

## 修士論文 (1987年度)

### 時間分解ラマン散乱によるアモルファスGeSe<sub>2</sub>の光誘起結晶化過程の研究

阪大 理 松田 理

#### 概要

アモルファスGeSe<sub>2</sub>にバンドギャップ(2.2eV)付近の光を照射すると結晶化を起こす。この現象の機構の解明を目標として次のような実験を行った。

ガラス基板上に蒸着したアモルファスGeSe<sub>2</sub>薄膜に波長5145 Åのアルゴンイオンレーザーを照射して結晶化を起こし、その経過を時間分解ラマン分光法で観測する。光誘起結晶のラマンスペクトルのピーク位置からレーザースポット直下の温度を推定できる。結晶化を起こすための照射光強度にはある下限(閾値)があり、それよりも弱い光では結晶化が起こらない。光照射中の試料の基板温度を約210°C、室温、90 Kに保ちながら測定を行い、レーザースポット直下の温度及び励起光強度の閾値を求めた。レーザースポット直下の温度はガラス転移温度以下であると推定される。閾値は試料の温度を下げると大きくなる。これらのことはアモルファスの構造中に結晶のフラグメント様のクラスターが含まれているというモデルを支持する。

#### 目次

- 第1章 序
- 第2章 アモルファスGeSe<sub>2</sub>の光誘起結晶化
- 第3章 実験
  - § 3-1 実験の概要
  - § 3-2 サンプルの作製
  - § 3-3 室温での測定
  - § 3-4 高温での測定
  - § 3-5 液体窒素温度での測定
  - § 3-6 光検出器の感度補正
- 第4章 結果と考察
  - § 4-1 各温度領域での光誘起結晶化の励起光強度の閾値

松田 理

- § 4-2 レーザースポット直下の結晶の温度
- § 4-3 結晶ピーク位置による温度推定法の検証
- § 4-4 高温測定時の試料温度
- § 4-5 結晶化の潜伏期間
- § 4-6 励起光強度 対 結晶温度プロット
- § 4-7 光誘起結晶化のタイプ
- § 4-8 光誘起結晶化過程の考察 I 潜伏期間について
- § 4-9 光誘起結晶化過程の考察 II クラスターの存在
- § 4-10 光誘起結晶化過程の考察 III 結晶化機構のミクロな描像

第5章 まとめ

第6章 今後の課題

謝辞

参考文献

## 第1章 序

S, Se等のVI族元素とGe, Si等のIV族あるいはAs等のIII族元素とから成るカルコゲナイド半導体は、広い組成比範囲で容易にガラス状態になる。ガラス物質の原子構造を知ろうとするとき、その並進対称性の欠如のために、結晶に対してきわめて有効であった回折現象を利用した方法だけでは十分な情報を得られない。近年これに加えてラマン分光[1-7]、赤外線吸収[3,6,8]、メスバウアー分光[9]、EXAFS[10]、X線小角散乱[8, 11,12]等の手段による研究が進み、これらの物質中の短距離秩序が明らかにされ、さらにもう少し広い範囲にわたる中距離秩序の存在することがわかってきた。これらの物質は光黒化、光結晶化[13-16]、光ドーピング、光拡散[17,18]等の興味深い物性を示す。これらの現象は中距離秩序と関わり合っていると考えられるが、その機構についてはまだよくわかっていない。

典型的なカルコゲナイド半導体の例として $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ という系がある。 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ 系では $0 < x < 0.4$ の範囲で容易にガラスが形成される[2]。特に $x = 1/3$ ではストイキオメトリックなガラスとなる。以下 $x = 1/3$ の系を考えよう。このガラスは主として $\text{GeSe}_{4/2}$ の四面体構造からなる。更に中距離秩序として、層状構造を持つ結晶 $\text{GeSe}_2$ のフラグメント様のクラスター及び $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ のエタン型構造を含んでいると考えられている。中距離秩序のモデルとして図1bのような

Outrigger raft cluster modelも提唱されている[4]。

このモデルでは図2 bのアモルファスGeSe<sub>2</sub> のラマンスpekトルのA<sub>1</sub>・A<sub>1</sub><sup>c</sup>、A<sub>G</sub>がそれぞれGeSe<sub>4/2</sub>四面体の全対称伸縮振動、Outrigger raft clusterのSe-Se dimerの振動、Ge<sub>2</sub>Se<sub>6/2</sub>エタン型構造のGe-Ge bondの振動の各モードに対応していると考えられている。最近の光電子分光[7,19,20]や光学的測定[7,19-21]によるアモルファスの電子状態の研究もアモルファス中に結晶のフラグメント様の中距離秩序が存在することを示唆している。以上のように典型的

ガラスとしてのGeSe<sub>2</sub>の中距離秩序は活発に研究されてきた。

ガラス状態のGeSe<sub>2</sub>にバンドギャップ(

2.2 eV)[15]付近の光を照射すると結晶化を起こすことが1981年にGriffithsらにより発見され[13,14]、その後いくつかの研究が行われてきた[7,15,16]。この系における光誘起結晶化について特に興味深い点として、1)構造中に含まれていると考えられる中距離秩序と結晶化現象との関わり、2)光誘起結晶化が数分ないし数十分のオーダーで起こるためにその過程を追いかけることができること、3)熱アニールによる結晶化には数時間要するのに対して光誘起結晶化は数分のオーダーで起こる超高速現象であることなどがあげられる。

本研究はアモルファスGeSe<sub>2</sub>の光誘起結晶化の機構の解明を最終的な目標としたものである。以下第2章でアモルファスGeSe<sub>2</sub>の光誘起結晶化についてこれまでの研究からわかったことをまとめ、それを踏まえて本研究の具体的な目的を述べる。第3章では実験の詳細を述べる。第4章では実験の結果とそれらに対する考察を述べる。第5章は本研究のまとめ、最後の第6章は今後の研究課題が述べられる。

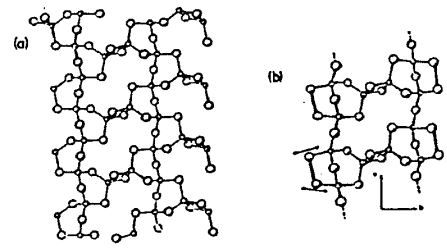


図1 結晶GeSe<sub>2</sub>とOutrigger raft clusterの構造図[14]

(a) 結晶GeSe<sub>2</sub>の構造図。このような層状構造が積み重なっている。(b) Outrigger raft clusterのモデル。いずれも小さな丸がGe原子を、大きな丸がSe原子を表す。

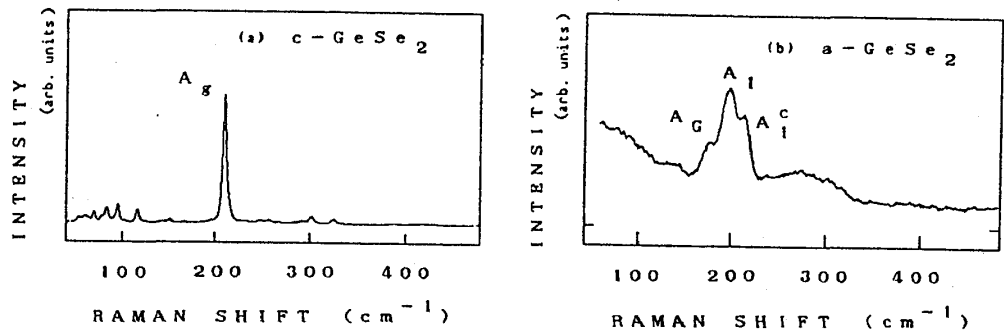


図2 c-GeSe<sub>2</sub> (a)とa-GeSe<sub>2</sub> (b)のストークスラマンスpekトル

## 第2章 アモルファスGeSe<sub>2</sub>の光誘起結晶化

これまでわれわれは主としてガラス基板の上に蒸着したアモルファスGeSe<sub>2</sub>薄膜の室温下での光誘起結晶化について研究を行ってきた[7,22-25]。まずこれまでの研究からわかったことを以下でまとめる。

ガラス基板の上に蒸着したアモルファスGeSe<sub>2</sub>薄膜にArイオンレーザーの波長5145 Åの光をレンズで点(直径約50 μm)に集光して照射すると結晶化が起こる。同じ光で励起されるラマン散乱光のスペクトルを一定時間間隔でとる(時間分解ラマンスペクトル測定)。この測定により、図3、4のように光照射部分の試料の状態の時々刻々の変化がラマンスペクトルの変化として現れる。

光誘起による結晶化には図3、4のように2つのタイプがある。それぞれの終状態のラマンスペクトルを図5 a、bに示す。図5 aのタイプAの終状態スペクトルには210 cm<sup>-1</sup>付近に大きなピークがある。一方図2 aの結晶

GeSe<sub>2</sub>のラマンスペクトルにも同じく210 cm<sup>-1</sup>付近に大きなピークがあり、これらと比較してタイプAの終状態は結晶

GeSe<sub>2</sub>であると考えられる。図5 bのタイプBの終状態スペクトルには210 cm<sup>-1</sup>と200 cm<sup>-1</sup>付近に2本の大きなピークがある。これらのうち210 cm<sup>-1</sup>のピークはやは

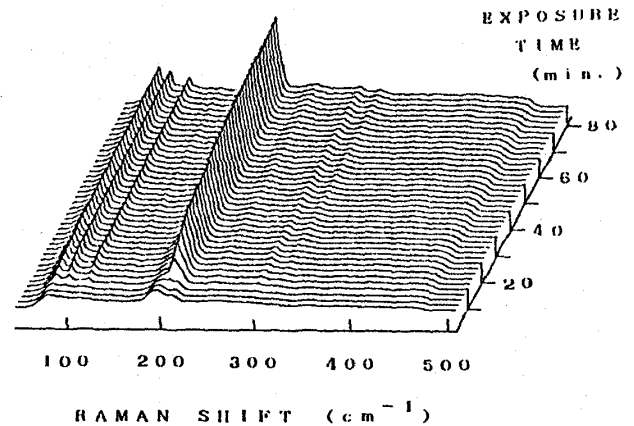


図3 光誘起結晶化の時間分解ラマンスペクトル Type A

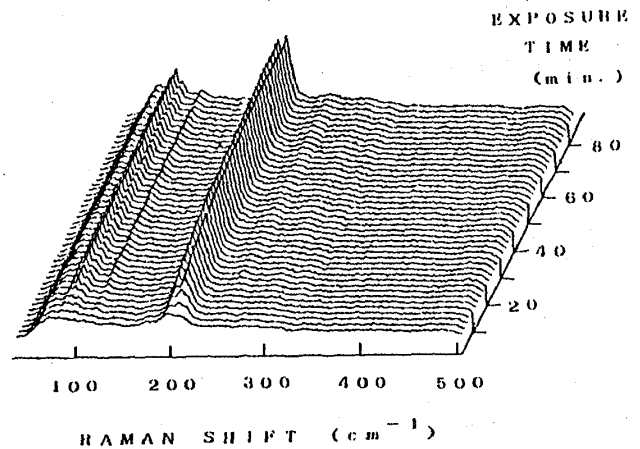


図4 光誘起結晶化の時間分解ラマンスペクトル Type B

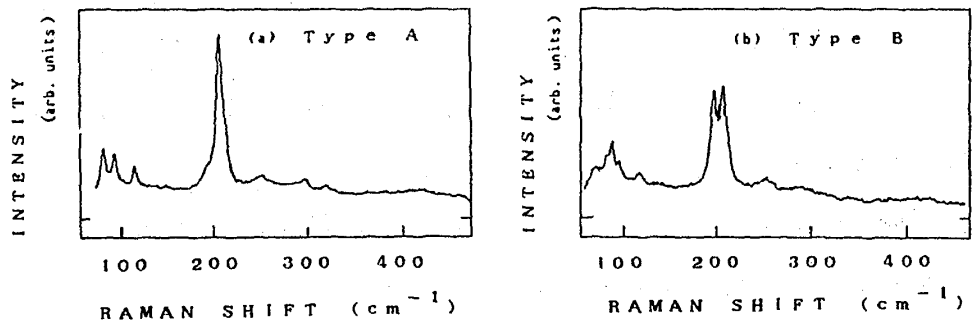


図5 光誘起結晶化の終状態ラマンスペクトル (a) Type A (b) Type B

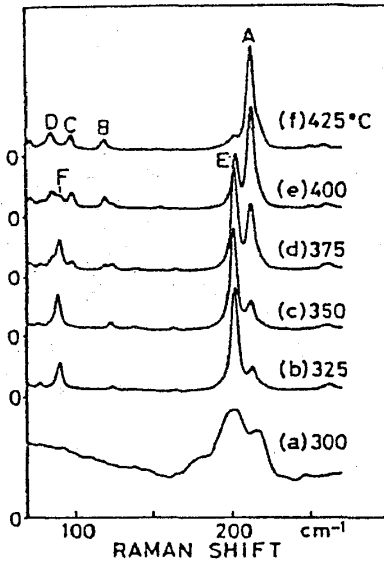


図6 熱アニールした $\alpha$ -GeSe<sub>2</sub>のラマンスペクトル[25]

