

カルコゲナイドガラスの光誘起体積変化と光黒化：
その場同時観察

**Photoinduced Volume Changes and Photodarkening in
Amorphous Chalcogenides:
In situ Simultaneous Measurements**

2007 年 1 月

池田 豊

目 次

第 1 章 序 章	1
1.1 緒言	1
1.2 研究の背景	1
1.3 研究の目的	3
1.4 本論文の構成	3
第 2 章 カルコゲナイドガラスの光黒化と光誘起体積変化	7
2.1 光黒化現象 (Photodarkening: PD)	7
2.2 光誘起体積変化 (Photoinduced Volume Expansion: PVE)	8
2.3 光黒化モデルと光誘起体積膨張モデル.....	8
第 3 章 光誘起体積変化計測システムの開発	13
3.1 従来の光誘起体積変化計測法.....	13
3.1.1 光干渉式膜厚計.....	13
3.1.2 干渉式膜厚計を用いた膜厚変化その場計測.....	15
3.1.3 従来の計測法の問題点.....	16
3.2 新しい光誘起膜厚変化計測システムの開発.....	17
3.2.1 高精度高速形状変形計測法.....	17
3.2.2 位相シフト法の原理.....	19
3.2.3 位相シフト干渉計の膜厚変化その場計測への応用における改良.....	23
3.2.4 位相シフト干渉計の構成.....	25
3.2.5 プローブ光について.....	26
3.2.5.1 プローブ光波長の検討.....	26
3.2.5.2 プローブ光のパワー密度.....	27
3.2.5.3 プローブ光の試料表面反射位相遅れについて.....	27
第 4 章 バンドギャップ変化計測システムの開発	33
4.1 一般的なバンドギャップ計測法.....	33
4.1.1 T_{auc} プロットによるバンドギャップ推定.....	33
4.1.2 吸収係数計測によるバンドギャップ推定.....	33
4.1.3 吸収係数変化 $\Delta\alpha$ をバンドギャップ変化の代わりに評価する方法.....	34
4.2 新しい CCD カメラを用いた分光分析システムの開発	34
4.2.1 従来の PD その場計測.....	34
4.2.2 分光分析システムによる PD 計測の原理.....	35
4.2.3 分光分析システムの構成.....	38

4.2.4	プローブ光および CCD カメラ	39
4.2.4.1	CCD カメラの分光感度特性	39
4.2.4.2	プローブ光の波長	40
4.2.4.3	プローブ光のパワー密度	40
第 5 章	光黒化(PD)および光誘起体積膨張(PVE)同時計測システムの開発	43
5.1	新しい PD および PVE 同時計測システムの開発	43
5.1.1	PD および PVE 同時計測システムの構成	43
5.1.2	PD および PVE 同時計測システムの光学システム	45
5.1.3	PD および PVE 同時計測システムの計測プログラム	46
5.2	励起光の光源と照射方法	48
5.2.1	励起光波長の検討	48
5.2.2	励起光のパワー密度およびビーム径	49
5.2.3	プローブ光の影響について	50
第 6 章	試料作製	53
6.1	基板材料選択の重要性	53
6.1.1	熱伝導性に関する検討	53
6.1.2	有限要素法による熱解析	54
6.1.2.1	熱解析モデル	54
6.1.2.2	熱解析プログラムの作成	55
6.1.2.3	熱解析の結果	64
6.1.3	基板材料選択の結論	67
6.2	蒸着試料の作製	68
6.2.1	a-As ₂ Se ₃ および a-Se 薄膜の熱蒸着法による試料作製	68
6.2.2	フラット蒸着と斜方蒸着	68
6.2.3	熱処理について	70
6.3	試料および試料の固定法	70
第 7 章	実験結果および考察	73
7.1	a-As ₂ Se ₃ の光誘起体積変化計測結果	73
7.1.1	フラット蒸着した a-As ₂ Se ₃ 薄膜の体積変化	73
7.1.2	斜方蒸着した a-As ₂ Se ₃ 薄膜の体積変化	74
7.2	Se の光誘起体積変化計測結果	75
7.2.1	フラット蒸着した a-Se 薄膜の体積変化	75
7.2.2	光照射による温度上昇に起因する体積変化	76
7.3	a-As ₂ Se ₃ 光誘起体積変化の光照射強度依存性	79
7.4	a-As ₂ Se ₃ の光誘起変化同時計測結果	81
7.4.1	同一時間軸上での光誘起体積変化と光黒化	81

7.4.2	吸収係数変化 $\Delta\alpha$ のプローブ光波長依存性.....	85
7.5	吸収係数変化 $\Delta\alpha$ 計測における薄膜の光干渉の影響.....	86
7.6	結論	93
第 8 章	総括	95
8.1	本研究により得られた成果.....	95
8.2	今後の計画	96
発表論文リスト.....		97
謝辞.....		99
原著論文.....		101

