

研究ノート

カルコゲナイド半導体の光誘起結晶化

邑瀬和生*

1. はじめに

物性研究で対象とする凝縮系は、結晶、液体ガラス状態などの巨視的な言葉で分類される。系のサイズが1000~1nmと段々小さくなると構造と電子状態、および、いろいろな動的過程において中距離（メゾスコピック）物理が現れる。原子や小さな分子的スケールの微視的（ミクロスコピック）世界とも、手にとって見ることのできる巨視的（マクロスコピック）世界とも際違って異なるものである。物理現象が系のサイズによって変わるとともに、構造の階層性、ゆらぎの効果、個性が著しく、役割分担の高次機能も見られるようになる。メゾスコピック物理の研究対象はアモルファス、半導体・金属のマイクロデバイス、酸化物高温超伝導体、スピングラス、表面・界面、格子欠陥、樹枝状結晶準結晶、マイクロクリスタル、ファインセラミックス、高分子、マイクロバイオロジー、星間微粒子などの自然や人工の極めて多様な造形物で、科学と技術のあらゆる分野に関わっている。ここでは、多くの場合、結晶を主体とする固体物理学の標準的な数学的理論形式（ブロッホの定理、エネルギー分散関係……）の範囲を越えた科学的洞察が要求される。われわれは半導体物理学分野において、とくに、アモルファス半導体、半導体・金属—マイクロデバイス、酸化物高温超伝導体などを対象にして、いくつかの研究テーマに取り組んでいる。本稿ではカルコゲナドガラス半導体の光誘起結晶化について簡単に述べてみたい。

2. ガラス形成難易度と

リジディティーパーコレーション

*邑瀬和生 (Kazuo MURASE), 大阪大学理学部, 物理学科, 教授, 理学博士, 固体物性

ほとんどすべての物質は十分速く、十分低い温度まで冷やせばアモルファスになる (D. Turnbull)。ガラス形成傾向の要因として、1) 局所的な化学的安定性、2) 冷却時における相分離、3) 力学的安定性などがあげられる。

3) に関して、ネットワークガラスで、最もガラスになり易い条件として、Phillipsは $N_{co} = N_a$ の関係を与えた¹⁾。 N_{co} は原子間相互作用による1原子当りの拘束数で、 N_a は原子が閉じ込められている空間の次元数である。原子間相互作用として、最近接原子間のボンド伸縮と、1つの原子から伸びたボンド間の角度変化に対応するものとの2種類がとくに強い場合には N_{co} は容易に計算でき、平均配位数 m が $2.4 (=m_c)$ のとき、最もガラスになり易いことになる。典型的な As_2Se_3 、 SiO_2 や、 $Ge_{0.2}Se_{0.8}$ ガラスなどの場合の m はちょうど2.4である²⁾。

平均配位数が m_c より小さいネットワークはエネルギーの代償なしに変形することができる。このような構造柔軟性の指標はネットワークのゼロ振動数モードの割合で表される。平均場近似では m_c でゼロ振動数モードの数がなくなる³⁾。 $Ge_{1-x}Se_x$ 系で組成比 x を変えると、 $m_c = 2.4$ を与える臨界組成 $x_c = 0.8$ の近くで赤外・ラマンの振動スペクトル、質量密度やガラス形成相図に異常が見られる⁴⁾。

アモルファス内には一般に、ゼロ振動数モードを含むフロッピー (F) 領域と含まないリジッド (R) 領域がある。平均配位数 m が2.4より十分小さいとき、F域が大部分を占めるが、 m をふやして行くとR域が多くなり、ついにアモルファス全体をカバーするに至る (リジディティーパーコレーション RP)。このRPの起こる組成 x_p は平均場近似では x_c にほぼ等しい。

結晶 Si の結合を仮想的にでたらめに切って平均配位数を減らしていくと、 $m_c=2.4$ のごく近くで弾性定数 C_{11} がゼロになり、ゼロ振動数モードの数が有限になることがシミュレートされている³⁾。RP に対するゆらぎの効果は小さい。予想に反して、Ge—Se系ガラスの超音波測定では m_c の付近には音速の異常が現れない⁵⁾。これは、ガラスがマイクロヘテロジニアスであるためだと考えられる。もしそうだとすると、Se 組成 x が減少し平均配位数 m が 2.4 を越えても Se 鎖の F 域が存在する組成は 0.8 よりずっと小さくなるため試料全体をみる音速には m_c に異常は見られない。一方、ラマンスペクトルでは直接 $GeSe_{4/2}$ クラスタを見ることことができる。これらの R クラスタは平均の力学的拘束力による“内圧”を感じている。 $GeSe_{4/2}$ の全対称モードの振動数が x_c の付近から Se の減少につれて非線形に増加することは内圧の増加を反映している⁴⁾。

