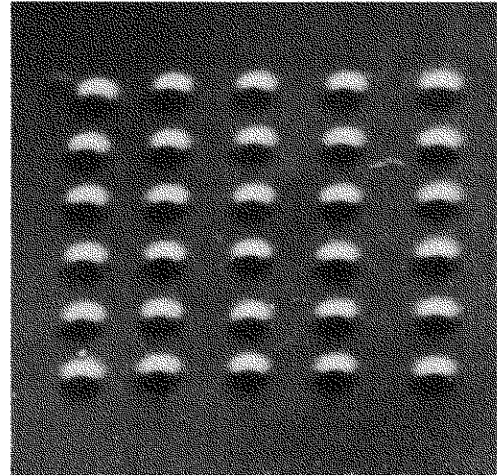


Fig. 5. A microlens array in As_2S_3 glass produced through the giant-photo-expansion process. A lens is 10 μm in diameter, and it is produced by illumination of focused He-Ne laser light with exposure time of 100s.

支持しており、現象論としてはこのような考え方がもっともらしい [5]。

しかし、そもそも「カルコゲナイドガラスに光を照射するとなぜ体積が膨張するのか？」という疑問には、未だ明確に答えられない。 γ 線などの放射線を石英ガラスなどに照射すると radiation compaction と呼ばれる体積収縮が起きることが知られている。また放射線を高分子材料やイオン結晶などにあてると swelling と呼ばれる体積膨張が生じることもよく知られている。カルコゲナイドガラスの場合には、いわゆる as-deposited 蒸着膜に光を照射すると体積が 1% 程度収縮することが知られているが、これは光重合反応によるものと理解されている [2]。しかし、上で述べた annealed 膜やバルクガラスでより普遍的に見られる体積膨張のメカニズムは、未だに明らかでない。

5. 電子励起イオン移動

Ag-As(Ge)-S などの Ag を含むカルコゲナイドガラスは非常に面白い材料である。つまりバンドギャップエネルギーは 2 eV 程度であり光

学的には明らかに半導体であるのに、電気的には Ag^+ イオンの伝導が主である [6, 7]。より詳しく述べると、 Ag^+ イオンが多数キャリアで、正孔が少数キャリアとして振舞い、電子の移動は検出されない。 Ag_2S 結晶が Ag^+ イオンによる超イオン伝導を示し、 As_2S_3 などはカルコゲナイドガラスの典型であることを考えると、 Ag-As(Ge)-S ガラスはそれらの合いの子でイオン・正孔混合伝導を示すと言うこともできる。したがって「光をあてて電子・正孔を励起し、正孔が動けるようにしてやれば、それにつられて Ag^+ イオンも動くのではないか」と想像できる。

実際、試行錯誤の末、光照射によるイオン移動の制御が可能であることを実証することができた [8]。たとえば $\text{Ag}_{2.5}\text{As}_{2.5}\text{S}_{5.0}$ ガラスに光をあてると、3原子%程度光があたったところの Ag 濃度が増加し、逆に光があたらなかったところの Ag 濃度が減少する。光照射された領域から正孔が拡散で散らばっていきと考えられるので、その動きを打ち消すように正の Ag^+ イオンが光照射域に集まる。その結果、このような組成変化が生じたと考えられる。このメカニズムから容易に想像されるように、 Ag^+ イオンの動きは可逆的であり、光照射領域を移動し

ても、 Ag^+ は常に光照射領域に集まる。しかしながら応用を考える上では、 Ag の濃度変化が小さすぎるようでもあり、また変化に誘発するのに長い光照射時間（～1時間）を要する。

しかし最近の研究で、光の代わりに電子線を用いると、もっと顕著な Ag 濃度変化を誘発させ得ることがわかった [9]。たとえば $\text{Ag}_{2.5}\text{As}_{2.5}\text{S}_{5.0}$ ガラスを局所的に $\text{Ag}_{3.0}\text{As}_{1.7}\text{S}_{3.3}$ にすることができる。 Ag 濃度が25原子%も増加するので、それに伴う体積膨張も顕著であり、電子線照射のみでレリーフ型の組成変化を伴ったグレーティングを作ることできる（図6）。

なお、ここで述べた電子（正孔）励起イオン移動のメカニズムは、現象論的にはほぼ理解できたと考えている。つまり、イオンの動きを記述する連続の式などを用いて、現象をほぼ定量的に再現することができる。