$\alpha$ -GeSe<sub>2</sub>を图中に示された温度で18時間アニールしたもの。A~Fの記号は図7と共通。(a)のスペクトルはアニール前と比較してあまり変化していない。

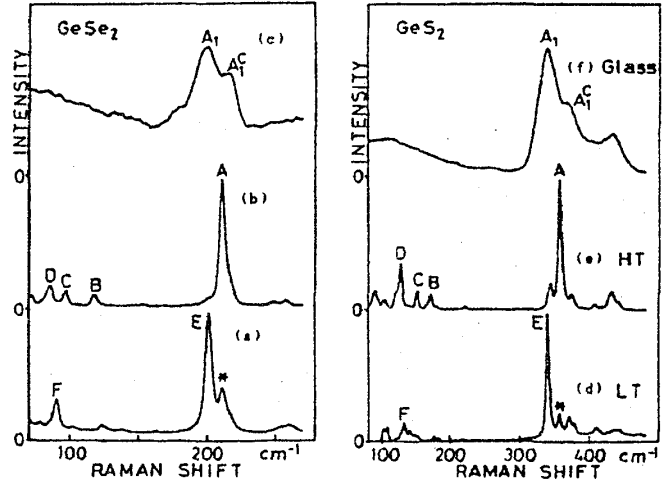


図7 GeSe<sub>2</sub>とGeS<sub>2</sub>のラマンスペクトル[25]

左側はガラス状態のGeSe<sub>2</sub>を(a)375℃、(b)425℃、(c)325℃の各温度で熱アニールしたもののラマンスペクトル。右側はGeS<sub>2</sub>の(d)低温相(3D結晶)、(e)高温相(2D結晶)、(f)ガラスの各状態のラマンスペクトル。(b)のスペクトルは結晶GeSe<sub>2</sub>(2D構造)のそれと同じである。(a)のスペクトルはタイプBの結晶化の終状態に含まれているものと同じである。(c)はアニール前と比較して殆ど変化していない。双方のA<sub>1</sub>、A<sub>1</sub><sup>C</sup>、A~Fのピーク的位置、大小関係がよく似ていることが示されている。\*は何れも試料中に残留した2D構造と考えられる。

り結晶GeSe<sub>2</sub>によるものであると考えられる。残りの200cm<sup>-1</sup>付近のピークには、これが現れるとき必ず消長を共にするピークが90cm<sup>-1</sup>付近にある。これらの起源を解明するためにアモルファスGeSe<sub>2</sub>薄膜の熱アニールによる結晶化の様子を調べた(図6)。通常の2D結晶ができる温度(425℃ 図6f)よりも低い温度でアニールすることによって、タイプBの結晶化の終状態スペクトルとよく似たスペクトルを示す構造の結晶ができていることがわかる。

GeSe<sub>2</sub>とよく似た物質のGeS<sub>2</sub>には高温相(2D)[26]と低温相(3D)[27]の2種類の結晶形が知られている(それぞれ $\alpha$ -GeS<sub>2</sub>、 $\beta$ -GeS<sub>2</sub>という)。図7d、eにそれらのラマンスペクトルを示す。GeSe<sub>2</sub>の結晶はGeS<sub>2</sub>の高温相と同じ構造(以下2Dと記す)をとる

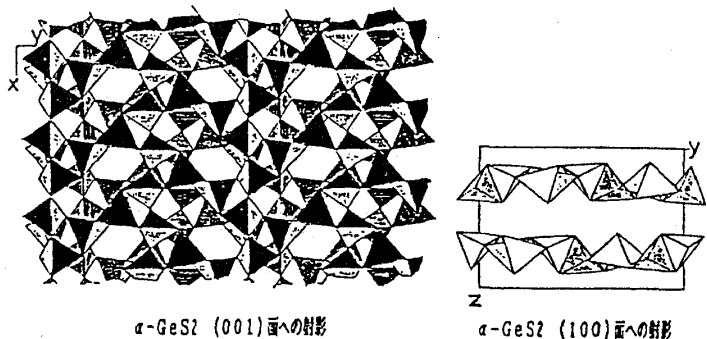


図8 GeS<sub>2</sub>の2D結晶(高温相)の構造図[26]

1つのGeS<sub>4</sub>四面体を1つのブロックで表してある。

(図1 a、8)。通常の結晶 $\text{GeSe}_2$ のラマンスペクトルと $\text{GeS}_2$ の高温相のそれとを比較するとそれぞれのピーク的位置関係、大小関係が非常によく似ている(図7 b、e)。次に熱アニールによって作られた $\text{GeSe}_2$ のもう一つの結晶のラマンスペクトルと、 $\text{GeS}_2$ の低温相の示すスペクトルとを比較するとやはりそれぞれのピーク的位置関係、大小関係がよく似ている(図7 a、d)。以上のことから図7 aに見られるスペクトルは $\text{GeS}_2$ の低温相とよく似た結晶構造を持つ $\text{GeSe}_2$ のもう一つの結晶形によるものと考えられる。すなわちタイプBの結晶化では通常の2D結晶に加えて $\text{GeS}_2$ の3D構造(図9)と類似した構造の結晶(以下3Dと記す)ができていていると考えられる。

次に光誘起結晶化の結晶の時間的な成長の様子に注目する。図10は時間分解ラマンスペクトル測定を行ったときの結晶のピーク位置での散乱強度を縦軸に、光の照射時間を横軸にとってプロットしたものである。この散乱強度 $I$ と時間 $t$ の関係は経験的に、

$$I = I_m (1 - \exp(-(t - t_1)^n)) + I_b \quad (t > t_1)$$

$$I_b \quad (t \leq t_1)$$

で表される曲線によく合う。 $I_m$ は光誘起結晶の成長が飽和したときの結晶からの散乱強度、 $I_b$ はバックグラウンドとしてあるアモルファスからの散乱強度である。ここで注目したいのは、結晶化が始まるまでの潜伏期間 $t_1$ の存在である。試料に照射したレーザー光のパワーと $t_1$ の関係を図11に示す。このように光結晶化を起こすための励起光の強度を下げて行くと、ある閾値に達したところで $t_1$ が急激に発散し、それ以下の強度の光では結晶化が起こらない。

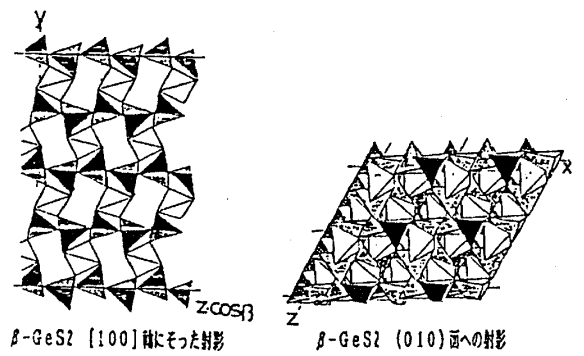


図9  $\text{GeS}_2$ の3D結晶(低温相)の構造図[27]

1つの $\text{GeS}_4$ 四面体を1つのブロックで表してある。

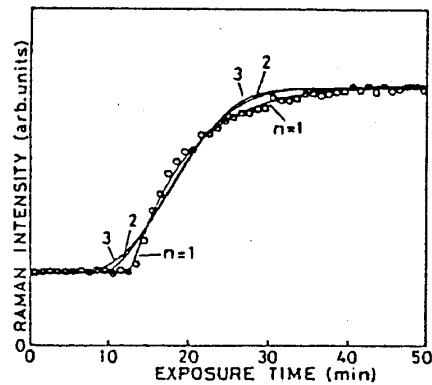


図10 結晶ピーク強度の時間変化[25]

光誘起結晶化の時間分解ラマンスペクトルの結晶ピークの高さを時間に対してプロットしたもの。白丸が実験値。実線は、  
 $I = I_m (1 - \exp(-(t - t_1)^n)) + I_b$   
 for  $t > t_1$   
 $= I_b$  for  $t \leq t_1$   
 で $n = 1, 2, 3$ について最小二乗法でフィッティングしたものの、 $n = 1$ のとき良好な結果が得られた。

光誘起結晶化は試料に照射されるレーザースポット直下の微少な領域で起こる。このときの入射光エネルギー密度は、例えばスポットの直径を50 μmとして15 mWのビームで約800 W/cm<sup>2</sup>にもなり、試料は局所的に加熱される。すなわち実際に結晶化が起

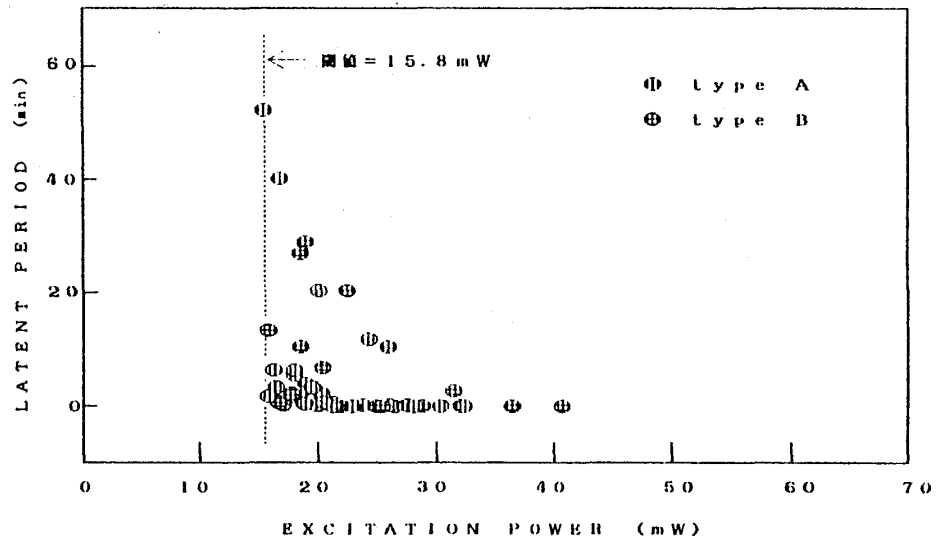


図1 室温での光誘起結晶化 励起光強度 - 潜伏期間  $t_L$

こっている領域は周囲よりも温度が上がっている可能性がある。このような局所的な温度を知るために、光誘起結晶(2D)のラマンピーク位置に着目する。図12は結晶GeSe<sub>2</sub>の211 cm<sup>-1</sup>付近のラマンピーク(A<sub>g</sub>)位置と試料の置かれている温度との関係である。このようにA<sub>g</sub>ピーク位置は約-0.01 cm<sup>-1</sup>/°Cの温度係数で変化する。この関係を光誘起結晶にも当てはめて、そのA<sub>g</sub>ピーク位置と室温中で測った結晶のA<sub>g</sub>ピーク位置とのずれからレーザースポット直下の温度が室温からどれくらい上昇しているかを推定する。その結果光誘起結晶化は160°C~430°Cで起こっていると考えられ

