東海大学紀要工学部
Vol.48 , No.1 , 2008, pp. 33-40

非晶質 GeS_2 薄膜への Ag のフォトドーピング現象に関する研究

村上 佳久[*1], 佐田 康幸[*2], 若木 守明[*3]

Research of Ag photodoping phenomenon in GeS_2 chalcogenide glass film

by

Yoshihisa MURAKAMI[*1], Yasuyuki SATA[*2] and Moriaki WAKAKI[*3]

(Received on Mar. 31. 2008 and accepted on Jun. 5. 2008)

Abstract

Photodarkening, photobleaching, photostopping and photodoping effects are well-known light-induced phenomena in chalcogenide glasses. Photodoping phenomenon is observed when a double-layer consisting of chalcogenide glass (As_2S_3, GeS_2, $GeSe_2$ etc.) and metal (Ag, Cu etc.) films is exposed to the light. Chalcogenide glass changes remarkably its optical, electrical, chemical and mechanical properties by the diffusion of metal. The kinetics of photodoping phenomenon of Ag/a-GeS_2 double layer film was studied under the irradiation of several lasers with different wavelength. The quantum efficiency was estimated using laser beam as the light for photodoping. In this measurement, the process of diffusion was observed with an atomic force microscope. It was found the doped layer diffused to the vertical direction at the first stage, and progressed to the lateral direction at the second stage. The progress of the doping is assumed to be related with the dangling bond state. In the photodoping phenomena, the progress speed of doping is thought to depend on the number of dangling bond of the chalcogenide glass.

Keywords: Photodoping, Chalcogenide glass, GeS_2

1. はじめに

カルコゲン元素(S,Se,Te)を主成分として含むカルコゲナイド系(鎖構造、環構造) 非晶質半導体は、カルコゲナイド原子の配位数が“2”と小さく、結合に関与しない孤立電子対の存在などにより構造柔軟性に富んでいる。これまで、光、熱、電子線、電界などによって誘起されるカルコゲナイド非晶質半導体の組織や構造の変化が、光吸収、屈折率、化学的溶解性、電気伝導性、金属元素の拡散などの諸性質に大きな影響を与えることが報告されている。

カルコゲナイドガラスを中心とする非晶質体が、熱的、光学的に可逆的あるいは非可逆的に示す光誘起現象としては、結晶化（Crystallization）[3,4],光黒化（Photo darkening）[5,6,14,18~20],光漂白(Photo bleaching)[7,10,24,28,29],光重合(Photo polymerization)[10,30~33], 光析出（Photo surface deposition）[11~12,22],光添加（Photo doping）[1,2,8,9]等の現象があり、本研究に直接関係するものは光添加（フォトドーピング）である。この現象は、カルコゲナイドガラスとある種の金属の二層膜に光を照射すると、金属が非晶質中へ異常拡散する現象であり、1965 年に旧ソ連の M.T.Kostyshin らによって発見されて以来、認知されるようになった。この現象は、高記録密度薄膜等への応用が期待されてきた。フォトドーピング以外に光拡散(Photo-diffusion)、光溶解(Photo-dissolution)と呼ばれることもある。フォトドーピング現象は、非晶質の物性に大幅な変化を引き起こすため応用上極めて重要である。フォトドーピングによって非晶質中に金属が拡散することで、非晶質の光透過率、電気伝導度、化学溶解度など物理・化学的性質が著しく変化する。この性質を利用して様々な光学的応用が期待され、光メモリ素子、フォトレジスト材料、印刷材料など実用化に至っているものもある。しかし、物性的研究よりも実用的技術に関する応用研究が先行し、フォトドーピング機構を説明する統一的な見解がいまだに得られていない。ドープ領域を原子レベルで微視的に観察した報告例も数少ない。一般には、非晶質 As-S, As-Se などの As 系非晶質カルコゲナイドが多く研究されており、報告例も多数存在する。

非晶質 Ge-S と Ag によるフォトドーピングは報告例が非常に少ない。これは、非晶質 Ge-S が他の系に比べてバンドギャップが大きいことが知られており、この系でフォトドーピングを行うためには、紫外域の光が必要であることもその理由の一つであると思われる。しかし、非晶質 Ge-S を利用したフォトドーピングでは、As 系非晶質カルコゲナイド系に比べ、側方への拡散が少ないと言われている。また、As 系非晶質カルコゲナイド系に比べて毒性がなく、熱的に安定であるという利点もある。

そこで本研究では、Ge 系非晶質カルコゲナイドにおけるフォトドーピング機構の解明を目的としその振る舞いを詳細に調べた。従来の研究報告に多く見られた巨視的で定性的な実験ではなく、微視的で定量的な取り扱いを目指した。さらに高解像度リソグラフィや光導波路と言った工学的応用例についても、試作も含めて検証することを試みた。

*1 筑波技術大学　障害者高等教育研究支援センター　助教
*2 東海大学　工学研究科　光工学専攻
*3 東海大学　工学部　光・画像工学科　教授

2. フォトドーピング現象の一般的特徴

ここでは、現在までに知られているフォトドーピング現象の主要な特徴について記述する。

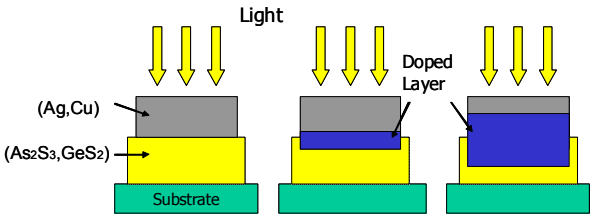


Fig. 1　Schematic drawings explaining photodoping process.