2. ガラスの中距離秩序と結晶化

ストイキオメトリ組成のガラス $GeSe_2$ においてもマイクロヘテロジニアス構造が確認されている。 $GeSe_{4/2}$ クラスタ、クラスタ表面の Se—Se ボンド、エタン形チェーン $Ge_2Se_6/2$ クラスタである⁴⁾。結晶 $GeSe_2$ は層状(以下 2 次元、または 2 D とよぶ)で、Se—Se や Ge—Ge ボンドを含まない。(図 1) ガラスではこの化学的秩序が部分的に破れている。 $GeSe_{4/2}$ クラスタには層状のトポジカル秩序が相当ぶん保たれていると思われる。

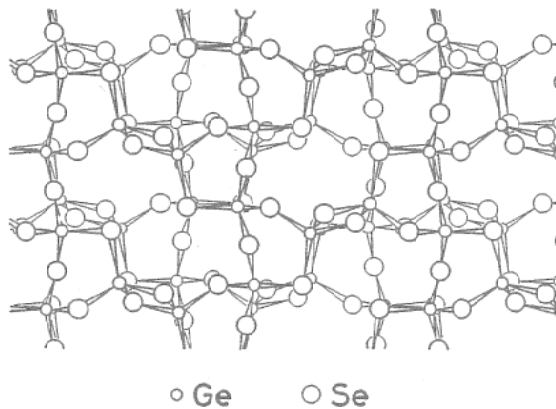


図 1 $GeSe_2$ 層状結晶の構造 (2 D)

同じ仲間の GeS_2 は高温相が 2 D、低温相が 3 D であることが知られている。(図 2)⁶⁾ 3 D 結晶では $Ge(Se,S)_{4/2}$ 4 面体ユニットがコーナーシェアしてつらなっている。アモルファス $GeSe_2$ の熱アニーリングによる結晶化過程(ガラス転移温度以上)および光誘起結晶化の過程(光照射部温度はガラス転移温度以下)をラマンスペクトルで観

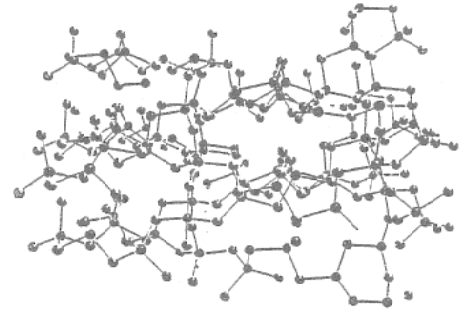


図 2 GeS_2 の低温相の結晶構造 (3 D). 文献(6)より転載.

測すると、熱アニーリングでは結晶化温度が低温になるほど、ふつう見られない 3 次元結晶構造が優勢に現れる(図 3)のに対し、光誘起過程

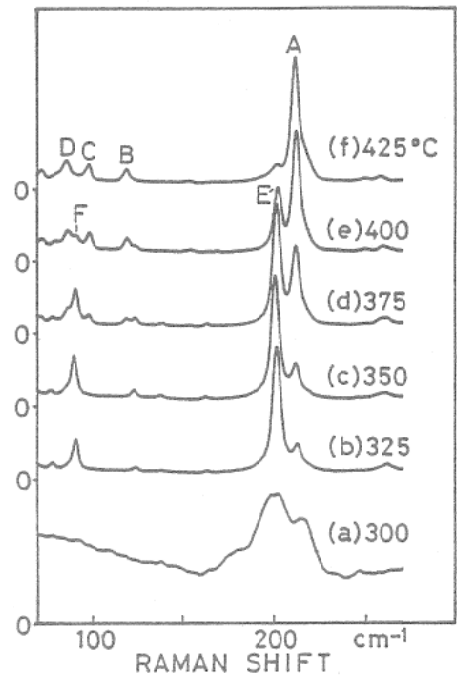


図 3 アニール温度の異なる試料のラマンスペクトル. a- $GeSe_2$ をアルゴンガス中で 18h. アニール. アニール温度は図に示した. スペクトルライン A, B, C, D は 2 D 結晶, E, F は 3 D による. (a) はアニール前と見かけは変わらない. スペクトルの高さはそろえてある.