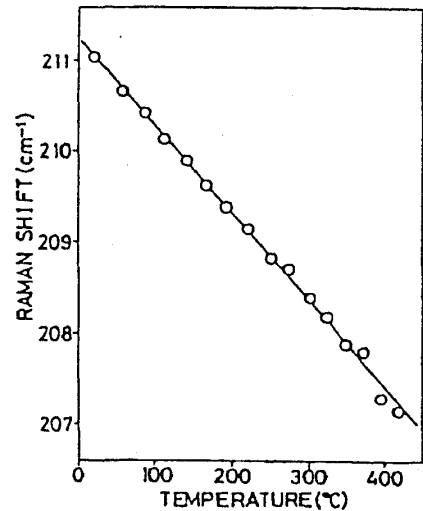


図12 結晶A<sub>g</sub>ピーク位置の温度依存性[25]

る。この推定温度の下限はGeSe<sub>2</sub>の結晶化温度(533°C) [14]、ガラス転移温度(~392°C) [14]あるいは熱アニールによって結晶化の起こる最低温度(~300°C) (図6 a、6 b)よりも低い。しかしいずれにしても光誘起結晶化の起こっている温度は室温よりも100°C以上も上昇しているわけで、温度上昇の効果は無視できないと考えられる。従って光誘起結晶化における光の役割(電子系の励起)と光照射による温度上昇(熱)の役割を明確にする必要がある。

本研究ではアモルファスGeSe<sub>2</sub>薄膜の光誘起結晶化について、特に結晶化に必要な光の強度と試料の置かれている温度との関係に着目して研究を行った。試料のおかれてい

る温度を変化させることにより、例えば高温ではこの現象における熱の効果が強調され、逆に低温ではそれが抑制されると期待される。そこで室温、高温（210°C）、低温（90K）の雰囲気中で、時間分解ラマン散乱スペクトル測定により結晶化過程を観測した。その結果§4で議論するように本研究から光誘起結晶化における熱の効果の重要性が明らかになった。しかし光による電子励起の効果もこの現象においては不可欠であり、これら2つの効果はお互いに相手によって完全に置き換えることはできないと考えられる。

### 第3章 実験

#### §3-1 実験の概要

ガラス基板上に蒸着したアモルファスGeSe<sub>2</sub> 薄膜にArイオンレーザーの波長5145 Åの光をレンズで点（直径約50 μm）に集光して照射し結晶化を起こす。同じ光で励起されるストークスラマン散乱光のスペクトルを1分おきに測定する（時間分解ラマンスペクトル測定）。この測定により、図3、4のように光照射部分の試料の状態の時々刻々の変化がラマンスペクトルの変化として現れる。試料の置かれている温度を210°C、室温（20°C）、90Kに変化させて、結晶化の様子の違いを調べた。

#### §3-2 サンプルの作製

グレード5NのGeをCP4液でエッチングしたもの及びグレード6NのSeをKOH水溶液でエッチングしたもの（エッチングは表面の不純物を取り除くため）をモル比1：2に計量し、清浄な石英ガラス管（内径10mm）に1×10<sup>-5</sup> Torr以下の真空中で封入する。これを電気炉にいれ900°C以上でときどき揺すりながら一昼夜以上反応させた後、氷水中に落して急冷し、バルクのGeSe<sub>2</sub> ガラスを得る。

実験に使用したアモルファスGeSe<sub>2</sub> 薄膜は、上で得られたバルクガラスから真空蒸着により作製する。タ

ングステン線で抵抗加熱される石英るつぼにバルクGeSe<sub>2</sub> ガラス（数mm角×厚さ0.5mm前後）を数片入れ、2×10<sup>-6</sup> Torr以下の真空中

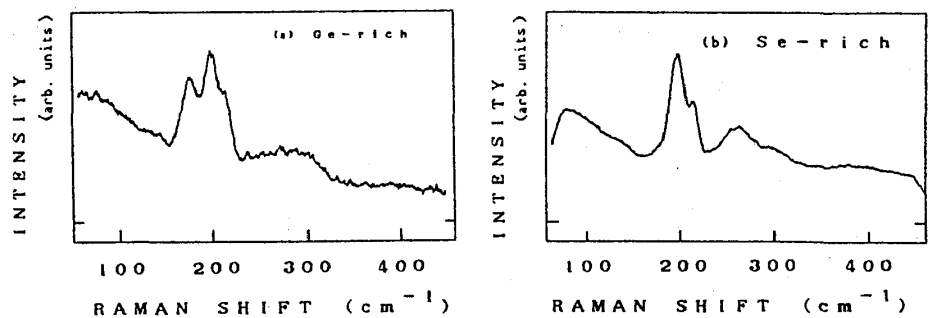


図13 Ge-rich (a) 及びSe-rich (b) a-GeSe<sub>2</sub> のラマンスペクトル



で室温のガラス基板（コーニング7059）上に蒸着する。このときの蒸着速度によって、蒸着膜の組成が変わる。蒸着ソースの質、蒸着温度、るつぼ中のソースの量などのいろいろな要因があるので一概にはいえないが、速く蒸着するとSe-rich、遅く蒸着するとGe-richの膜ができる傾向がある（図13 a、b）。蒸着膜の厚み及び蒸着速度は図14のレーザー干渉計で蒸着中に実時間でモニターできる。これは試料面に垂直に入射するレーザー光の透過率を測定するものである。試料に入射したレーザー光は蒸着膜の裏表2つの境界面で多重反射を受け干渉を起こす。その結果蒸着膜の厚さの関数として透過率が変化する。

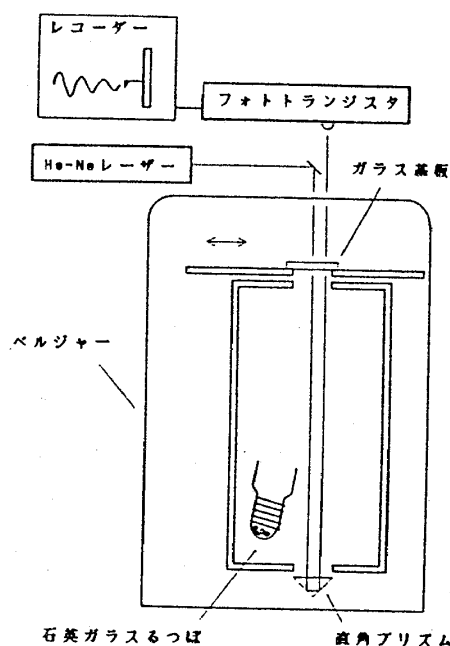


図14 蒸着装置略図

レーザーの波長を $\lambda$ （6328 Å）、薄膜の屈折率を $n$ （ $\sim 2.7$ ）、膜厚を $d$ とすると  

$$2d = N\lambda/n$$
 のときに透過光

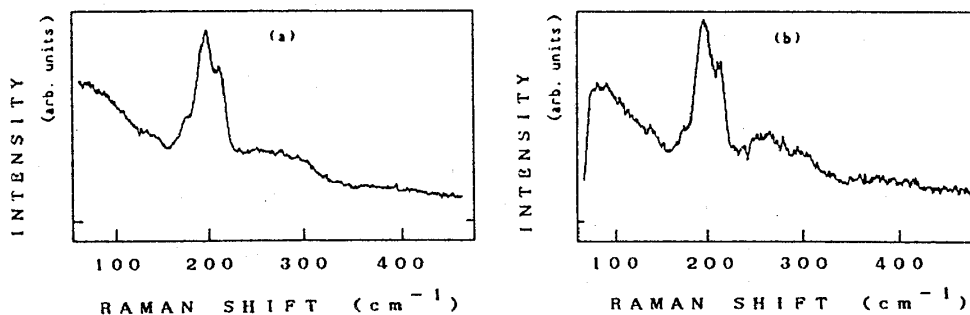


図15 実験に使用したa-GeSe<sub>2</sub> 薄膜のラマンスペクトル (a) 実験1、2 (b) 実験3～6

強度が最大になる。但し $N$ は任意の整数である。従って透過光強度を連続的に観測していればその時点での膜厚がわかる。実験には $N=5$ すなわち厚さ約6000 Åのものを用いた。210°Cと室温とでの測定（実験1、2）に用いた試料の蒸着速度は34 Å/sec、90Kと室温とでの測定（実験3～6）に用いたものは8 Å/secであった。それぞれのラマンスペクトルを図15 a、bに示す。250 cm<sup>-1</sup> 付近の盛り上がり方よりbの方が僅かにSe-rich気味であると思われる。

### §3-3 室温での測定

波長5145 ÅのArイオンレーザー（NEC GLG3302/GLS3300）の光を焦点距離 $f=10$  cmの凸レンズで試料上に集光する。入射角は約45°である。この実験では入射ビームが試料上で完全に絞り込まれていることが非常に重要である。そうでなければ試料に入射す

る光のエネルギー密度は大幅に下がってしまい結晶化が困難になるし、また励起光強度に関する議論も無意味なものになる。試料上のフォーカス調整は試料の裏側に拡大鏡を置きそれを覗きながら試料上でのレーザーのスポットが最小になるようにして行った。レーザーのビーム強度は光路中に鏡を差入れてパワーメーターに光を導いて測る。試料後方 $0^\circ$ 方向に散乱された光は写真機用のレンズ( $f = 50\text{mm}$ )で集光されて分光器(日本分光 TRS-505 トリプルグレーティング型

グレーティング:  $1800\text{本/mm}$  グレーティング間距離  $1\text{m}$  入口スリット =  $100\mu$  主スリット =  $100\mu$ )に導かれる。

検出器はイメージインテンシファイア付きの1024チャンネルフォトダイオードアレイ(Tracor Northern DARSS TN-6122)で、これによって本測定の場合 $0 \sim 500\text{cm}^{-1}$ 程度の範囲のラマンスペクトルが一度にとれる。検出器の出力は専用のデータプロセッシングユニ

ット(関商事 SK-296)を通して計算機(NEC PC9801E)に取り込まれ処理される。図16に光学系の概略図、図17に装置のブロックダイアグラムを示す。

上記のシステムで、いろいろな強度のレーザー光を試料に照射し、光を照射し始めてから数十分後までのストークスラマンスペクトルを1分間隔で測定する。レーザーの偏光は鉛直方向であるがスペクトルは特に偏光に注意を払わずにとっている。