フォトドーピング現象についての過程を Fig.1 に示す。この現象は、カルコゲナイドを母材としたいくつかの系で観察されている。金属については、Ag や Cu の 1 価金属のほかに Ag_2S のような化合物も該当し、カルコゲナイド系非晶質半導体としては As(Ge)-S(Se)系が主である。

フォトドープされた金属は、非晶質のドープ層内でほぼ均一に分布し、拡散先端部分(diffusion front)といわれる急激に組成比が変わる界面を形成する。すなわち、Ag の分布は階段状(step-like)であり、このことは多くの実験から確かめられている。

従来の研究結果からフォトドーピングの過程は、一般に光照射時間に対してドープ層が徐々に飽和し変曲点を得て飽和するという S 字型応答を示し、いくつかの段階を経ると考えられている。D. Goldschmidt らは、次の 3 つの段階が存在するとした。第一段階は、反応が徐々に進む Induction Period と呼ばれる段階、第二段階は、金属膜の厚みが光照射時間に比例して減少する段階、第三段階は、金属膜の厚さが光照射時間の平方根に比例して減少し、次第に飽和していく段階である。この現象は、非晶質 As 系でのフォトドーピング現象で明確に観察されている。

また、フォトドーピングは非晶質物質の光学ギャップ程度のフォトンエネルギーを持つ光の照射で最も効果的に進む。フォトドーピングを引き起こす光の吸収位置については、S.R.Elliott、T. Kawagushi ら [11,15]は非晶質中のドープ層と非ドープ層の界面近傍であるとの見解を出しており、現在この考え方が主流になっている。

3．非晶質 Ge-S での Ag の高圧水銀灯を用いたフォトドーピング

非晶質 As-S 系と非晶質 Ge-S 系のフォトドーピング現象の差異を明らかにする目的で、従来用いられてきた高圧水銀灯を用いた非晶質 Ge-S での Ag のフォトドーピングの実験を行った。

3.1　試料準備

Corning7059 スライドガラスを基板とし、真空蒸着法を用い、6 x 10^{-5}torr の真空度、2~4nm/s の成膜速度で GeS_2 を約 100nm 蒸着した。通常、蒸着したままの未処理 GeS_2 薄膜はバルクガラスと異なり、異なる組成比を持つ球状分子の凝集構造をとると言われているため、熱アニール処理を行いバルクガラスの構造に近づけた薄膜を作製する。熱処理は、Ar ガス雰囲気中で 160℃とし、2 時間保持した。その膜に Ag を 0.3~0.5nm/s の成膜速度で 20nm 蒸着し二層膜を作製した。これには、GeS_2 の場合と同様に真空蒸着法を用いた。Ag を蒸着後は、遮光して冷所で保存した。

3.2　光照射

フォトドーピング誘起用光源は高圧水銀灯を用い、546.1nm フィルターを通じて照射した。照射強度は 0.5W/cm^2 であった。

3.3　測定

In-situ 状態での実験を試みるため、分光エリプソメトリーを用いて、光照射を行いながら測定を行った。装置の主な仕様を次に記す。

JASCO M-150 型分光エリプソメータ
偏光変調素子：PEM(Photo-elastic Modulator)
周波数：50kHz、入射角：60°
測定時間：~1min/scan（波長 550nm~850nm）

測定手順は次の通りである。

1)　所定時間光照射を行う。（光照射以外の部分は遮光）
2)　分光エリプソメータで測定を行う。
3)　再び、所定時間光照射を行う。
4)　この作業を繰り返す。

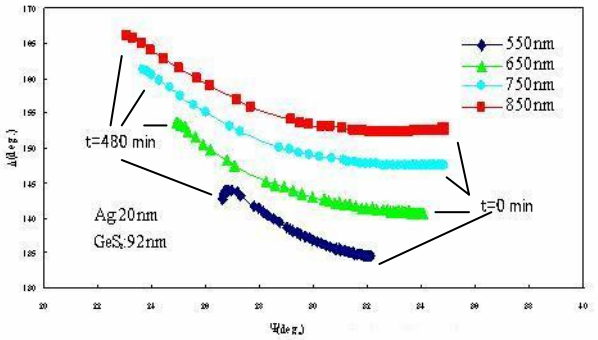


Fig. 2　Changes of ellipsometric parameters of Ψ and Δ after light irradiation up to 480min. at different wavelengths.

得られた偏光解析パラメータΨ, Δの照射時間依存性を波長別に Fig.2 に示す。0min~480min まで光照射を行った。この時間には測定時間は含まれない。また、GeS_2 の膜厚は、ターリ・ステップで測定した結果を用いた。Ag の膜厚は 20nm に設定した。他の波長に比べ、バンドギャップ光に近い 550nm の挙動が注目される。偏光解析パラメータに対して Fitting を行って得た光学パラメータを Table 1 に示す。この結果を基に照射時間に対する各層の膜厚変化を示したものが、Fig. 3 である。比較のため、He-Ne レーザの波長である 632.8nm での値に注目した。

Ag 層は、GeS_2 層へのドーピングの結果、反応初期から徐々に減少していくが(0min→45min)、母材である GeS_2 は最初の段階ではあまり減少を示さない(0min→45min)。それに対してドープ層である Ag:GeS_2 は急激にその厚みを増加し(0min→45min)、Ag や GeS_2 の減少量を遙かに超えて膜厚が増加しているのが注目される。その後、母材である GeS_2 が大きく減少し始める時に(60min→240min)、ドープ層はごく短時間プラトー状態となる(45min→60min)。その後ドープ層は増加するが、やがて飽和し、膜厚が減少傾向となる。Ag が完全になくなると、母材である GeS_2 はその減少をやめ、膜厚はあまり変化しない。

Table 1　Change of thickness for each layer derived from the fitting to ellipsometric parameters Ψ and Δ.

Irradiation Time	Ag Layer(nm)	Ag:GeS2 Layer(nm)	GeS2 Layer(nm)	Data	Δ	Ψ
0(min)	18	0	96	Fitted	140.952	34.089
(n,κ)	(1.03-4)		(1.51-0)	Observe	140.702	34.0828
3(min)	17	0	95	Fitted	139.808	33.578
(n,κ)	(1.03-4)		(1.51-0)	Observe	140.697	34.0055
45(min)	15	61	93	Fitted	140.85	34.807
(n,κ)	(1.03-4)	(2.9-0)	(1.51-0)	Observe	140.865	33.1928
60(min)	13	60	88	Fitted	142.575	32.943
(n,κ)	(1.03-4)	(2.9-0)	(1.51-0)	Observe	142.074	30.9587
105(min)	10	71	70	Fitted	142.294	31.783
(n,κ)	(1.03-4)	(2.8-0)	(1.51-0)	Observe	142.074	30.9587
180(min)	5	66	50	Fitted	145.732	28.326
(n,κ)	(1.03-4)	(2.9-0)	(1.51-0)	Observe	145.237	28.2472
240(min)	3	66	42	Fitted	148.145	26.218
(n,κ)	(1.03-4)	(2.8-0)	(1.51-0)	Observe	148.229	26.7761
360(min)	1	56	38	Fitted	152.204	24.637
(n,κ)	(1.03-4)	(2.8-0)	(1.51-0)	Observe	152.328	25.3607
480(min)	0	55	35	Fitted	153.881	24.916
(n,κ)	(1.03-4)	(2.7-0)	(1.51-0)	Observe	153.591	24.8799

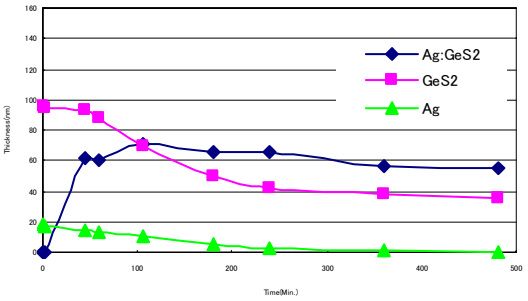


Fig. 3　Change of thickness in each layer of Ag:GeS_2 after of light irradiation for photodoping.