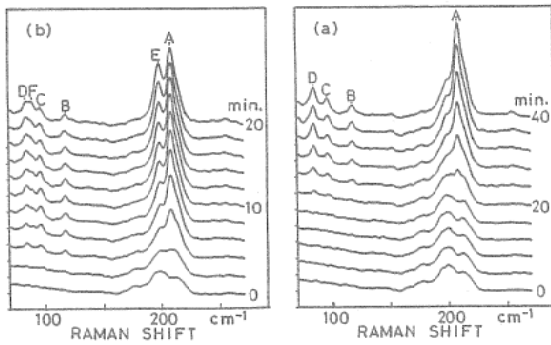


図4 ふたつのタイプの光誘起結晶化過程の時間分解ラマンスペクトル。(a)タイプA, (b)タイプB スペクトルラインA, B, C, Dは2D, EとFは3D結晶による。

では2次元結晶構造の出現率が高い^{7,8)}(図4(a)(b))光誘起結晶化においてはA rイオンレーザー光(5145Å)、5-60mW、を50μmのスポットにあて、同時にラマンスペクトルを観測している。アモルファスの結晶化が見えはじめるまでに潜伏期間がある。(図5) 光誘起結晶化の過程においては、レーザー光の強度を下げゆくと、潜伏期間が急に長くなる。(図6) 潜伏期

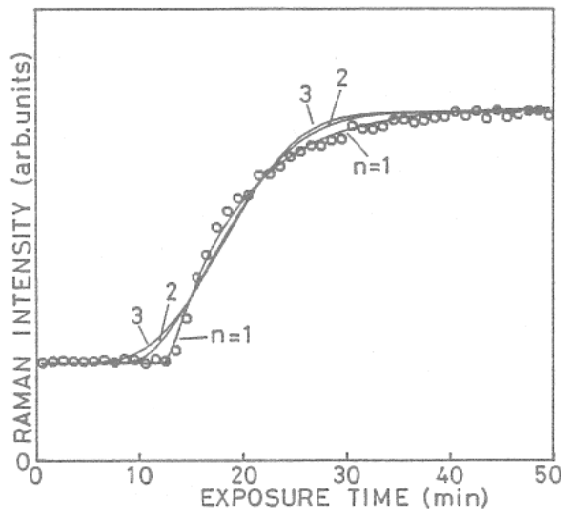


図5 光誘起結晶化における2D結晶の成長曲線。図4(a)のAラインピーク位置での強度をプロットしてある。曲線は $I_0[1 - \exp(-k(t-t_0)^n)]$ によるフィッティング。

間の最終段階が核成長であるが、これに至るまでには次のような構造変化が起っているものと推測する。アモルファス中には2D結晶のフラグメントが大部分を占めている。2Dクラスターは2D結晶とトポロジカルに似てある程度の層の相関をもって大きく歪んでいる。そのエッ

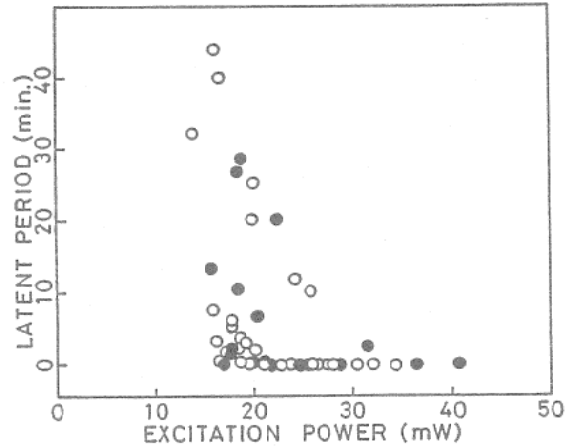


図6 潜伏期間 t_0 の励起強度依存性。光誘起結晶化のレーザーパワーいき値は14mW程度である。白丸は図4タイプA, 黒丸は図4タイプBである。

ジにSe-Seバンドや3Dフラグメントがつながっている。Se-Seバンド近くにはエタン形チェーンのGe-Geバンドがありクーロンエネルギーを下げている。

上部価電子帯はSe, Se-Se, の孤立電子対およびGe-Geバンドである。バンドギャップ程度のフォトンエネルギーの光励起によってクラスターエッジのこれらの電子が励起され、緩和過程で強い電子-格子相互作用につづくボンド再配列によって、2Dクラスターが広がるとともに、まわりの温度をローカルに上昇させる。これによって原子間結合の再配列が自己増殖的に進行する。同時に、平均温度の上昇により面の歪が解消され、クラスター面内回転が容易になりファンデアワールス力による層の周期性が発達する。このようにして成長した小さい多結晶がある体積を占めたときラマンスペクトルで認知される。その後、 $1 - \exp(-kt)$ で増大する。(図5) 光強度によるアモルファス結晶化へのカラストロフィーはクラスターエッジ付近の励起緩和過程が鍵を握っているものと思われる⁹⁾