しかし実際に個々のイオンの動きを追うことによって、もっと原子的なスケールでガラス構造を制御したいものである。

6. むすび

カルコゲナイドガラスは「軟らかいガラス半導体」という特異な物性を有しており、ここに述べたような anomalous & dramatic な現象を

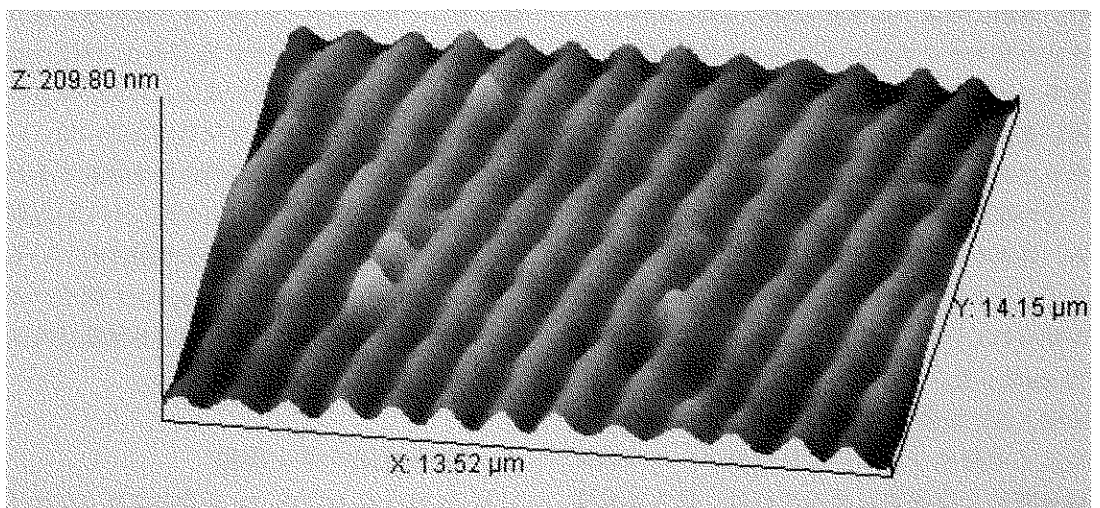


Fig. 6. A grating pattern in $\text{Ag}_{2.5}\text{As}_{2.5}\text{S}_{5.0}$ glass written by electron-beam irradiation of $V = 10$ kV, $I = 0.5$ nA, and exposure time of 10 s/line.

しばしば現す。面白い現象がまだ隠されているように思える。

最後に微細加工という観点から、ガラスと結晶を比べてみたい。ガラスは原子の並びが不規則なので、ナノスケールの規則構造を作るといった目的には適さない。結晶の場合には、原子面一層の制御が出来るのと対照的である。しかしながら、ガラスには結晶粒界などが存在しないので、結合構造に対する制約が少なく、粘性の連続的変化を利用してなめらかな微細構造を作ることができる。特にカルコゲナイドガラスでは、その共有結合性のために組成に対する化学量論的な制約も少なく、したがって graded composition 構造を作るとは容易である。ちなみに、組成を連続的に変化させ得るのは原理的には、非平衡系であるガラスにのみ可能なことである。

また電子励起加工という点では、ガラスでは励起された電子のエネルギーが局在化しやすく、このエネルギーが構造変化に転化されやすい[10]。したがって、よりバラエティーに富んだ現象を発見し追求できる可能性と面白味がある。

本稿で述べた研究は、吉田憲充（博士研究）

と久国久高（修士論文）の協力によるところが大である。ここに感謝する。

参考文献

- 1) 清水立生(編)「アモルファス半導体」(培風館、1994)。
- 2) 田中啓司、固体物理 22 (1987) 445。
- 3) K.Shimakawa, A.Kolobov and S.R.Elliott, Adv. Phys. 44 (1995) 475.
- 4) H. Hisakuni and K. Tanaka, Science 270(1995) 974.
- 5) K. Tanaka and H. Hisakuni, J. Non-Cryst. Solids 198-200 (1996)714.
- 6) M.Ohto, M.Itoh and K.Tanaka, J.Appl. Phys.77 (1995) 1034.
- 7) K. Tanaka, M. Itoh, N. Yoshida and M. Ohto, J. Appl. Phys. 78 (1995) 3895.
- 8) N.Yoshida and K.Tanaka, J.Appl. Phys.78(1995) 1745.
- 9) N.Yoshida, M.Itoh and K.Tanaka, J.Non-Cryst. Solids 198-200 (1996) 749.
- 10) 固体物理 特集号「電子励起による非平衡固体ダイナミクス」(1993)。