カルコゲナイドの母材を GeS_2 から As_2S_3 に変更し、同様の実験を行い、測定結果を基に Fitting から得られた結果を Fig. 4 に示す。

As_2S_3：150nm、Ag：30nm の二層膜で、作製方法は GeS_2 と同じ真空蒸着法で作製され、光照射等も同一条件である。

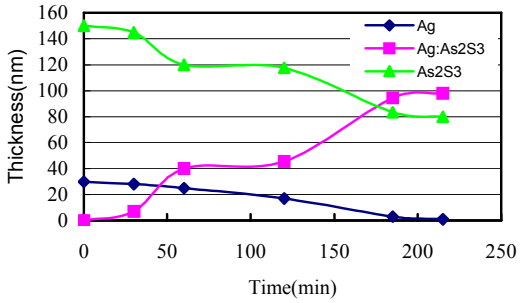


Fig. 4　Change of thickness of each layer of Ag:As_2S_3 after light irradiation for photodoping.

従来、様々な研究報告などで指摘されている、フォトドーピングの 2 段階の反応が各層の膜厚変化に見て取れる。即ち、反応初期(0min→30min)では各々の膜厚があまり変化せず、第一段階と呼ばれる段階(30min→60min)では、Ag の減少の割合に比べ母材である As_2S_3 の急激な減少が見て取れる。さらに、プラトー(60min→120min)を経て、Ag と As_2S_3 が大きく減少し、ドープ層が増加する第二段階(120min→180min)があり、飽和に至る。

ところで、Ag/As_2S_3 二層膜と Ag/GeS_2 二層膜のフォトドーピングの違いは、Fig.3 と Fig.4 の結果から Fig.5 のように示される。

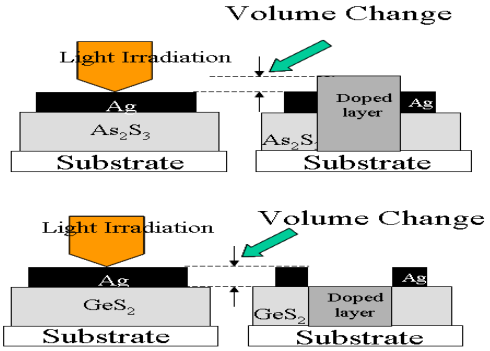


Fig. 5 Schematic diagram showing the difference in photodoping for As_2S_3 and GeS_2

Fig.5 で、光が照射された領域だけドープ層が形成され、未光照射の場所は Ag が残る。また、Ag/As_2S_3 二層膜のフォトドーピングでは、Ag が全て消費された場合は、母材である As_2S_3 に比べ、ドープ層（Ag:As_2S_3）が、膜厚が同じか増加するのに対して、Ag/GeS_2 二層膜のフォトドーピングでは、Ag が全て消費された場合は、母材である GeS_2 に比べ、ドープ層（Ag:GeS_2）が、膜厚が同じか減少することが伺える。この二つの物質の差異は、特にドープ層の成長において著しいものがある。また、Ag の変化傾向にはあまり差がないが母材のカルコゲナイドについては物質の差と考えられ、非晶質 GeS_2 のフォトドーピングが非晶質 As_2S_3 フォトドーピングと異なった反応メカニズムを示すものなのかは、後にモデルを示して検討を行っている。これらの結果を基に非晶質 GeS_2 のフォトドーピングについて、さらに実験を進めることとした。

4．レーザーを用いたフォトドーピング

従来は、フォトドーピングに高圧水銀灯とバンドパスフィルターを用いた光源を利用してきたが、より定量的な実験を行う目的で光源に各種 LASER を利用することとした。

4. 1　LASER の種類

光源として、レーザを含む次の 3 種類を利用した。

He-Ne LASER (波長 632.8nm)

He-Cd LASER (波長 441.5nm)

100W Hg-Lamp (波長 546.1nm フィルター付)参照用

出力は何れも 1mW である。

試料は、GeS_2 を真空蒸着法 (1.0×10^{-5} Torr) で 200nm 堆積し、さらに、Ar ガス雰囲気下で 200℃，2 時間、熱アニール処理を行い、その後 Ag を 100nm 堆積したものを用いた。

作製された試料に上記光源を利用して光照射し、フォトドープを行った。光源と試料の距離は 10cm で光源以外の光は遮光して行った。時間毎に光照射を止めて分光光度計による測定を行い、フォトドーピングの評価を行った。

得られた各光源毎の分光特性を Fig.6, Fig.7, Fig.8 に示す。

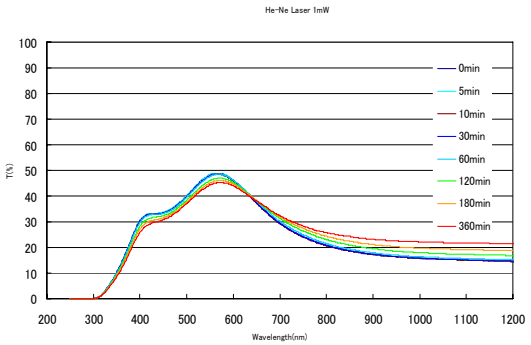


Fig.6 Change of transmission spectra after He-Ne laser irradiation for photodoping.