### § 3-4 高温での測定

高温での測定用にガラス板上にニクロム線を張り付けたサンプルホルダー(図18)を作製し、光学系については室温での測定と同様の方法で測定した。試料の温度は試料表面

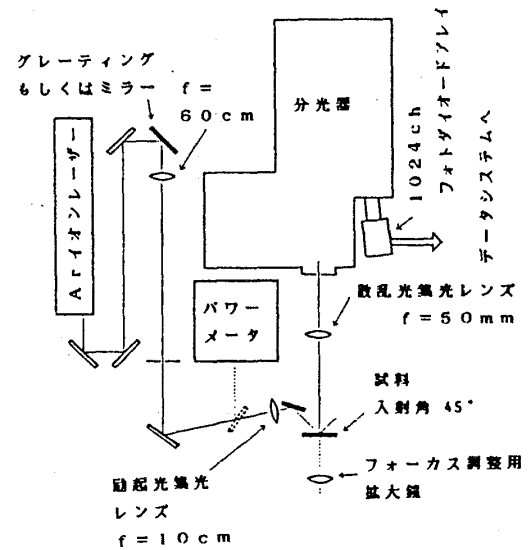


図16 室温及び210°Cでのラマンスペクトル測定のための光学系

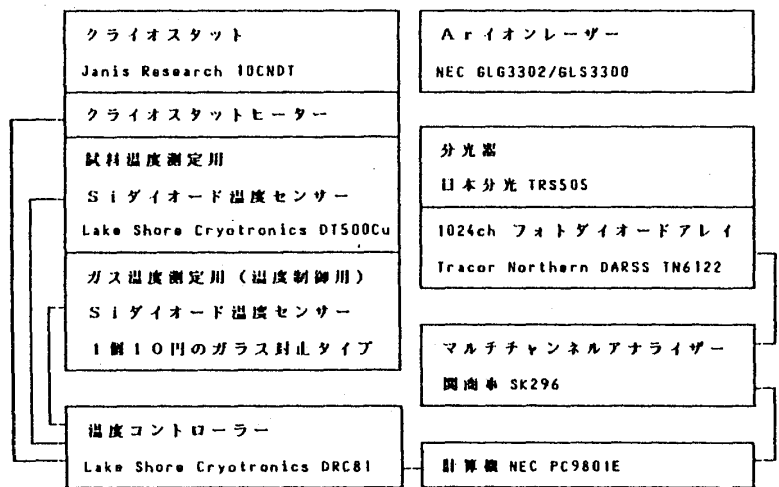


図17 装置のブロック図

に板ばねで接触させたクロメル-アルメル熱電対をセンサーとしたコントローラーによって一定に保たれた。試料と熱電対の熱接触が悪いので実際の試料の温度と熱電対の示す温度とにはずれがある。しかし § 4-4 で述べるように結晶 GeSe<sub>2</sub> の A<sub>g</sub> ピーク位置から試料の温度は約 210 °C と推定できた。

### § 3-5 液体窒素温度での測定

低温での測定の際は光学系の配置がクライオスタットの窓の制約のために先の場合と異なっている。励起レーザー光の入射角は約 22.5 ° で後方約 67.5 ° に散乱された光が分光器に導かれる (図 19)。レンズの焦点距離やその他の条件は室温での測定と同様である。クライオスタットは試料室とは別に冷媒溜のついているタイプで冷媒 (本実験の場合は液体窒素) の蒸発ガスによって試料室内を冷却する (図 20)。試料の温度コントロールは、試料の近くに浮かして取り付けられたガラス封止の小型のシリコンダイオード (熱容量が小さいもの) をセンサーとして温度コントローラー (Lake Shore Cryotronics DRC-81) により試料直下に取り付けられたペーパライザーのヒーターを制御して行う。これとは別にサンプルホルダー本体にもシリコンダイオ-

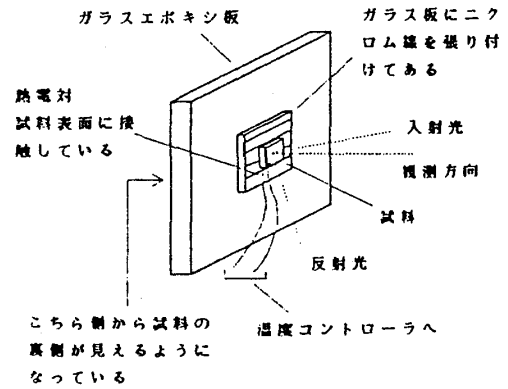


図 18 高温での測定用のサンプルホルダー

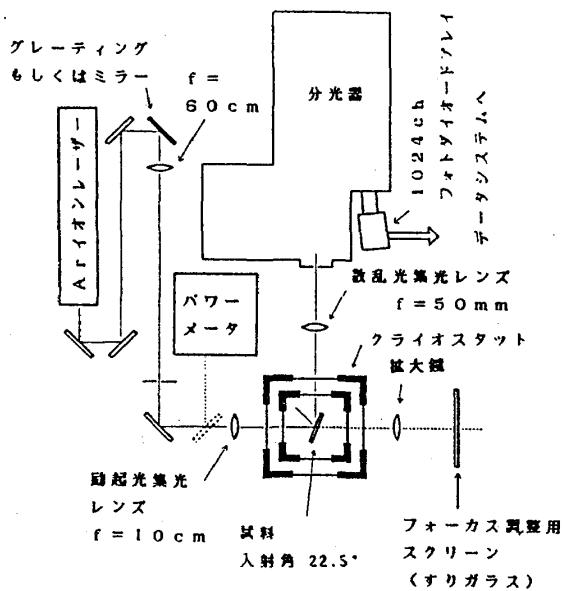


図 19 低温でのラマンスペクトル測定の光学系

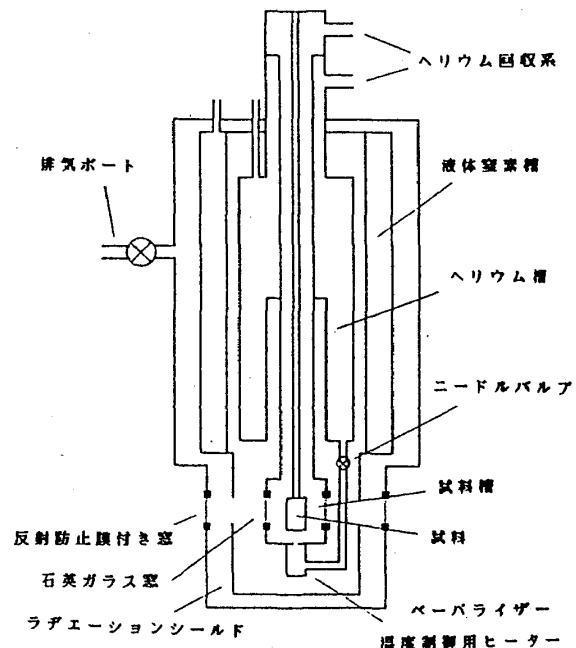


図 20 クライオスタット略図

ド温度センサーが取り付けられており、ガスの温度と試料の温度とが平衡したのを確認してから測定を行う（図21）。試料の温度は90 Kになるようにした。

試料上の励起光のフォーカス調整は試料を透過してきた光の軸上に置かれた拡大鏡とすりガラスのスクリーンを使用して次のように行った。まず励起光のフォーカスをずらして試料上でのレーザーのスポットを大きくしておく。この状態で拡大鏡のフォーカスを動かしていくと、レーザーで照射されている試料の表面の像（試料表面の小さな傷など）がスクリーン上に現れる点がある。この

試料表面の像が最も鮮明に見えるように拡大鏡のフォーカスを調整する。試料面は拡大鏡に対して平行になっていないので、スクリーン上の試料表面の像の中でも、照らしているレーザー光のスポットの中心付近にピントが合うように注意する。次に集光用のレンズを前後させると試料上でのスポットの大きさが変化し、それに伴ってスクリーンに投影されているレーザー光の像の大きさも変化する。このレーザー光の像が最小になるように集光用のレンズ位置を調整すれば、試料上のフォーカスが合ったことになる（図19）。

この節の前の方で述べたように、クライオスタットを使用した測定データと§3-3、3-4の測定データとは励起レーザー光の入射角が違っている。またクライオスタット内で測定する際、励起レーザー光のパワーはどうしてもクライオスタット外で測らざるを得ないのでクライオスタットの窓による入射光の減衰がどれくらいあるか知っておく必要がある。このためにクライオスタット中に試料をいれ90 Kでの測定と同じ配置のまま室温だけを室温にして測定を行った。さらにクライオスタット外で入射角22.5°、室温の条件（先の測定とはクライオスタットの窓の有無だけが違う）でも測定を行い、これらを§3-3で述べた室温での測定データと比較した。こうして窓の有無や入射角の違いによる効果を見積ることができた。

### §3-6 光検出器の感度補正

光検出器の各チャンネル間の感度の違いを次のような方法で補正した。まず定電圧駆動

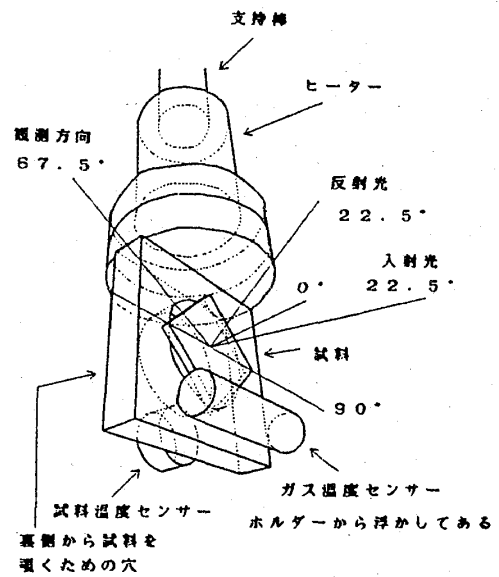


図21 低温での測定用のサンプルホルダー

されたハロゲンランプのスペクトルをラマン測定と同じ検出系で測定する。これとは別にそのときのランプのフィラメントの温度をOptical Pyrometer (CHINO IR-U) で測定し、その温度の黒体輻射スペクトルを計算する。測定によるとハロゲンランプの温度は2400~2500℃であった。パイロメーターによる温度測定は測定者の感覚に依存しあまり正確ではない(100~200℃くらいの幅がある)。しかしこの程度の温度変化では5000 Å付近でのスペクトル形状は殆ど変化しないことが計算によりわかった。従ってパイロメーターによる測定でも十分であると考えられる。ハロゲンランプのスペクトル形状はこの計算によるスペクトルとほぼ一致しているとみなしてよい。計算したスペクトルを測定したハロゲンランプのスペクトルで割り、それを使いやすい大きさになるように定数倍したものが補正係数である。この補正係数を各測定スペクトルにかけてやれば光検出器の各チャンネル間の相対的な感度差は補正できる。

## 第4章 結果と考察

### § 4-1 各温度領域での光誘起結晶化の励起光強度の閾値

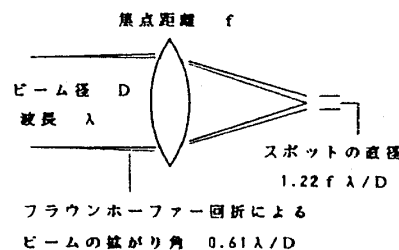
第2章で述べたように光誘起結晶化を起こすためにはある閾値以上の強い光を照射しなければならない。本実験の結果得られた各条件での結晶化の励起光強度の閾値を表1に示す。表中実験1と2は同じ試料、実験3から6は別の一つの試料で測定した。また実験2については以前に我々の研究室で測定したデータを含めた[24]。

