



Title	Light-Induced Crystallization of Germanium Diselenide Glass and Its Medium Range Structures
Author(s)	Matsuda, Osamu
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/2964354">https://doi.org/10.11501/2964354</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【8】

氏名・(本籍)	まつ 松	だ 田	おさむ 理
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	9 6 3 4	号
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 26 日		
学位授与の要件	理学研究科 物理学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	Light-Induced Crystallization of Germanium Diselenide Glass and Its Medium Range Structures. (アモルファス $\text{GeSe}_2$ の光誘起結晶化と中距離構造)		
論文審査委員	(主査) 教 授 邑瀬 和生 (副査) 教 授 伊達 宗行    教 授 金森順次郎    教 授 櫛田 孝司 講 師 井上 恒一		

論 文 内 容 の 要 旨

アモルファス  $\text{GeSe}_2$  の光誘起結晶化現象の理解のために、まずアモルファスおよび結晶  $\text{GeSe}_2$  について、いろいろなエネルギーの可視励起光を用いたラマン測定および可視光域における吸収係数の測定を行い、その格子振動、電子状態および原子配列についての知見を得た。層状構造単結晶についてのラマン測定により、吸収端の励起子遷移に関連した共鳴ラマン散乱をはじめて見出した。結晶の構造は 2 つの特徴的な部分構造、稜共有  $\text{GeSe}_{4/2}$  四面体対および頂点共有  $\text{GeSe}_{4/2}$  四面体鎖からなる。励起子として結晶中の稜共有四面体構造に準局在したもの、また共鳴している振動モードとして稜共有四面体対構造に準局在した伸縮振動モードを仮定して、この共鳴現象を説明できることを示した。

ついで、真空蒸着によるアモルファスフィルムおよび Ar ガス中での蒸着によるフィルムを、熱アニールして作製した多結晶フィルムについても、単結晶と同様の共鳴ラマン現象を見出した。しかし、このときの励起子遷移エネルギーおよび共鳴の起こるエネルギーは、結晶中の乱れによって低エネルギー側にシフトする。このことは共鳴ラマン測定が、結晶の乱れを調べるための新しい手段となり得ることを示唆している。アモルファス状態の構造については、回折実験やラマン散乱などから、短距離構造として  $\text{GeSe}_{4/2}$  四面体であることがわかっており、さらにいくつかの四面体が一定の構造をもってつながった中距離構造が存在することが推測されている。ここでは、単結晶→多結晶→アモルファスの順序で系の乱れが増加していくことに着目し、単結晶・多結晶についての共鳴ラマン散乱の結果を踏まえてアモルファスの構造を考察した。アモルファス中の中距離構造として、単結晶の稜共有  $\text{GeSe}_{4/2}$  四面体構造を中心としたフラグメントとトポロジカルに同じ構造を持つクラスターを仮定し、稜共有四面体対の伸縮振動および頂点共有四面体鎖の伸縮振動を考えると、アモルファスのラマンスペクトルを説明できることを示した。

光誘起結晶化における熱の役割と光の役割とを知るために、光誘起結晶化過程の時間分解ラマン測定をいろいろな環境温度で行い、結晶化の進行状況、光照射領域の温度について調べた。光誘起結晶化が起こるための光照射領域の温度にはある下限があり、それは励起光強度に依存するが、純粋な熱的アニールで結晶化の起こる温度よりはずっと低い。光誘起結晶化が起こるためには光による電子系の励起と熱による格子振動の励起との双方が必要であることがわかった。純粋な熱的結晶化においては、アニール後の結晶の状態はアニール温度により、層状（2D）または3D構造をとる。一方、光誘起結晶化においては外部条件に拘らず、層状結晶の方が3D結晶よりも現れやすい。このことは光誘起結晶化の終状態である結晶の形態が、始状態であるアモルファス中距離構造に支配されていることを示している。層状結晶が現れやすいことは、先のラマンスペクトルについての考察から結論された、層状結晶とトポロジカルに同じ構造を持つ中距離構造の存在を強く支持する。

## 論文審査の結果の要旨

アモルファス状態のカルコゲナイド半導体の光誘起構造変化や相転移は価電子励起と緩和に伴う現象で、電子-格子相互作用が重要な役割を担う新しい研究課題である。典型的なアモルファス物質  $\text{GeSe}_2$  について、臨界光強度より強い光照射で結晶化が起こることが知られている。光照射部位の温度がガラス転移温度  $T_g$ （ $\sim 600\text{K}$ ）より十分低くても結晶化する。松田君は  $300\sim 480\text{K}$  の広い環境温度  $T_E$  の範囲で、ラマン散乱スペクトルの時間的変化を詳しく観測し、光強度と光誘起結晶部位の温度  $T_L$  との関係を示す相図を求めた。環境温度  $T_E$  が室温から  $30\text{K}$  までの低温の範囲で  $T_L$  の下限は  $420\sim 450\text{K}$  の程度であり、 $T_g$  より  $150\text{K}$  も低いことを見出し、光誘起結晶化には「 $T_L$  の下限に至る温度上昇」と、「光による価電子励起とこれにつづく緩和過程」とが共に重要であるとの認識を深めた。現象を理解するための基礎として、結晶とアモルファス状態における原子配列の類似性を探る必要がある。松田君は層状構造（高温相）の単結晶、いろいろな形態の多結晶およびアモルファスフィルムのラマンスペクトルを励起光の波長を変えて測定した。単結晶において、特定の偏光配置で3本のラマンスペクトルが共鳴または反共鳴を示すことを見出し、この効果が稜共有  $\text{GeSe}_4$  四面体対付近の励起子生成とこれに関わる振動に起因することをつきとめた。稜共有四面体対の伸縮振動モードの、頂点共有四面体鎖の伸縮振動モードに対するスペクトル強度比は励起子生成光子エネルギーに相当する励起光で増大する。積層欠陥や格子変形による乱れの多い多結晶では強度比の増大を起こす励起光子エネルギーが低エネルギー側に移ると共に広く分布する。松田君は乱れと強度比の変化をもとに、アモルファスのラマンスペクトルの起因を考察し、稜共有四面体対構造を含む層状  $\text{GeSe}_2$  のフラグメントにトポロジカルに似た構造の存在を示唆した。アモルファスの熱的結晶化とは対照的に、光誘起結晶化で高温相が現れやすいことはこのような中距離構造と深く関わっているものと考えられる。

以上のように本研究は独自の新しい方法でアモルファスの光誘起結晶化と中距離構造に関する重要な知見を得ており、アモルファスの光誘起相転移の基礎と応用に亘る今後の研究の発展に重要な貢献が期待できるもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。