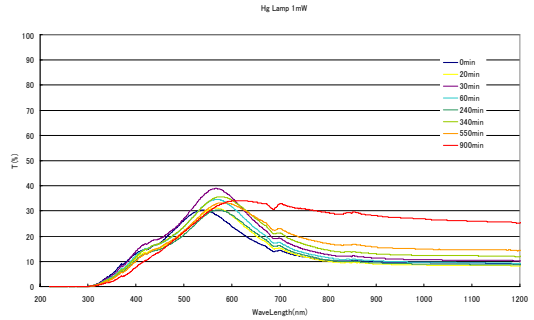


Fig.7 Change of transmission spectra after High Presser Hg lamp irradiation for photodoping.

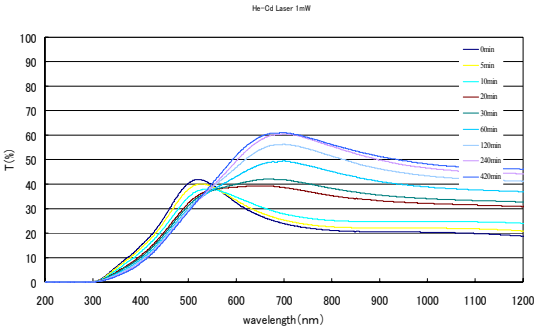


Fig.8 Change of transmission spectra after He-Cd laser irradiation for photodoping

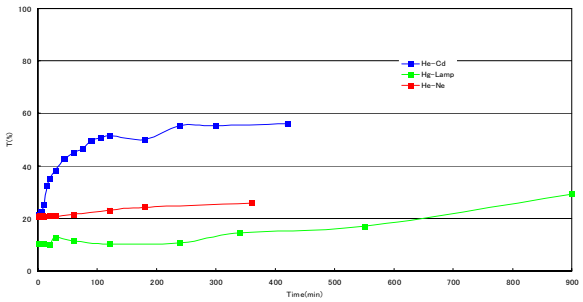


Fig.9 Change of transmittance at 800nm for photodoping films irradiated by each light source

フォトドープに利用した光源ごとにドーピングの進行度合いが異なっていることが見て取れるが、Fig.6＜Fig.7＜Fig.8 の順で時間的に進行度合いが早くなっていることがわかる。

そこで、この結果をもとにドーピングによる透過率変化が明確に見られる 800nm での時間変化を取り出したものが、Fig. 9 である。

波長の長い He-Ne レーザでは、1mW 出力ではフォトドープの反応速度が極めて遅くなる。Hg-Lamp は、初期段階では最も効率が悪いが、長時間照射するとある程度反応を示す。He-Cd レーザでは短時間で反応が進み 4 時間程度で飽和に至る。GeS_2 のバンドギャップが 450nm 程度であることを考えるとこの光源によるドープ速度の差は妥当であると思われる。

He-Cd レーザや Hg-Lamp では、経時変化と共にやや透過率が下がる部分があり、複数の反応段階があることが示唆される。

4.2 LASER 強度依存性

次に、ドーピング効果が明確に現れる He-Cd レーザを利用し、その強度の違いによるドーピング速度の違いについて検討を行った。これは、レーザでフォトドーピングを行った場合、レーザの強度によってドーピング速度にどのような違いがあるか、また、ドーピングに対するエネルギー利用効率を知り、定量的な扱いに対する検討を行うためである。

4.1 と同一条件で作製された試料を用いた。レーザ出力は、1mW, 7mW, 15mW の三種類でおこなった。分光光度計で得られた結果を Fig.10(a)(b)(c) に示す。

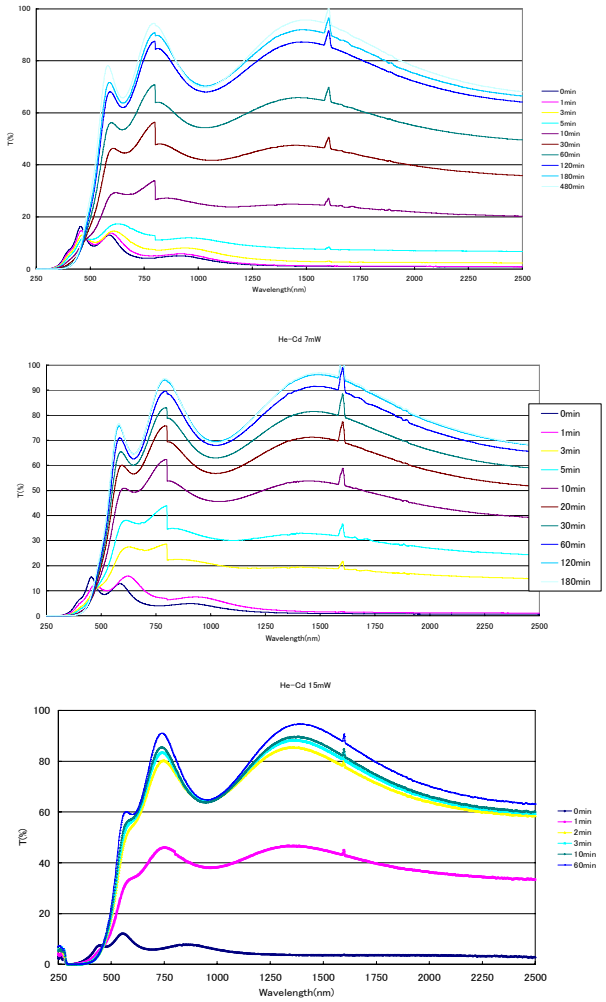


Fig.10 Characteristic curves dependent on He-Cd laser powers. (a) 1mW, (b) 7mW, (c) 15mW

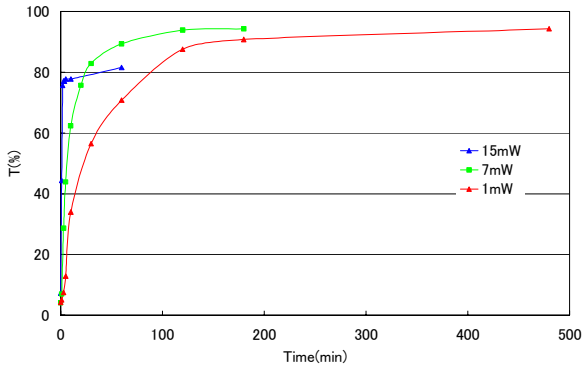


Fig.11 Spectroscopic characteristic curves at 800nm

出力別特性では、高出力の場合効率よくドープが進む様子が伺える。特に 1mW と 15mW を比べると明らかに効率が違うことが示唆される。そこで、800nm において出力別の透過率の違いを示したものが Fig.11 である。