実験2と3は測定条件はほぼ同じで試料が違うデータであるが励起光強度の閾値が少し違う。このずれが単なる測定誤差なのかあるいは試料の違いに依るものかは今の段階では何もいえない。このあたりの話は今後の研究課題である。

実験3と4のデータは入射角以外の条件を同じにしたものである。レーザービームが励起光集光レンズの焦点付近で直径がほぼ一定になるとすればそのパワー密度は入射角の余弦に比例する(図22)。従って、

$$\frac{22.5^\circ \text{ 入射の励起光強度の閾値}}{45^\circ \text{ 入射の励起光強度の閾値}} = \frac{\cos 45^\circ}{\cos 22.5^\circ} = 0.77$$

となるであろう。閾値の測定結果の比は0.70であり、入射角の余弦の比は0.77と



波長  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ 、レンズの焦点距離  $f = 10 \text{ cm}$ 、ビームの直径  $D = 5 \text{ mm}$  とすれば、スポットの直径は約  $10 \mu \text{ m}$  となる。

図22 スポットの大きさ

なってほしい近い。

表中のクライオスタットの項目において「外」となっているのがクライオスタットを使わずに測定したもの、「内」となっているものがクライオスタット中に試料を置いて測定したものという意味である。クライオスタット中で測定するとクライオスタットの窓（反射防止膜付きガラス及び石英ガラス各々1枚）の反射や吸収の分だけ余分のパワーがいるわけである。実験4と5のデータからこの損失を見積ると、おおよそ9%となる。

表1 光誘起結晶化の励起光強度の閾値

実験	温度	入射角	クライオスタット	励起光閾値	換算閾値
1	210°C	45°	外	6.0 mW	6.0 mW
2	20°C	45°	外	15.8 mW	15.8 mW
3	20°C	45°	外	13.8 mW	13.8 mW
4	20°C	22.5°	外	8.8 mW	13.8 mW
5	20°C	22.5°	内	9.7 mW	13.8 mW
6	90 K	22.5°	内	24.3 mW	34.6 mW

上記の入射角の違い及び窓の有無の2点の効果を考慮して全ての実験を45°入射、窓なしで行ったとしたときの励起光の換算強度を求めることができる。すなわち22.5°入射のデータにはそのパワーに13.8/8.8という係数を、クライオスタット中のデータには13.8/9.7という係数をかけてやればよい。表中に換算励起光強度閾値を示す。以下何も断わらずに励起光強度について述べるときはこの換算強度を意味することにする。

換算閾値で比較すると試料の置かれている温度が下がると励起光強度閾値が増して行くのがわかる。

#### §4-2 レーザースポット直下の結晶の温度

第2章で述べたように光誘起結晶の $A_g$ ピーク位置を正確に測定することによりレーザースポット直下の結晶の温度を推定することができる。結晶のピーク位置の温度係数はお

よそ  $-0.01 \text{ cm}^{-1} / ^\circ\text{C}$  であるので測定の精度を  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  程度またはそれ以下にしなければならない。分光器を念入に較正したとしても室温の変動やその他諸々の原因でこの程度のずれは容易に起こる可能性がある。そこで光誘起結晶の  $A_g$  ピーク位置の絶対値を直接測定することは諦めて次のような2つの方法で室温でのバルク結晶の  $A_g$  ピーク位置とのずれを測定した。① 各測定に先だって室温で結晶 GeSe<sub>2</sub> のラマンスペクトルを温度が上昇してしまわないような弱い光でとっておく。この  $A_g$  ピーク位置と各測定のそれとを比較する。この差が先の (温度係数)  $\times$  (レーザースポット直下の結晶の温度と室温の差) になるわけである (図23a)。② 先の室温の結晶 GeSe<sub>2</sub> のピークを基準にする代わりにレーザーのラインを基準にする。図17、19のレーザーの光路中に入っているグレーティングを平面鏡にすると、

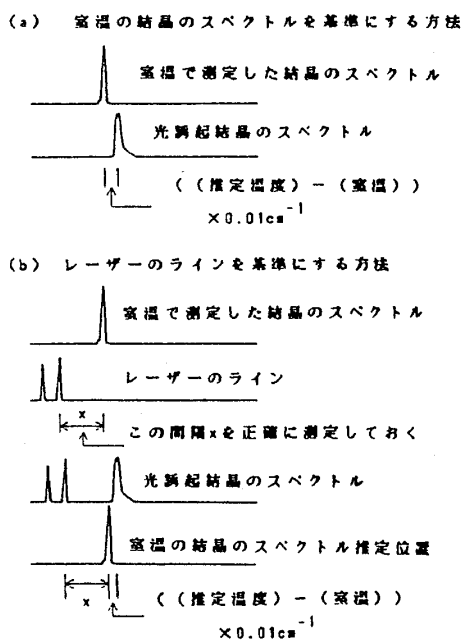


図23 温度推定の方法

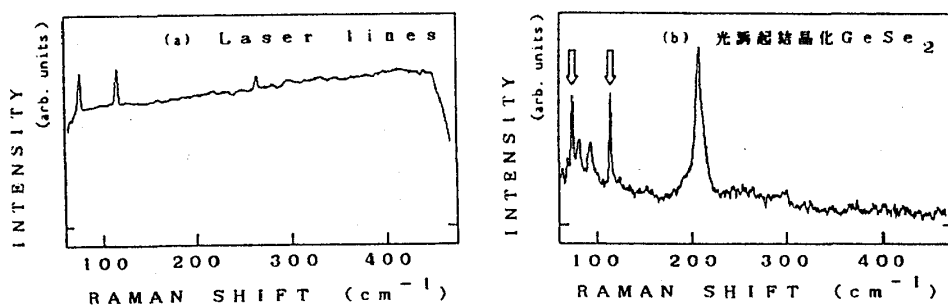


図24 (a) レーザーのスペクトル (b) 光誘起結晶化 GeSe<sub>2</sub> のスペクトル

矢印のところにレーザーのラインが見える

波長  $5145 \text{ \AA}$  から  $117 \text{ cm}^{-1}$  程低エネルギー側にあるレーザーからの弱いラインが測定したスペクトル中に混ってくる (図24 a、b)。このラインの位置と室温での結晶 GeSe<sub>2</sub> の  $A_g$  ピーク位置との関係を調べて置けば各測定時の室温のピーク位置がわかる。このピーク位置と各測定スペクトル中の実際の結晶ピーク位置とを比べると、できている結晶の温度が推定できる (図23 b)。  $117 \text{ cm}^{-1}$  のレーザーラインと約  $21^\circ\text{C}$  の結晶 GeSe<sub>2</sub> の  $A_g$  ピーク位置との差は  $94.1 \text{ cm}^{-1}$  であった。①の方法の欠点は室温でのバルク結晶のスペクトルを測定した後にクライオスタットを挿入することにより分光器が微妙にずれるおそれがあることである。一方②の方法をとればそのような心配はないがレーザーのラインと成長してきた結晶のラインとが重なってレーザーの位置を定めにくい場合がある。本研究ではクライオスタットを使わない1~3の実験では①の方法を、それ

以外の4～6の実験では②の方法を用いた。なお結晶の $A_g$ ピーク位置は励起光の偏光方向に依らない。

結晶のピーク位置は図25のように $211\text{ cm}^{-1}$ 付近のスペクトルを1次式と結晶のライン及び2～3個のGaussianで最小二乗法によりフィッティングして求めた。またレーザーのラインの位置も同様に1次式と1個のGaussianでフィッティングして求めた。これらのフィッティング結果から求めたレーザースポット直下の結晶の推定温度を照射したレーザーの

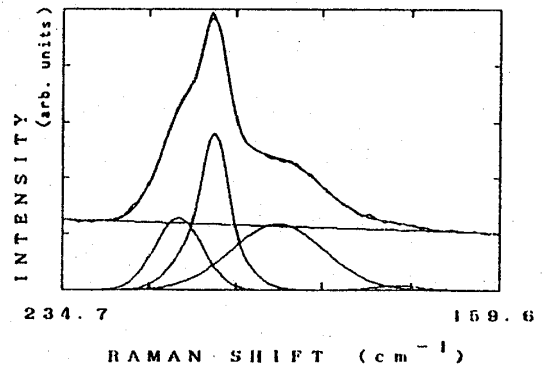


図25 フィッティングの様子

図の範囲のスペクトルを1次式、結晶のライン、2～3個のGaussianで最小二乗法によりフィッティングする。

強度に対してプロ

ットしたものが図

26である。各記

号の意味は図中に

示した通りである。

光誘起結晶の温度

は、試料温度

$210^\circ\text{C}$ のとき2

$30^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ 、

室温のとき160

$^\circ\text{C}\sim 430^\circ\text{C}$ 、

90 Kのとき $150^\circ\text{C}\sim 360^\circ\text{C}$ であった。いずれもその最低温度は熱アニールによって

結晶のできる最低温度( $\sim 300^\circ\text{C}$ )よりも低いことに注目されたい。またこの最低温度

は試料の周囲温度が下がるにつれて下がっていく。

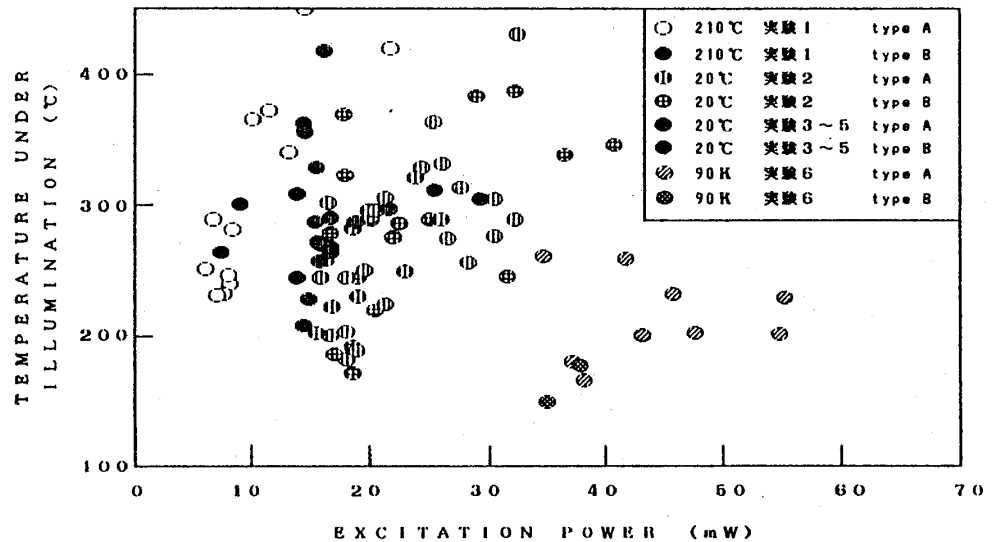


図26 励起光強度 - レーザースポット直下の推定温度

### § 4-3 結晶ピーク位置による温度推定法の検証

§ 4-2で述べた温度推定は、ラマンピークの位置については光誘起によってできる結晶とバルクの結晶とを同じように扱ってもよいという仮定に基づいている。実際には光誘起結晶はそのラマンスペクトルから明らかなようにアモルファスのマトリクス中に埋もれているわけであるし、そのサイズもあまり大きくないであろう。従って光誘起結晶におい



