

Title	カルコゲナイドガラスの光構造変化
Author(s)	井上, 恒一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1989, 65, p. 5-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5679
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

カルコゲナイドガラスの光構造変化

理学部 井上恒一 (豊中4162)

1. はじめに

液体を急激に冷やしていくと過冷却といわれる状態になり、その状態から結晶がそだつ前に固まってしまったものがガラスです。結晶が規則正しい原子配列をとるのに対して、ガラスは乱れた構造をしているので、アモルファス（無定形）とも、非晶質とも呼びます。これらの言葉は歴史的背景や物質製法上の区別から少し異なるニュアンスを持っていますが、本質は一つであると考えられています。窓や瓶に使われる日常の「ガラス」ではことさら急激に冷やさなくても（毎秒 10^{-4} ~ 10^{-1} 度程度の冷却速度でも）ガラスになりますが、アモルファス金属をつくるには毎秒 10^5 ~ 10^8 度という急冷が必要です。もっと速く、もっと低温に冷やすことができれば希ガスでもガラスになると考えられ、ヘリウムなどを別にすればどんなものでもガラスにすることができると思われます。ただ物質によってガラスになり易さが異なるだけだというわけです。このように普遍的なガラス状態の研究が、結晶の研究に較べて難しいのは、その乱れた構造にあります。結晶ではX線、電子線、中性子線の回折を調べることによって、規則的な構造を精密に決定できるのですが、ガラスには構造の周期性がないため回折測定が決定的な実験手段となりません。そこで、「乱れた」と一言でいっても、それがどのように乱れているかが、ガラスの研究の主要なテーマとなっています。

さて、この乱れた構造は研究の難しさの一因ですが、同時におもしろさでもあります。乱れた構造は一つだけということはありませんから、ガラス状態の中にも様々な状態があり、それらは普通、結晶状態よりもエネルギーが高い、すなわち準安定なものと考えられます。ガラス瓶は通常の使用においてまったく安定なものですが、それは他の状態との間に高い壁があり、なかなか壁を越えられないためと考えられます。そのほかのガラスのうち、例えば硫黄やセレンを含むカルコゲナイドガラスなどでは壁が比較的低く、光をあてただけでも、容易にさまざまな構造変化を起こすことが知られています。この光誘起構造変化として、光黒化、光退色、光収縮、光ドーピング、あるいは光結晶化などの現象が有名です。光黒化というのは、光をあてると黒くなる（バンドギャップが狭くなる）現象で、光退色はその逆です（バンドギャップが広がる）。光収縮は光をあてると体積が小さくなることで、真空蒸着によってつくったアモルファスフィルムの厚さが光照射により薄くなるということが知られています。光ドーピングとはカルコゲナイドガラス上に銀や銅などの金属膜をつけたものに光をあてると光のあたったところだけ金属がガラス中に溶け込んでしまう現象で、高解像力を持ったフォトレジスト材料への応用が研究されています。最後に光結晶化とは比較的強い光照射によってガラス中に結晶が成長する現象です。ここでは、この光結晶化についてわれわれが行っている研究を紹介し、光結晶化がガラスの乱れた構造とどう関連しているかを述べてみたいと思います。

2. 時間分解ラマンスペクトル

上に述べたようにガラスには構造の周期性がないため回折測定が決定的な実験手段となりません。そこで様々な実験を組み合わせて研究が進められています。そのひとつに光散乱実験があります。単色のレーザー光を試料にあて、そこから散乱してくる光のスペクトルを見ると、試料原子の振動を励起した分だけエネルギーを失った散乱光があることがわかります。このラマン散乱スペクトルから、ガラス中の振動スペクトルを知ることができます。もちろん原子振動は原子のつながり具合に密接に関係しています。図1に典型的なラマンスペクトルが、光照射の時間が経つにつれて変わる様子を示します。試料は真空蒸着法によって作ったアモルファスGeSe₂フィルムで、それに波長514.5 nmのアルゴンレーザー光を室温で照射しています。はじめブロードなアモルファス状態のスペクトルの中から、幾本かの鋭いピークが成長するのがわかります。これらのピークの成長はレーザー光照射によってアモルファスが結晶化していることを表しています。何回か同じ測定を繰り返してみると、210 cm⁻¹に一本ピークがのびるとき(A)と、200 cm⁻¹にもピークがのびるとき(B)があることがわかります。これは何を意味しているのでしょうか。

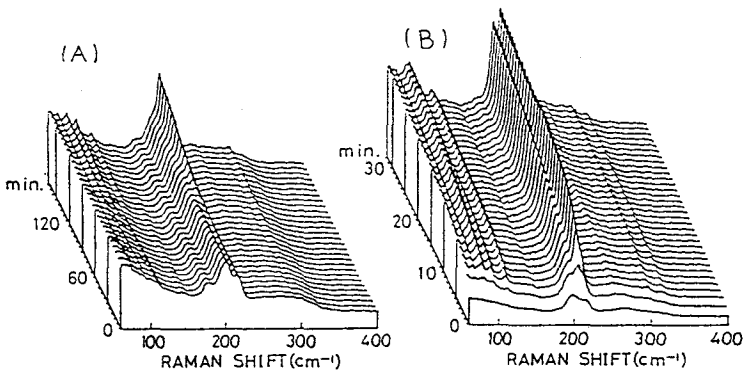


図1 アモルファス GeSe₂の時間分解ラマンスペクトル
(A)(B) 2種の結晶成長タイプがあり、ある潜伏期間ののちに結晶が急速に成長する様子が観測される。

3. GeSe₂の二つの結晶状態

GeSe₂融液をゆっくり冷やすと、黄色透明な結晶ができます。これは層状物質でして、雲母の様にかんたんにへき開します。そのラマンスペクトルを測ってみると210 cm⁻¹にピークがあることがわかります。では、もう一方の200 cm⁻¹のピークはなにによるのかということになります。