Fig.11 の照射出力による飽和時間の違いに注目して、飽和時間に至る迄に要する照射エネルギーを考察した。飽和に至る時間（図中矢印）で三つの出力別比較を行い検討した。これを Fig.12 に示す。

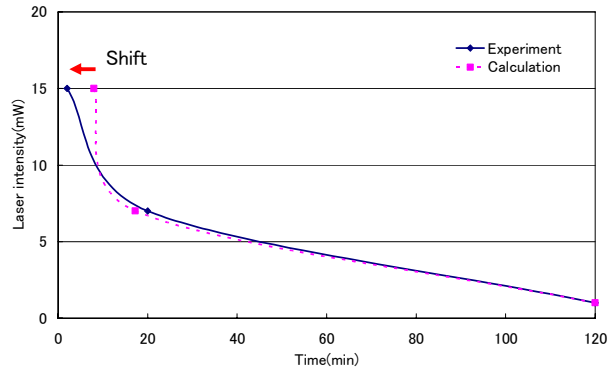


Fig.12 Irradiation energy curve required to reach saturation of doping

破線は 1mW と 7mW の飽和時間に至るエネルギー量（7.5J）から算出された曲線であり、実線が測定値である。レーザ出力と照射時間からフォトドープによる飽和時間のエネルギー量を定量的に計算すると、次のようになる。

1mW:7.2J、7mW:8.4J、15mW:1.8J

飽和時間に至るエネルギー量が小さいほど量子効率がよく、逆にエネルギー量が多いと、効率が悪くなる。そこで、レーザ出力 15mW に注目すると、飽和時間に至るエネルギー量は計算上 7～8J 必要であるが、実際には 1.8J 程度のエネルギーで飽和している。このことは 1mW に比べて 15mW の効率の良さが約 4 倍以上であり注目される。逆に 7mW では効率が悪くなっているが誤差の範囲と思われる。この結果についてはさらに検討をする必要があると思われる。

5．AFM による微視観察結果

原子間力顕微鏡(AFM)は大気圧下で原子レベルの分解能を有する顕微鏡であり、試料表面の微細形状のみならず表面粗さなど画像解析が容易にできるという特徴がある。観察対象としては導電性試料だけでなく、高分子などの絶縁物の観察にも有効で、走査型電子顕微鏡(SEM)のように金属蒸着などの前処理を必要としない。また液中でも測定できるという利点がある。

AFM の動作原理は、カンチレバーと呼ばれる微小な探針と試料表面間に働く原子間力（斥力あるいは引力）を検出し、その力が一定になるように試料表面を走査し、表面凹凸を描き出すというものである。この力は、カンチレバーの変位で検出する。カンチレバー背面にレーザを照射し、反射光を 4 分割のフォトディテクタに入射させ、光の変位量として検出する。

5.1　ドープ層/非ドープ層境界観察による Ag ドープ量の測定

測定には、デジタル・インスツルメンツ社製タッピング・モード AFM （NanoScope Ⅲa） を使用した。Ag/GeS_2 二層膜（65nm/300nm）に He-Cd レーザ(441.6nm・10mW)を 60min 照射し、分光透過率測定で飽和したと思われるものを用いてドープ領域と非ドープ領域の境界を観察した。観察像を Fig.13 に示す。

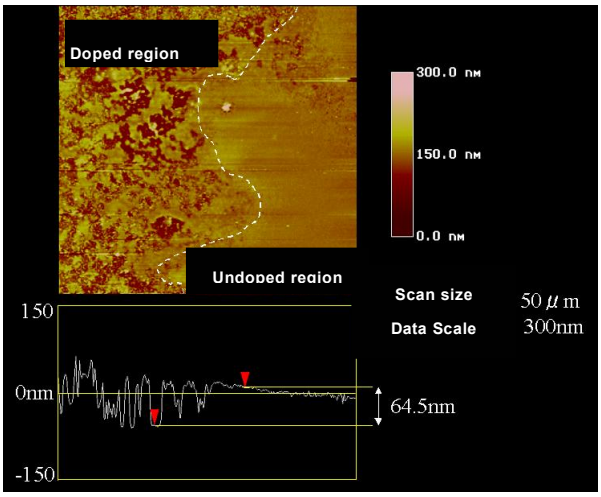


Fig.13 AFM image around the boundary between doped and undoped region

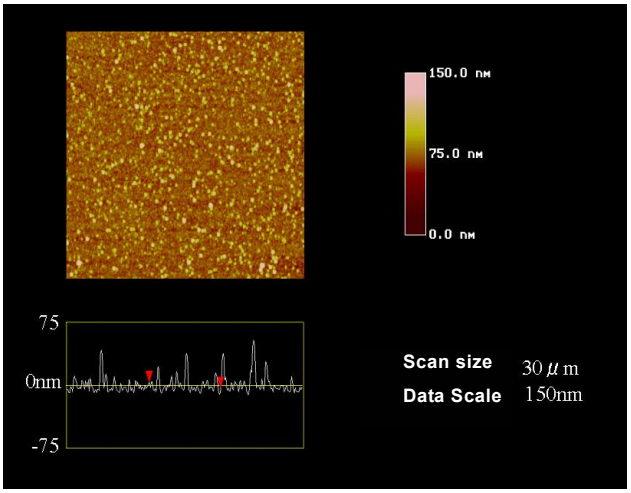


Fig.14 AFM image at the center of doped region

Fig.13 中の上図は境界領域を 50×50μm でスキャンした平面画像で、濃淡は高低差を表し、下図はその断面の様子を表す。ド

ープ層/非ドープ層の境界では Ag 層が GeS_2 層内に下方向に拡散した層と、未だ拡散を起こさず、Ag が表面に残っている層が斑模様になっている。非ドープ層と Ag 拡散した層はおよそ 65nm の高低差がある。Ag が拡散した領域に関しては、成膜したほぼ全ての Ag が垂直方向に拡散した事を示している。次にドープ層の中央の様子を観察した。その像を Fig.14 に示す。中央はほぼ均一に Ag が拡散し、凹凸が点在している様子は伺えない。ドープ層の中央と境界近辺では、Ag 拡散の様子に差異が見受けられた。レーザ光の断面強度はガウシアン分布とよばれる分布をしており、中心が強く周辺になるほど弱くなる。このことが Ag 拡散の様子に差異を生じさせたと考えられる。