て観測される A<sub>g</sub> ピーク位置のシフトは、結晶のサイズが小さいことによる表面効果や結晶中に生じた応力が原因であるとも考えられる。このことをはっきりさせるために次の実験を行った。まず室温下で閾値以上の強い光を照射して光結晶化を起こす。次にできた結晶のラマンスペクトルを結晶化を起こした強度以下のいろいろな強度のレーザー光で測定しその A<sub>g</sub> ピーク位置を調べた。その結果を図 27 に示す。これからわかるように励起レーザー光の強度と推定温度の関係は 1 次式で表され、0 mW すなわちレーザーによる温度上昇がない状態にまで外挿すると室温 ± 20 °C 程度の値が得られる。このことから室温において光誘起によってできる結晶は少なくともそのラマンピーク位置についてはバルクの結晶と同様に扱ってもよいことがわかり、§ 4-2 で述べた温度推定法が正しいことが示された。

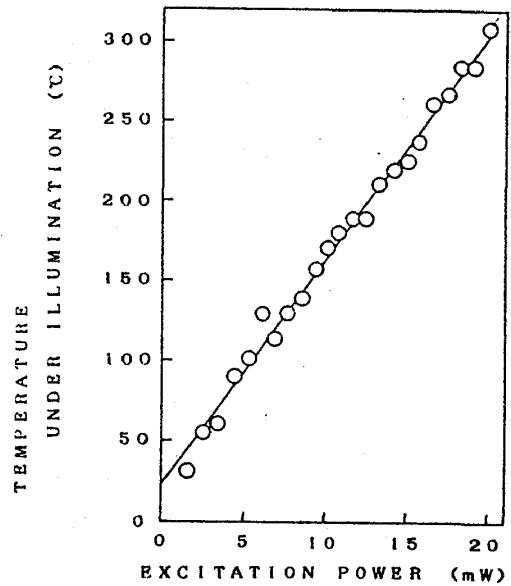


図 27 室温下の光誘起結晶の温度  
室温下で成長させた光誘起結晶をいろいろな強度の光で測定したときの推定温度。图中的実線は測定値を 1 次式でフィッティングしたもの。強度 → 0 の外挿値は室温 ± 20 °C 程度になる。

#### § 4-4 高温測定時の試料温度

§ 3-4 で述べたように、高温測定時の試料の温度を直接に測定することは難しい。これを知るために § 4-3 と同様に、高温でできた結晶の温度を励起レーザー光の強度を下げながら測定し、強度 → 0 の外挿値として約 210 °C という値を得た (図 28)。

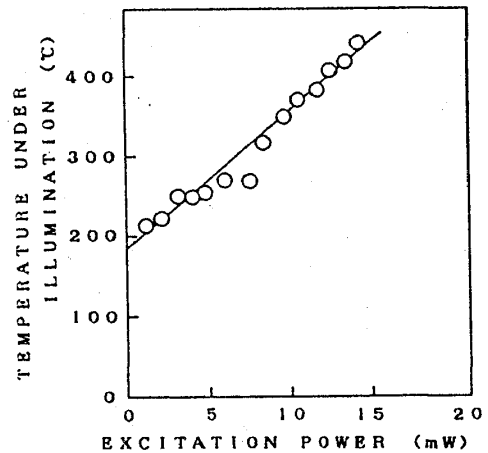


図 28 210 °C 下の光誘起結晶の温度  
高温下で成長させた光誘起結晶を温度をそのまま一定に保ちつついろいろな強度の光で測定して結晶の推定温度を求めたもの。图中的実線は測定値を 1 次式でフィッティングしたもの。強度 → 0 の外挿値として 210 °C ± 30 °C 程度の値が得られた。

図 29 に 210 °C で成長させた光誘起結晶を室温に戻して測定したラマンスペクトルを示す。室温での光誘起結晶 (図 5 a、b) にはないバンドが 216 cm<sup>-1</sup> 付近にあることがわかる。このバンドは熱アニールによって作られた結晶中にも見られることがある [7]。この起源についてはここでは触れない。この 216 cm<sup>-1</sup> のバンドが A<sub>g</sub> ピークのすぐ近くに存在することによって温度推定が誤ったものになる可能性がある。そうでないことを確かめるために、室温下での光誘起結晶 (これには 216 cm<sup>-1</sup> のバンドは存在しない) を用いそれを高温測定時と同じ条件に加熱して測定し推定温度がどうなるかを

調べた。すなわちまず室温で光誘起結晶化を起しその $A_g$  ピーク位置の励起光強度依存性を測定し、励起光 $\rightarrow 0$ のときの推定温度約 $210^\circ\text{C}$ を得た(図30の□)。このことからこの結晶がバルク結晶と同じに扱えることが確認される。その後試料の温度をあげ高温の閾値以下の励起光で同じ部分の $A_g$  ピーク位置の励起光強度依存性を測定した。閾値以下の励起光で測定するのはこの測定中に新たな結晶化が進行して室温下での光誘起結晶が変化してしまうことを避けるためである。測定の結果試料の温度はやはり約 $210^\circ\text{C}$ と推定された(図30の△)。更にもう一度試料の温度を室温に戻し同じ条件で測定をした。その結果 $210^\circ\text{C}$ に加熱し再び室温に戻したことによる $A_g$  ピーク位置の変化は認められなかった(図30の○)。すなわちまとめると室温下での光誘起結晶と高温下でのその推定温度は全く同様に計算してよいことが確認できた。なお推定温度の精度は $\pm 30^\circ\text{C}$ 程度であると思われる。

#### § 4-5 結晶化の潜伏期間

$210^\circ\text{C}$ 、室温、 $90\text{K}$ のそれぞれの測定において光誘起結晶の結晶ピーク強度の時間変化について第2章の式でフィッティングしパラメーター $t_1$ 、 $k$ を求めた。

図31に各測定の励起光強度と潜伏期間 $t_1$ の関係を示す。試料のおかれている温度に対応して励起光強度の閾値があり、その近くでも $t_1$ が急激に大きくなっているのがわかる。このように励起光強度と $t_1$ に比較的ばらつきの少ない関係があることは励起光の試料上への集光状態が安定していることを示していると考えられる。

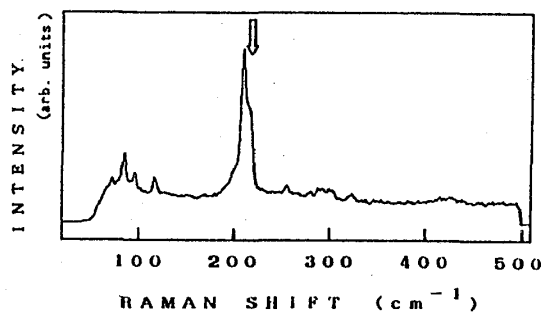


図29  $210^\circ\text{C}$ で結晶化の終状態スペクトル

高温下で成長させた光誘起結晶を室温に戻して測定した。矢印( $216\text{cm}^{-1}$ )のところに新しいバンドが見える。

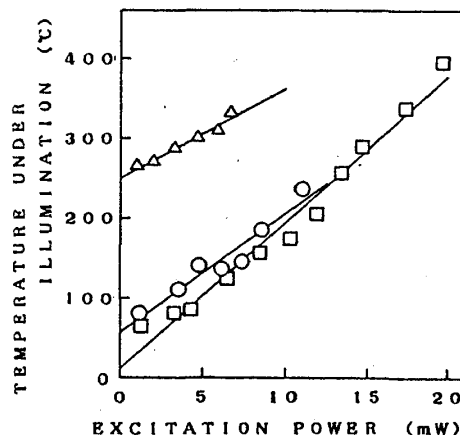


図30 室温 $\rightarrow 210^\circ\text{C}$ で室温での光誘起結晶の温度

高温測定データについて $216\text{cm}^{-1}$ バンドの存在が温度推定に及ぼす影響について知るために、室温で成長させた光誘起結晶について次の連続する3つの測定を行った。□:まずこの結晶を室温でいろいろな強度の光で測定し強度 $\rightarrow 0$ の推定温度の外挿値として室温 $\pm 20^\circ\text{C}$ を得た。△:次に同じ結晶を高温測定と同じ条件で測定し強度 $\rightarrow 0$ の外挿値 $210^\circ\text{C}$ で $\pm 30^\circ\text{C}$ を得た。○:最後にもう一度同じ結晶を再び室温に戻して測定し強度 $\rightarrow 0$ の外挿値室温 $\pm 20^\circ\text{C}$ を得た。これらの結果から新しいバンドの温度推定に及ぼす影響は無視し得ることがわかった。

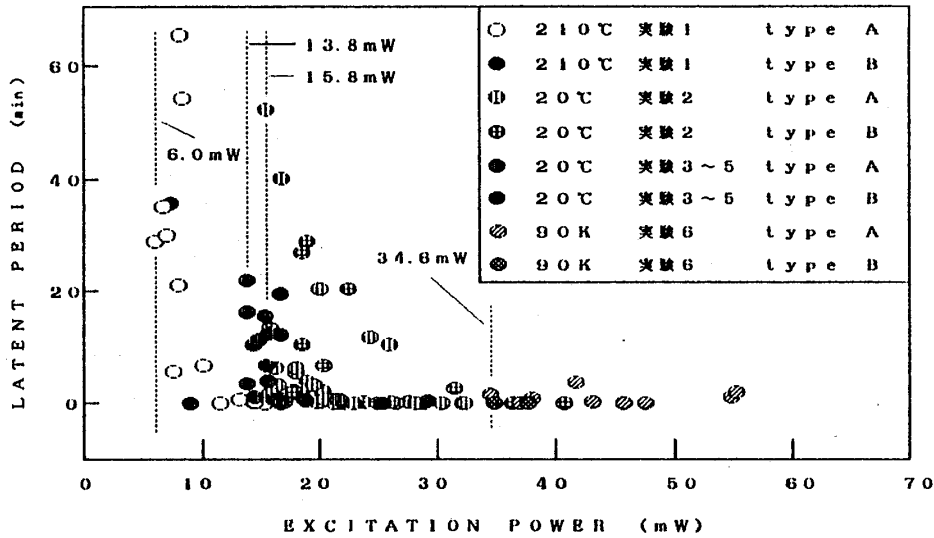


図31 励起光強度 - 潜伏期間  $t_l$

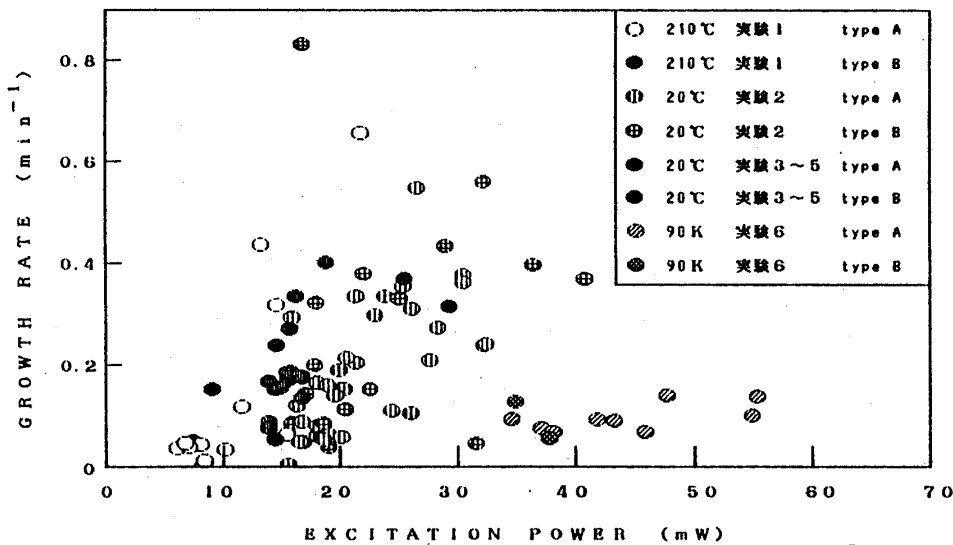


図32 励起光強度 - 結晶成長速度  $k$

図32には励起光強度と成長速度  $k$  の関係を示す。正の相関が認められるが、はっきりとしたことはわからない。

#### §4-6 励起光強度 対 結晶温度プロット

図33は図26の励起光強度と結晶温度のプロットのスケールを変えたものである。これによると210°C、室温、90Kの各試料温度に対応する励起光強度の閾値付近に推定結晶温度の下限がある。試料温度が一定であれば励起光強度に対して推定温度は正の相関