GeSe₂蒸着フィルムをある温度以上に加熱しておきますと、結晶化を起こします。図2は色々な温度に18時間おくことによってつくった結晶のラマンスペクトルで、200 cm⁻¹のピークが比較的低い温度にしておいたものに現れました。そこで200 cm⁻¹のものを低温相の結晶と呼び、210 cm⁻¹のものを高温相の結晶と呼ぶことにします。結論として、アモルファスGeSe₂の光結晶化においては、高温相と低温相の2種の結晶ができているということです。ところがその割合はどうかといいますと、高温相(図1のタイプ(A))の割合の方がかなり多いのです。

試料にレーザー光が吸収されますと熱くなります。そこで光のあたっている場所が高温相ができるほ

ど熱くなっているのではないかという心配があります。実は、ラマンピークの位置というものは、熱膨張があるためわずかですが温度によって変わります。そこでピーク位置を精密に測定すれば温度が推定できるのです。この方法によって温度を調べてみますと、確かに熱くはなっていますが、約140℃でも高温相が成長していることがわかりました。さらに試料をクライオスタットの中に入れ、30 Kの雰囲気中で光結晶化実験をしてみました。低温にすると、結晶化を起こすのに必要なレーザーパワーは大きくなります。したがって温度上昇も大きいのですが、やはり、150℃あたりで高温相が成長します。どうも光結晶化の場合は成長時の温度にはよらずに高温相ができ易いようです。

この試料の作り方を思い起こしますと、それは、真空蒸着法ですから、高温のガスが基板にあたって急に冷やされるという過程です。そのとき高温状態の構造が凍結されると思われます。すなわち高温相に近い構造がガラス中にたくさんあるのではないかということです。それらを種にして高温相の結晶が光によって成長するのではないのでしょうか。すなわち光結晶化で成長する結晶の形はガラスの構造を反映しているのではないかということです。加熱することによって結晶化するときにはその温度での熱力学的に最も安定な形になることと対照的です。最近接原子の様子などミクロスコピックな点では、高温相でも低温相でも大きな違いはない(例えばどちらもGeSe₂四面体よりできている)ので、もう少し大きなつながりが重要であると思われ、それがガラス中でどうあるかが問題なのです。

4. おわりに

アモルファス GeSe₂の光結晶化がガラス中のある程度大きなつながりと関係しているということ述べました。それはガラスの中距離秩序と呼ばれるものです。最近ミクロスコピックとマクロスコピックとの間の「メゾスコピック」な構造に関連した現象が注目され始めています。ガラスの構造やガラスにおける色々な現象はメゾスコピックなものの方が必要な現象の一例です。

また一方、ガラスの光結晶化は、微結晶や固相成長、固相反応の問題など、いろいろな面からみてもおもしろいものです。応用についても、光メモリーの技術などに関連しています。

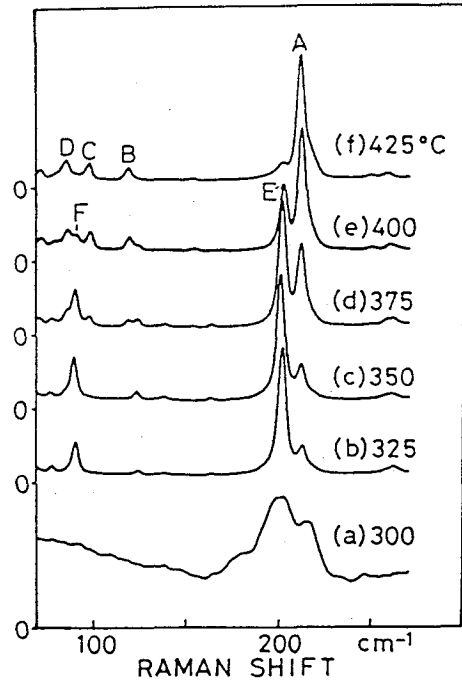


図2 色々な温度でアニーリングしたアモルファスGeSe₂フィルムのラマンスペクトル。縦軸は最大ピークで規格化した。高温では210 cm⁻¹の、低温では200 cm⁻¹のピークが強い。(a)のスペクトルはガラス状態のものからほとんど変化していないので300℃を超えると結晶化が始まることわかる。

参考文献

1. J. E. Griffiths, G. P. Espinosa, J. P. Remeika and J. C. Phillips: *Phys. Rev.* **B25**, 1272(1982).
2. K. Inoue, K. Kawamoto, and K. Murase: *J. Non-Cryst. Solids* **95&96**, 517(1987).
3. K. Inoue, O. Matsuda, and K. Murase: *Proc. 19th Intern. Conf. on Phys. Semicond.* August (1988) Warsaw, Poland.

お知らせ

- ・低温センターだより編集委員の異動
退任 山本純也氏(工学部超電導工学実験センター)