フォトドーピングの機構は、D.Goldschmidt らが提唱するように、複数の段階を経て進行するとされる。これまでの観察結果から、GeS_2 を母材として用いた場合の Ag フォトドーピングは、Fig.3 に示すように、縦方向に拡散する第一段階と、横方向に拡散して、Ag/GeS_2 層を均一に形成していく第二段階が存在すると仮定した。そこで、照射時間ごとドープ層の中央の様子を微視観察しフォトドーピングの進行の様子を追及することとした。

5.2 照射各時間ごとのドープ層の微視観察

Ag/GeS_2 二層膜に He-Cd レーザ(441.6nm・10mW)を 1 分、2 分、3 分、5 分、10 分照射し、各状態の微視観察を行った。AFM 像を Fig.15 に示す。

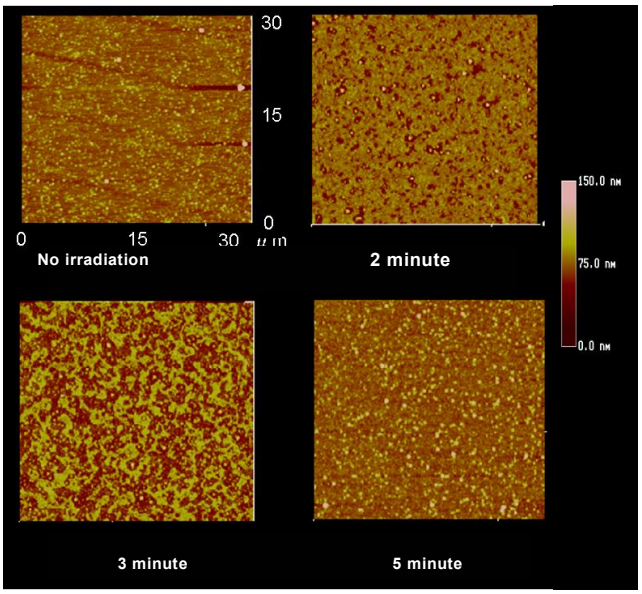


Fig.15 AFM images at doped region after different irradiation time for thermally annealed GeS_2 layer

照射 1 分間の表面状態は、微視的な構造変化を捉えることができなかった。2 分照射では、Ag がある領域を選択して縦方向に拡散していき、微細領域に凹形状を形成し始めている。 照射 3 分では、縦方向への拡散を終え、平面的にドープ領域を拡大していくように見受けられる.照射 5 分を過ぎると、ドープ層は均一に形成され表面粗さは少ない。10 分照射の表面状態は 5 分照射の状態と同様であった。

5.3 熱アニール処理の有無による Ag ドープ機構の変遷

Ag 拡散領域を決定する要因として、母材となるカルコゲナイドの分子構造が大きく影響するのではないかと考えられた。ダングリングボンドや Wrong bond(Ge-Ge 結合・S-S 結合等)が数多く存在する箇所に優先的に Ag 拡散が起こると推察した。GeS_2 は、熱処理を施す事によりダングリングボンドや Wrong bond を減少させ、正規の構造に近づける。母材を構成する分子の結合状態が異なるため、Ag 光拡散の様子も異なる事が予想された。 そこで熱アニール未処理の Ag/GeS_2 二層膜について同様の光照射、微視観察を行った。その様子を Fig. 15 に示す。熱アニール未処理の GeS_2 を母材として用いた Ag 光拡散は飽和に至るまでの照射時間が短く、1 分ほど照射したものは飽和している過程においても Ag が拡散する領域に違いが見られた。

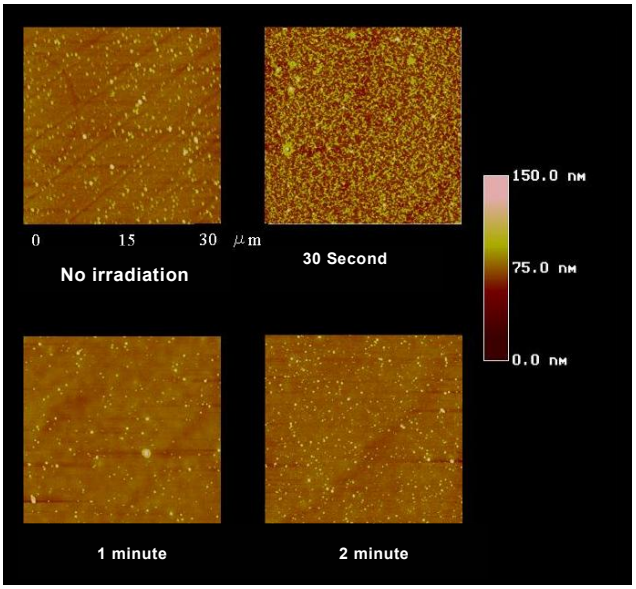
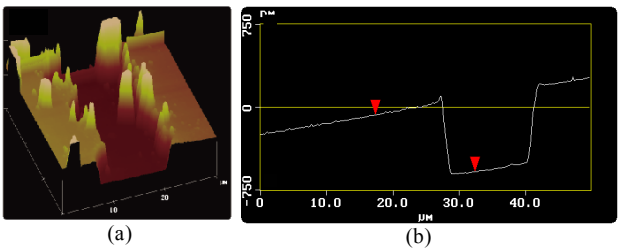


Fig.16 AFM images at doped region after different irradiation time for thermally non-annealed GeS_2 layer

5.4 Ag:GeS_2 ドープ層の拡散の様子

Ag:GeS_2 ドープ層の拡散状況を確認するため、Ag がほぼ消費されて、飽和したと思われる試料について AFM によって観察したものが Fig.17 である。これは、レーザ顕微鏡によって Ag/GeS_2 の二層膜に He-Cd レーザ（325nm）で光照射を行ったものである。Fig.13 の結果から Ag の厚みは 65nm 程度と考えられるので、水平線が斜めになっているが、750 と表示されているスケールは 75nm である。Ag がドープした領域の垂直方向の様子はほぼ直線であり、また、底面も非常になめらかで、ステップライク 7)といわれるフォトドーピング現象の特徴が示されている。AFM による観察結果はノイズが多いが、フォトドーピングの垂直方向の情報を示している。



(a) (b)

Fig. 17. Fine processed Ag/GeS_2 film using laser microscope. 3D surface morphology(a) and surface profile were observed by AFM(b)