がある。

推定温度の下限に注目しよう。各試料温度での推定温度の下限を結ぶと図の実線のようになる。もし210°C、室温、90K以外の周囲温度で実験を行ったとすると、それぞれの光誘起結晶の推定温度と励起光強度をプロットした点はこの実線よりも上側になると予想される。反対にこの線よりも下になるようなレーザースポット直下の温度と励起光強度の組合せでは結晶化が起こらないだろう。つまりこの線より上側が結晶化の起こる領域、下側が起こらない領域を表している。ある強度の励起光で結晶化を起こしたいときは試料を何等かの方法で加熱しレーザースポット直下の温度をこの線より高くしてやればよい。逆に試料の温度を励起光による加熱も含めてある温度

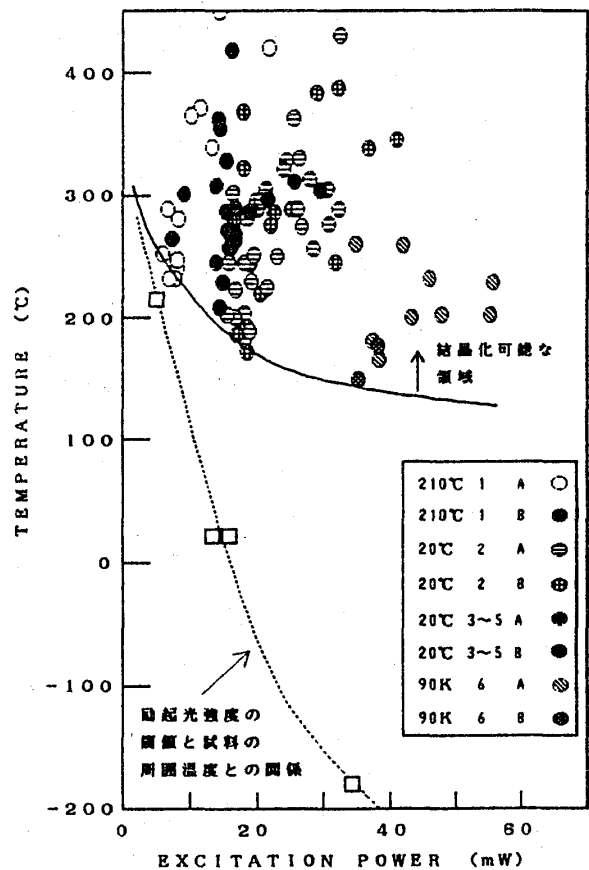


図33 励起光強度 - 推定温度

□ = 試料の周囲温度に対する励起光強度の閾値 (測定値)

に保ったとき、この線が結晶化を起こすのに必要な励起光強度の最低値を与える。この意味で図33は光誘起結晶化の相図のようなものと考えることができる。この線を励起光強度→0へ外挿するとほぼ熱アニールによって結晶化の起こる温度に対応した値を与える。同じ図に示されている下側の破線は試料の周囲温度と結晶化の励起光強度の閾値との関係を与える。実線と破線の差がレーザー照射による温度上昇分を与える。

図33をみると同じ試料温度同じ励起光強度の測定でもその推定温度には100°C以上のばらつきがある。しかしこのばらつきは試料上の励起光の集光状況のばらつきによるものであろうか。もしそうだとすると各励起光強度に対して最高の温度を与える点が一番フォーカスが合っている状態ということになる。すると閾値付近の推定結晶温度の低いデータはそれよりも高い推定温度を示すデータに比べてフォーカスがずれていることになる。結局、これまで求めてきた結晶化の励起光強度の閾値以下の光であってもフォーカスが完全であれば結晶化が起こることになる。しかし一方で閾値が元来結晶化の起こった最小の励起光強度として定義されているので、上で述べたような閾値以下の光で結晶化を起こす点は観測されていない。これは測定された閾値以下の励起光強度で結晶化を起こす点が偶

然に観測されていないだけであるとも考えられるが、それよりもむしろフォーカスの程度は § 4-5 で述べたように各測定で殆ど安定しているのだけれども光誘起結晶化という現象自体がこのような結晶温度のばらつきを本質的に含んでいると考えた方が自然である。すなわち § 4-9 で述べるようにこの温度のばらつきはもっと本質的に試料の状態を反映しているものと考えられる。

図 3 3 の結晶化領域と非結晶化領域を分ける実線に話を戻そう。光誘起による結晶化の原因としてレーザー照射による温度上昇だけを考えると、この実線は相図上で温度一定の線となるはずである。しかし実際にはこの線は励起光強度に対して負の傾きを持っている。このことは光照射の結晶化に果たす役割が単に温度を上昇させるだけのものではなく、光による試料の電子系の励起が結晶化に重要な役割を持っていることを示している。一方励起光強度を増して行くとこの線の傾きは小さくなっていく。このことは光誘起結晶化が起こるときある程度温度が上がっていることが必要で、この効果を光による電子系の励起で補うことができないことを示している。すなわち光誘起結晶化が起こるためには試料の温度がある程度上がっていること (~100°C) 及びある閾値以上の強度の光が照射されていることの2つの条件が満たされている必要があることがわかった。

#### § 4-7 光誘起結晶化のタイプ

第2章で述べたように光誘起結晶化には2D結晶だけが成長するもの(タイプA)と2Dと3Dと一緒に成長するもの(タイプB)の2つのタイプがある。表1の2の実験(室温)ではこれらの2つのタイプが約60例中でほぼ3:1(A:B)の割合で観測されたが、それらの出現頻度は励起光の強度などにはあまり関係がなく、どちらになるかは制御できない。1の実験(210°C)でも17例中3:1であった。これに対して試料の違う3から5の実験(室温)では34例中3Dのデータは1つもなかった。さらに同じ試料による90Kの測定では12例中2例3D結晶の成長がみられた。

まとめると光誘起結晶化の2つのタイプの出現頻度は確率的なもので、ある特定の励起光強度範囲でどちらかが出易いということはない。しかしこの確率は試料の作り方によって変化する。おそらくゆっくりと蒸着することによりタイプAの現れる確率が高くなるものと思われる。このことの真偽の判定は今後の課題である。

#### § 4-8 光誘起結晶化過程の考察 I 潜伏期間について

光誘起結晶化の潜伏期間の発生原因について考える。結晶が成長して行くとき、はじめ

結晶の胚種 (subnucleus) の小さな間は折角できた胚種が表面エネルギーが大きいために再びアモルファスに戻ってしまう可能性が高い。胚種が大きくなるにつれて表面の割合が減るので一旦結晶化した部分が再びアモルファスに戻ってしまう確率は低くなっていく。胚種の大きさがある臨界値を上回ると定常的に結晶が成長して行くようになる。結晶化の潜伏期間  $t_1$  は胚種がこの臨界核にまで成長するまでの時間であると考えられる。

#### § 4-9 光誘起結晶化過程の考察II クラスターの存在

試料中のクラスターを種として光誘起結晶化が進行すると考えると、結晶成長のタイプが2種類あることが説明できる。レーザーで励起されている領域中に含まれる2D、3Dクラスターの存在割合に応じて結晶成長のタイプが決まる。光誘起結晶化の前に試料を結晶化温度以下 (300°C) でアニールしておくことによってタイプBの比率が増加するという報告はこの考え方を支持する [24]。つまり、図6bに示したようにこの温度付近での熱アニールによる結晶化では2D結晶よりも3D結晶が成長する。このことは300°C付近では2Dクラスターよりも3Dクラスターの方がエネルギーが低いことを示している。従って、300°Cでの熱アニールによって試料中の2Dクラスターが3Dクラスターに変化し、その結果光誘起結晶化を起こしたときのタイプBの出現確率が増したと考えられる。

各測定での励起光強度に対する推定温度のばらつきや潜伏期間のばらつきは光の当たっている試料の領域中のクラスターの分布密度のゆらぎを考えて説明できる。つまりクラスターの分布密度がゆらいでいることにより、各測定で光誘起結晶化が起こったときの結晶のサイズや分布密度に違いがでる。この結果結晶化領域での光の吸収がばらつきこれが推定温度や潜伏期間のばらつきとなって現れていると考えられる。このクラスター分布に対して次のような2つの相対する状況が考えられる。1つはこの分布密度が試料上の距離にして数10~数100  $\mu\text{m}$ のオーダーでゆらいでいるという見方、もう1つはもっとミクロなスケール (<1  $\mu\text{m}$ ) でゆらいでいるという見方である。後者の場合どちらかのタイプの結晶化が始まると以後は他方のタイプの結晶化が抑制され、結局はじめの微少なクラスター分布のゆらぎが拡大されて観測されると考える。これらのいずれが実際の状況であるかは今後の研究課題である。

#### § 4-10 光誘起結晶化過程の考察III 結晶化機構のミクロな描像

この節では光誘起結晶化過程のミクロな機構について著者の想像を交えて述べる。

アモルファス  $\text{GeSe}_2$  のモデルとして  $\text{GeSe}_{4/2}$  四面体が化学的秩序をほぼ保ちつ

つランダムにつながったネットワーク (COCN) [14] 中に 2 D 結晶的なクラスター及び 3 D 結晶的なクラスターが含まれているというものを想定する。2 D クラスターはその面に垂直な方向には結合の手を出していないので、その向こう側にも 2 D クラスターが重なり易くなっている。お互いに重なり合った位置関係にある小さなクラスターを考えよう。これらは何れも周囲のランダムネットワークにつながっているため面に垂直な軸の回りにお互いにねじれたような位置関係で固定されている。クラスター面間はファンデルワールス力で緩く結合されているだけで、この面間のねじれを解消しようとする力はクラスターをねじれの位置関係に固定しているクラスター-ランダムネットワーク界面の共有結合の力に比べると弱い。クラスターが大きくなると、このような面間の相互作用はクラスターの 1 次元的なサイズに対して 2 乗で増大するのに対してクラスター-ランダムネットワーク界面の結合エネルギーは 1 乗で増加する。従って大きなクラスター同士が積み重なっている場合はその中心付近では面間のねじれは既に緩和されていると考えられる。

このような状態から 2 D 結晶に緩和するには 2 D クラスターの縁から順次クラスター面を拡大する方向に原子を再配置していく過程と 2 D クラスター面間のねじれを解消していく過程とが考えられる。前者の過程は個別的な励起によって引き起こすことができ、あまり大きなエネルギー密度を必要としない。しかしその代わりに、その成長速度は遅い。後者は集団的な励起によって引き起こされ高いエネルギー密度を必要とするが、それが起こると一挙に結晶のサイズが増大する。面間のねじれが解消されるためには、その面を保持している周囲のランダムネットワークとの間の共有結合の内の相当数が、非結合状態→結合状態の緩和時間内に切れていなければならない。このようなことが起こる確率は単位時間当りに切れる結合の密度がある一定の値を越えるまではほとんど 0 でそれ以上は非結合状態の密度の増大と共に増加する。このような現象はパーコレーションと呼ばれる [28]。