ガラス転移温度(〜320°C)より少し下で暗中、熱アニールしたアモルファス試料について光誘起結晶化の実験を行うと、3D結晶の出現確率が増大する。このことはガラス形成における運動論的過程と熱力学的過程の詳細に踏み込めることを示唆している。われわれは次のように考えている。ラマンスペクトルに見られているよ

うに、液体の中にはすでに2Dフラグメントや化学的秩序の一部の破れがある。液体中に結晶核が成長するまもなく、すばやく温度を下げると過冷却状態を経てこれらのクラスターが凍結される。運動論的過程によって高温相のフラグメントが多く残るのである。アモルファスの暗熱アニールによって低温で熱力学的に2Dより有利な3D結晶のフラグメントが増殖するため、光誘起結晶化で3Dの出る割合が増える。光誘起結晶化によってフラグメント記憶を読み出せるわけである。アモルファス GeS_2 ではこれまで述べた光誘起結晶化が非常に起こりにくい。2Dフラグメントの幅が狭くチェーン状になって絡まり、3Dクラスターと共存して結晶化へのフラストレーションを起こしているためだと思われる。

われわれはシンクロトロン放射光などを用いた、反射スペクトルと光電子スペクトルからもアモルファス GeSe_2 が2Dクラスターを多く含んでいることを明らかにしている¹⁰⁾

4. おわりに

ここでのべた研究は科学的に興味深いとともに、応用面では消去可能な光記憶デバイスに関わっている。記憶と消去はアモルファス—結晶転移や、結晶—結晶転移を利用している。転移のメカニズムを捉えた実験研究はない。そんなことが分からなくても、働きの良いものが見つければ済むと考えるだけでは科学と技術の長期的発展にとって得策でない。科学と技術はお互いに刺激し尊重しあいながら発展すべきものである。本研究は転移がゆっくりとおきるレジディティーパーコレーション近傍の典型的なガラスを対象に、時間分解ラマン分光によって結晶成長の過程を観測した結果を簡単に述べた。

最近の酸化物高温超伝導体には超伝導分野のみならず、磁性、誘電体、半導体、格子欠陥、表面・界面など物性諸分野が関係している。半導体相では電子相関と格子の乱れを考慮する必要がある。電気伝導はアモルファスにみられる広域ホッピング伝導が観測され、これよりフェルミ準位における状態密度や、波動関数の広がりを議論することができる¹¹⁾

縮退半導体のナノメーターデバイスでは低温における位相コヒーレンス長がデバイスの大きさの程度になり、メゾスコピックな量子伝導が明確に観測できるようになりここでも新しい分野が開かれている¹²⁾

参考文献

- 1) 邑瀬和生, カルコゲナイド・ガラスの構造と物性—パーコレーション転移とトポロジカル相転移をめぐる—, 固体物理 20, 449 (1985), アモルファス物質(II) 特集号.
- 2) J.C. Phillips, *J. Non-Crystalline Solids* 34, 153 (1979).
- 3) M.F. Thorpe, *J. Non-Crystalline Solids* 57, 355 (1983); H. He and M.F. Thorpe, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2107 (1985).
- 4) 邑瀬和生, カルコゲナイド半導体ガラスのトポロジ的秩序, 月刊フィジクス 5, 262 (1984); J. Philip and K.N. Madhusoodanan, *Phys. Rev. B* 38, 4127 (1988).
- 5) Y. Ito, S. Kashida, and K. Murase, *Solid States Commun.* 65, 449 (1988).
- 6) J.C. Phillips, *J. Non-Crystalline Solids* 43, 153 (1981).
- 7) カルコゲナイド半導体ガラスの光誘起結晶化, 邑瀬和生, 井上恒一, 川本浩司, 月刊, フィジクス 7, 684 (1986), ラマン分光—最近の発展—.
- 8) K. Inoue and K. Kawamoto and K. Murase, *J. Non-Crystalline Solids* 95 & 96, 517 (1987).
- 9) 松田 理, 大阪大学理学部修士論文, 昭和63年2月; 物性研究 51, No.1, 1988.
- 10) K. Inoue, T. Katayama, K. Kawamoto and K. Murase, 35, 7496 (1987).
- 11) T. Sugita, M. Yabuuchi, K. Murase, H. Okabayashi, K. Gamo and S. Namba, *Solid States Commun.* 67, (1988) 95.; K. Murase et al., *Proc. 19th, Int. Conf. Phys. Semiconductors*, August 15–19 1988, Warsaw, Poland.
- 12) K. Ishibashi, H. Kawai, K. Gamo, S. Namba, S. Ishida, K. Murase, Y. Aoyagi and M. Kawabe, *Solid State Commun.* 64, 573 (1987).