6．フォトドーピング機構の考察

まず、GeS_2を構成する主なネットワークを Fig.18 に示す。

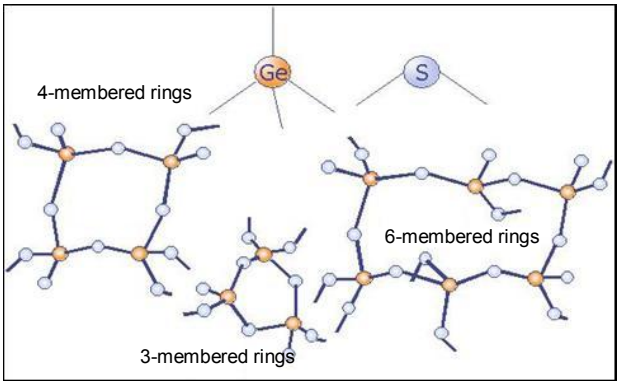


Fig.18 Typical network models for GeS_2

蒸着したままの熱アニール未処理 GeS_2薄膜は異なる組成比、3 員環構造や 4 員環構造分子の凝集構造をとるといわれている。フォトドーピングは光照射により、Ag 膜から金属（Ag）‐半導体（GeS_2）界面ポテンシャルを越えて電子が放出・励起され、Ag は一価の正イオン Ag^+となる。GeS_2膜中では、照射された光を吸収して電子－正孔対を生じる。アモルファス中では、中性ダングリングボンド D^0が電子－正孔対のうちの、移動度が大きい電子と結合して、負のダングリングボンド D^-となり、それが Ag^+とクーロン力で引き合って GeS_2中に拡散していくと考えられる。Fig.19 に示すように、ダングリングボンドと呼ばれる未結合手が数多く存在し、Ag^+を数多く引き寄せるため熱アニール処理した GeS_2より Ag 拡散が早く飽和したと考えられる。

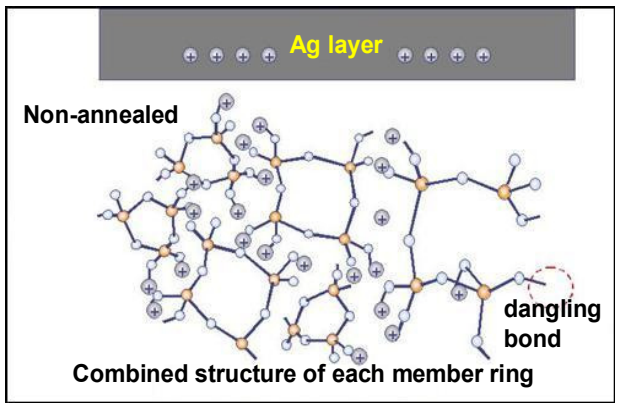


Fig. 19 Ag diffusion model by photodoping for non-annealed GeS_2 film

一方、熱アニール処理を加えられた GeS_2は、ネットワーク構造が熱による運動エネルギーを得、寄せ集まっていただけの各員環を大きなネットワークとして再結合し、安定な状態となる。(Fig.20)

そのことにより、未結合手の存在が、未処理のものと比較すると少ない。これが、熱アニール未処理のものよりドーピング速度が遅くなる要因であると考えられる。さらに光照射を続けることで、欠損状態で結合していた箇所が、正孔捕獲、不対電子を発生させる。そこへさらに Ag^+を引き寄せる働きが生じると考えられる。Ag^+が結合したネットワークは、さらに光照射が続けられると Ag を含めた構造で安定になろうとする。その結果周辺の員環は、歪みを造り再び正孔捕獲、不対電子を発生させやすい状態となる。

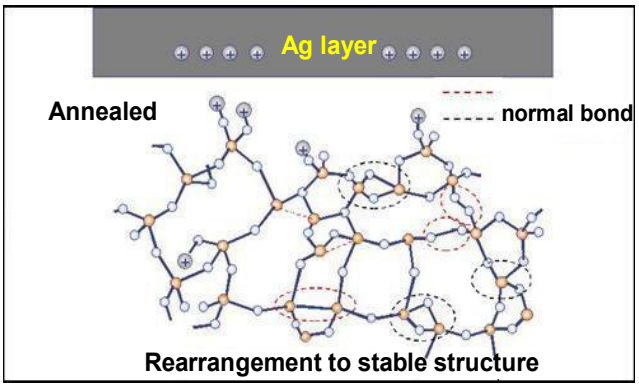


Fig. 20 Ag diffusion model by photodoping for annealed GeS_2 film

これを繰り返すことで Ag 拡散は横方向へと進行し、飽和に至ると考えられる。(Fig. 21)

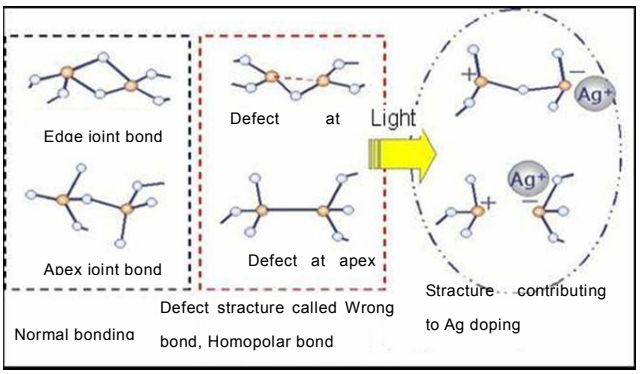


Fig.21 Defect structures of bonding contributing to Ag photodoping

次に、Ag/As_2S_3二層膜のフォトドーピングが体積膨張するのに比べて Ag/GeS_2二層膜では体積が収縮するかについて検討する。As 系の場合、非晶質の構造が 2D 的である。そこへ Ag がドープすると 2D 構造に Ag が無理矢理入り込むため 2D 構造が崩れて 3 D 的な構造を示すものと思われる。つまり、Fig. 22 のように Ag がドープすることにより元の母材よりもドープ層の厚みが増加するような構造変化が考えられる。

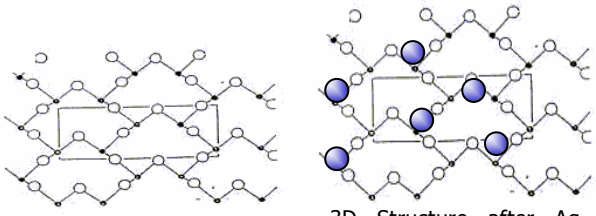


Fig. 22 Schematic drawings showing the volume expansion after Ag doping

一方、Ge 系の場合は、母材の構造が 3D 構造に近く、Ag がドープすると Ag が架橋となって 3D 構造が 2D 構造的に変化すると考えられる。(Fig. 23)