試料中に入射した光は物質中の価電子を伝導帯にたたきあげる。GeSe<sub>2</sub> の場合、価電子帯の上端は Se 原子の 4 p 孤立電子対 [20] であり、価電子の抜けた励起状態の Se 原子のところで結合のつなぎ替えが起こる [29]。このとき 2 D クラスター中の Se 原子よりもエネルギー的に不安定であるランダムネットワーク中の Se 原子がより励起され易いと考えられる。またアモルファス→結晶に転移する際に熱が発生するが、アモルファスに比較して結晶の熱伝導率が高いためこの熱がクラスター-ランダムネットワーク界面に溜り結合のつなぎ替えを促進するということも考えられる。単位時間当りに生成される励起状態 Se 原子の密度は入射励起光の強度に比例する。従って先のパーコレーションのことと考え合わせると光誘起結晶化の励起光強度の閾値の存在が説明される。

次にこのようにして周囲との結合の弱くなったフリーな2Dクラスターは面に垂直な軸の回りの回転の振動によって隣の2Dクラスターと同じ方向に再配置される。この様な振動のモードは光による電子励起よりもむしろ熱的な格子振動によって励起されるであろう。このため光誘起結晶化に於いてもある程度温度が上がっていることが必要になってくる。温度がより上昇するとクラスターの面内回転モードがより強く励起されること、格子振動による結合の切断の機会が増えること等の効果により、より弱い励起光でも光誘起結晶化が起こるようになる。

熱アニールによる結晶化について考える。この場合は試料中に生成される非結合状態の密度が低いためにクラスター面間のねじれを解消するタイプの緩和は起こらず、クラスターの縁での面内方向への成長により結晶化が起こると考えられる。これには大きな励起密度を必要としない代わりに長い時間が必要となる。面間のねじれはこの節の最初に述べたようにクラスターサイズの増大と共に自動的に解消される。このように考えると熱アニールによる結晶化に対する光誘起結晶化の高速性の原因が説明される。

光誘起結晶化の終状態のスペクトルはアモルファスと結晶が共存している。このようなスペクトルが得られる原因として次の2つの考え方ができる。1つはレーザースポット中心部の光の強い領域ではほぼ完全にアモルファス→結晶の転移が完了しているが、スポット周辺部の光の弱い領域では結晶化が起こっておらずこのような2つの領域からのラマン散乱光の和としてスペクトルが観測されているという考え方である。もう1つはそうではなくて光誘起結晶化の起こっている領域内で実際にアモルファスと小さなサイズの結晶が共存しているという考え方である。後者の場合、光誘起結晶化はクラスターの再配列をしつくしてしまうとそれ以上進めなくなるかあるいは非常に遅くなってしまふことを示している。これはこの節で述べてきたクラスターの再配列による結晶化の描像に合致する。従って今後の課題として光誘起結晶のサイズを測定する必要がある。

## 第5章 まとめ

ガラス基板上に蒸着したアモルファス $\text{GeSe}_2$  薄膜の $210^\circ\text{C}$ 、室温及び $90\text{K}$ 雰囲気中の光誘起結晶化過程を時間分解ラマンスペクトル測定法により観測した。光誘起による結晶化は、結晶化の起こる部分の温度がガラス転移温度よりもずっと低いと推定される時でも数分～数十分のオーダーで起こる。この現象を起こすための励起光強度にはある閾値がありそれ以下の強度では結晶化は起こらない。閾値付近の光を照射して結晶化させるとき、結晶化が始まるまでに数分～数十分の潜伏期間がある。試料の温度を下げると励



起光強度の閾値が大きくなることがわかった。

光誘起結晶のラマンスペクトルの A<sub>g</sub> ピーク位置よりその結晶の温度が推定できる。光誘起結晶はそのサイズがかなり小さくまたその周囲のアモルファスネットワークの影響を受けていると考えられるにも関わらず、その A<sub>g</sub> ピーク位置の温度依存性はバルクの結晶と同様であると考えられる。試料温度 210 °C、室温、90 K の全ての場合についてこの推定温度の最低値は熱アニールによって結晶化の起こる温度よりもずっと低いことがわかった。またその最低温度は試料の温度を下げると低くなる。励起光強度と光誘起結晶の推定温度の最低値に注目して光誘起結晶化の相図が描けた。これによると励起光強度を強くしていった場合でも結晶化に必要なレーザースポット直下の温度は 100 °C を超えており、光誘起結晶化においても熱的なエネルギーの供給が不可欠である。

光誘起結晶化には普通の GeSe<sub>2</sub> 結晶 (2D) だけが成長するものと 2D 結晶と 3D 結晶が共存して成長するものの 2 つのタイプがある。これらのどちらがおこるかは励起光強度にはあまり依存しない。試料の作製条件を変えるとこれらの出現確率の比は変化するようにである。

アモルファスの構造としてその中に 2D 結晶のフラグメント様のクラスター及び 3D 結晶のフラグメント様のクラスターが存在すると考える。光誘起結晶化の 2 つのタイプが励起光強度や温度にあまり依存しないで確率論的に現れることや光誘起結晶の推定温度のばらつきは、試料中のクラスターの分布密度のゆらぎを反映していると考えられる。光誘起結晶化の励起光強度の閾値の存在、結晶化の潜伏期間、光誘起結晶化が熱アニールによる結晶化に比較して超高速であることなどについて、光誘起結晶化の主な機構として互いに平行なしかしその方向は揃っていない 2D クラスターの面内回転による再配列を考えて定性的な説明を試みた。

このような光誘起結晶化過程の研究は、ガラス形成の動力学的な側面の理解の手掛かりになると思われる。また応用面からは、書き換え可能な光記憶媒体中での素過程の理解にもつながる。

## 第 6 章 今後の課題

§ 4-2、§ 4-7 で述べたような試料の作製条件の違いによる結晶化の励起光強度の閾値の違い (それが実際にあるのかどうかのチェックも含めて) や結晶化の 2 つのタイプの出現確率の違いについて調べる必要がある。これはいろいろな条件で作製した試料について実験を行うことによって明かにされるであろう。

励起光をチョップするなどの手段を用いて強い光があたっても温度の上昇が少ない状況をつくりだし、そういう場合でも光誘起結晶化が§ 4-5の相図に合致しているかどうかにも興味深い。またこのような実験から§ 4-10で述べたような試料中の結合の励起状態の緩和時間がわかる可能性もある。

§ 4-9で述べた試料中のクラスターの分布のゆらぎのスケールについては同一試料上の極めて近接した領域の結晶化の様子の違いを比較することによって明らかになる可能性がある。このためには結晶化領域を現在のスポット状のものから面状のものに広げる工夫が必要である。

§ 4-10で述べたように光誘起結晶の大きさの測定を行い光誘起結晶化の終状態スペクトルにみられる結晶とアモルファスの混在の原因をはっきりさせておく必要がある。これも先と同様な広い範囲にわたる結晶化を起こさせればわかるであろう。また電顕による結晶化領域の観測も有効であろう。

## 謝辞

この研究について終始指導していただいた邑瀬和生先生、井上恒一先生に感謝します。本研究は大学院生の川本浩司氏（現在三菱電機㈱）の研究を継承したもので、実験上での種々のアイデアやデータ処理プログラムの作製などは氏に負うところが多であります。研究室のスタッフの方々からはいろいろと有益な助言をいただきました。また4年の音賢一氏は装置の制作と実験を手伝ってくれました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

1. P.Tronc, M.Bensoussan, A.Brenac and C.Sebenne: Phys. Rev. B8 (1973) 5947.
2. P.Tronc, M.Bensoussan, A.Brenac, G.Errandonea and C.Sebenne: Le Journal de Physique 38 (1977) 1493.
3. N.Kumagai, J.Shirafuji and Y.Inuishi: J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 1262.
4. P.M.Bridenbaugh, G.P.Espinosa, J.E.Griffiths, J.C.Phillips and J.P.Remeika: Phys. Rev. B20 (1979) 4140.
5. 薬師寺一幸: 物性研究 40-3 (1983-6) 273.
6. H.J.Trodahl: J. Phys. C 17 (1984) 6027.

7. K.Murase, K.Inoue and K.Kawamoto:  
Proc. 10th Intern. Conf. on Raman Spectroscopy  
ed. W.L.Peticolas and B.Hudson, Eugene (1986) 719.  
K.Murase and K.Inoue: DISORDERED SEMICONDUCTORS  
ed. M.A.Kastner, G.A.Thomas and S.R.Ovshinsky  
(Plenum, New York, 1987) p.297.
8. 田中洋一: 大阪大学 修士論文 (1982).
9. W.J.Bresser, P.Boelchand, P.Suranyi and J.P.de Neufville:  
Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1689.
10. D.E.Sayers, F.W.Lytle and E.A.Stern: AMORPHOUS AND LIQUID SEMICONDUCTORS I  
Proc. 5th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors  
ed. J.Stuke and W.Brenig (Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1973) p.403.
11. L.Červinka: J. Non-Cryst. Solids 90 (1987) 371.
12. L.Červinka: J. Non-Cryst. Solids 97&98 (1987) 207.
13. J.E.Griffiths, G.P.Espinosa, J.P.Remeika and J.C.Phillips:  
Solid State Commun. 40 (1981) 1077.
14. J.E.Griffiths, G.P.Espinosa, J.P.Remeika and J.C.Phillips:  
Phys. Rev. B25 (1982) 1272.
15. E.Haro, Z.S.Xu, J.-F.Morhange, M.Balkanski, G.P.Espinosa and J.C.Phillips:  
Phys. Rev. B32 (1985) 969.
16. S.Sugai: Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 456.
17. H.J.Trodahl, M.W.Wright and A.Bittar: Solid State Commun. 59 (1986) 699.
18. M.W.Wright and H.J.Trodahl: Phys. Rev. B36 (1987) 4383.
19. 片山俊治: 大阪大学 修士論文 (1986).
20. K.Inoue, T.Katayama, K.Kawamoto and K.Murase: Phys. Rev. B35 (1987) 7496.
21. D.E.Aspnes, J.C.Phillips, K.L.Tai and P.M.Bridenbaugh:  
Phys. Rev. B23 (1981) 816.
22. 邑瀬和生 井上恒一 川本浩司: 月刊フィジクス 7 (1986) 683.
23. 井上恒一 川本浩司 邑瀬和生: 光誘起超高速構造変化の研究  
昭和61年度科学研究費研究成果報告書 (1987) p.121.
24. 川本浩司: 大阪大学 修士論文 (1987).

松田 理

25. K.Inoue, K.Kawamoto and K.Murase: J. Non-Cryst. Solids 95&96 (1987) 517.
26. Von G.Dittmar and H.Schäfer: Acta Cryst. B31 (1975) 2060.
27. Von G.Dittmar and H.Schäfer: Acta Cryst. B32 (1976) 1188.
28. A.Kasuya and Y.Nishina:  
Microclusters ed. S.Sugano, Y.Nishina and S.Ohnishi  
(Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987) p.249.
29. 田中啓司: 固体物理 22 (1987) 445.