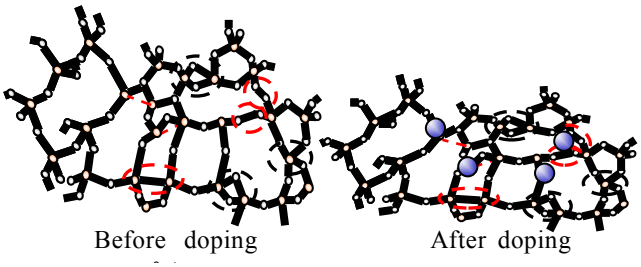


Fig. 23. Volume shrink in Ge amorphous chalcogenide after Ag doping

つまり、欠損状態で結合していた箇所が、Ag^+と結合すると、安定的になろうとしたネットワークは、３D 構造から２D 構造へ変化しようとする。光照射が続く間は、Ag がなくなるか、母材が飽和するまで、Ag を取り込んだ構造で安定になろうとすると考えられる。

これらの状態変化を確認するためには、ラマン分光などでさらに内部構造を調べる必要がある。

７．結論及び課題

本実験では、母材のネットワーク構造が Ag フォトドーピング機構に大きく関与している可能性を示した。成膜時や熱アニール処理などの過程でカルコゲナイドを形成する分子のネットワークを制御する事で Ag が拡散する領域をコントロールする事が可能であると考えられる。これまでカルコゲナイド単層の光構造変化と光金属拡散は独立した光誘起現象として考えられてきた。しかし我々は、カルコゲナイドが構造を変化させる事により金属拡散を促進させると結論付けた。

また、母材となる非晶質カルコゲナイドでも As_2S_3 と GeS_2 では Ag フォトドーピングのメカニズムに差異があることを示した。特に従来 Ag/As_2S_3 二層膜でのフォトドーピングでは銀ドーピングによって、ドープ層が厚み増加傾向を示すのに対し、Ag/GeS_2 二層膜では、厚みが減少傾向を示すことが AFM による観察結果などによって可視化で示すことが出来た。

今後の課題としては、今回の実験系は、母材の結合状態に関して詳しい測定を行う事が挙げられる。また、ラマン分光法による内部構造を調べたり、X 線電子分光法やラザフォード後方散乱方等を用いて、深さ方向への Ag 拡散の様子を調べる必要があると思われる。

参考文献

1) H.Sakuma,I.Shimizu,H.Kokada and E.Inoue : Bull.Chem.Soc.Jpn.,44(1971)
2) J.Dersner and G.B.Stringfellow:J.Phys.&Chem Solids,29(1968)
3)J.Feinleib,J.P.deNeufville,S.C.Mosand S.R.Ovshinsky:Appl.Phys.Letters,19(1971)
4) S.A.kenoneman:Appl.Phys.Letters,19(1971)
5) J.S.Berkes,S.W.lng.Jr. and W.J.Hillegas:J.Appl.Phys.,42(1971)
6) K.Tanaka,M.Kikuchi and H.Mizuno:Solid State Commum.,12(1973)
7)M.T.Kostyshin,E.V.MikhailovskayandP.F.Romanenko:Sov.Phys.Solid State,8(1966)
8) L.Shimizu,H.Sakuma,H.Kokoda and E.Inoue:Bull.Chem.So.Jpn.,44(1971)
9) T.Wagner,M.Frumar and V.Suskava:J.Non-cryst.Solids,93(1987)
10) 田中一宣：アモルファス半導体の基礎（オーム社、1982）
11) S.Maruno and T.Kawaguchi:J.Appl.Phys. ,46(1975)
12)丸野重雄:応用物理,50(1981);S.Maruno:J.Non-cryst.Solids,59＆60(1983)
13)丸野重雄,川口健:第７回新材料創製討論会予稿
14)T.Igo and Y.Toyoshima:J. Non-cryst.Solids,11(1973)
15)S.R.Elliott:J. Non-cryst.Solids,,130(1991)
16)J.Pxocharski,J.Przyxsuki and M.Teodorczyk:J. Non-cryst.Solids,93(1987)
17)G.Kluge:Phys.status solids,A101(1987)
18)K.Tanaka,Nakajima and Odajima:Philos.Mag.,B54(1986)
19)S.T.Laksmikumar:J. Non-cryst.Solids,88(1986)
20)H.Sakuma, I.Shimizu, H.Kokada and E.Inoue:J.Japan Soc.Appl.Phys.,41(1972)
21)A.V.Kolpbov,S.R.Elliottand M.A.Taqirdzhanov:Phil.Mag.,B61(1990)
22)A.E.Owen,A.P.Fieth and P.J.S.Ewen:Philos.Mag.,B52,53(1985)
23)T.Wagner and M.Frumar:J. Non-cryst.Solids,116(1990)
24)K.Tanaka and M.Kikuchi:Solid state Common.,11(1972)
25)S.Maruno:J. Non-cryst.Solids,24(1977)
26)V.A.Danko,I.Z.Indunti and I.V.Minko:Proceedings of the International Conference on the Non-Crystalline Semiconductors, Uzhgorod,(1989-b)
27)H.Kahnt,F.Schirrmeister and A.Feltz:Phys.Stat.Sol.(a),108(1988)
28)D.E.Sayers and F.W.lytle:Amorphous and Liquid semiconductors, edited by J.Stuke and W.Brenig(Taylor&Francis,London,1974)
29)K.Tanaka and M.kikuchi:Solid State Common.,13(1973)
30)K.Tanaka:Jap.J.Appl.Phys.,25(1986)
31)S.Onari,K.Asai and T.Arai:J. Non-cryst.Solids,76,77,78(1985)
32)A.J.Lowe,S.R.Elliott and G.N.Greaves:Philos.Mag.,B54(1986)
33)J.P.deNeufvill,S.C.Moss and S.R.Ovshinsky:J. Non-cryst.Solids,13(1973,1974)
34)日本ビーコ株式会社:走査型プローブ顕微鏡トレーニングノート(2001)
35)日本ビーコ株式会社:Tapping mode AFM オペレーションガイド(2000)
34)内野隆司:固体物理〈アモルファス半導体と関連物質〉特集号 Vol.37(12)(2002)