図表目次

表 3-1 : 試料のエネルギーバンドギャップと光吸収端.....	27
表 5-1 : a-As ₂ Se ₃ および a-Se のバンドギャップと光吸収端波長.....	49
表 5-2 : 3つの照射光のパワー密度, 波長, ビーム径.....	50
表 6-1 : 基板材料の物性定数.....	65
表 6-2 : 照射条件.....	65
表 6-3 : 伝熱条件.....	65
表 6-4 : 実験に使用した基板の材質および形状.....	69
表 6-5 : 試料の熱処理について.....	70
表 7-1 : a-As ₂ Se ₃ の PVE の光照射強度依存性 (励起光波長 532 nm)	80
図 2-1 : a-As ₂ Se ₃ の構造模式図.....	7
図 2-2 : a-As ₂ S ₃ の PVE とバンドギャップ変化の時間変化 (Ke. Tanaka [6]).....	8
図 2-3 : Bond-Twisting モデル (Ke. Tanaka [7])	9
図 2-4 : Bond-Braking モデル (Kolobov et al. [9]).....	9
図 2-5 : 層構造クラスタの反発とスリップモデル (Shimakawa et al. [10])	10
図 3-1 : 光干渉分光式膜厚計原理図.....	13
図 3-2 : 単層薄膜への入射光と反射光.....	14
図 3-3 : 干渉式膜厚計を用いた光誘起膜厚変化その場計測システム	15
図 3-4 : 干渉式膜厚計を用いた a-As ₂ S ₃ の光誘起体積変化 (Ganjoo et al. [2]).....	16
図 3-5 : Twyman-Green 干渉計.....	17
図 3-6 : 位相シフト法の原理.....	19
図 3-7 : 位相シフト法 7 フレーム法による採取画像の例.....	23
図 3-8 : 位相シフト干渉計の改良.....	23
図 3-9 : 微小表面変位実時間計測装置機器構成 (Ikeda and Shimakawa [7]).....	25
図 3-10 : 微小表面変位実時間計測装置光学系構成図 (Ikeda and Shimakawa [7])	26
図 3-11 : a-As ₂ Se ₃ の屈折率 n と消衰係数 k	30
図 3-12 : 室温 (300 K) における a-As ₂ Se ₃ の光吸収係数.....	31
図 4-1 : 透過率計測による PD その場観測.....	35
図 4-2 : 分光分析光学系.....	36
図 4-3 : 分光分析用 CCD カメラ画像.....	36
図 4-4 : 分光分析システムによる a-As ₂ Se ₃ 薄膜の計測データ	37
図 4-5 : 分光分析システム計測データを用いた a-As ₂ Se ₃ の τ_{auc} プロット例.....	38
図 4-6 : 分光分析システム構成図.....	39
図 4-7 : CCD カメラ Sony XC-EI50 の分光感度特性.....	39

図 4-8 : プローブ光源の波長分布.....	40
図 5-1 : 新しい同時計測システムの構成.....	43
図 5-2 : PD・PVE 同時計測システムの光学系配置図.....	46
図 5-3 : PD および PVE 同時計測システムプログラムのダイアログ.....	47
図 5-4 : PD および PVE 同時計測システムデータ解析プログラムのダイアログ.....	48
図 5-5 : 励起光と PD 計測プローブ光, PVE 計測プローブ光.....	49
図 6-1 : カルコゲナイドガラス光誘起変化実験用試料の構造及び形状.....	55
図 6-2 : 三次元熱伝導モデル.....	55
図 6-3 : 6 面体 20 節点アイソパラメトリック要素.....	56
図 6-4 : 円板の中心線を含む 6 面体 20 節点要素.....	57
図 6-5 : 円板の中心線を含む要素とひとつ外側の要素との結合.....	57
図 6-6 : 熱伝導モデルの要素分割.....	58
図 6-7 : 開発した熱解析プログラムのメインダイアログ.....	64
図 6-8 : 基板の温度上昇および表面高さ増加シミュレーション.....	66
図 6-9 : 非定常解による時間経過に伴う温度と表面高さ変化 (ガラス基板).....	67
図 6-10 : 蒸着方法.....	69
図 6-11 : 試料の構造と形状.....	71
図 7-1 : フラット蒸着した a-As ₂ Se ₃ 薄膜の光誘起体積変化の高さマップ.....	73
図 7-2 : フラット蒸着した a-As ₂ Se ₃ 薄膜の PVE 時間変化.....	74
図 7-3 : 斜方蒸着した a-As ₂ Se ₃ 薄膜 (厚さ 609 nm) の PVC 時間変化.....	75
図 7-4 : a-Se 薄膜の光誘起体積変化.....	76
図 7-5 : a-Se 薄膜の温度上昇に起因する体積変化.....	77
図 7-6 : a-Se 薄膜の温度上昇に起因する体積変化の高さプロファイルの変化.....	78
図 7-7 : a-As ₂ Se ₃ の PVE の照射強度依存性 (Δh の時間変化).....	80
図 7-8 : 飽和高さおよび反応時間の照射強度依存性.....	81
図 7-9 : 同時計測システムで得られた a-As ₂ Se ₃ 薄膜 PVE の高さマップの例.....	82
図 7-10 : a-As ₂ Se ₃ 薄膜の同時計測実験における体積の時間変化.....	83
図 7-11 : a-As ₂ Se ₃ 薄膜の同時計測実験結果.....	84
図 7-12 : a-As ₂ Se ₃ 薄膜の同時計測実験における $\Delta\alpha$ の波長依存性.....	85
図 7-13 : a-As ₂ Se ₃ 薄膜の同時計測実験における τ_{auc} プロットの時間変化.....	86
図 7-14 : 薄膜の光干渉.....	87
図 7-15 : 干渉の影響による透過光の変化.....	90
図 7-16 : 干渉の影響による吸収係数 α の誤差.....	91
図 7-17 : a-As ₂ Se ₃ 薄膜の透過分光分析による吸収係数計測の例.....	92
図 8-1 : 開発中の真空中・低温での PD・PVE 同時その場計測システム.....	96

第 1 章 序章

1.1 緒言

カルコゲナイドガラス (Chalcogenide Glasses) はカルコゲン系アモルファス半導体 (Amorphous Chalcogenide Semiconductor) とも呼び、カルコゲン原子、またはカルコゲン原子を含む複数の元素により構成される非晶質物質である。カルコゲナイドガラスは、古くは amorphous- (以下、a-と略す) Se の光伝導性を利用した電子写真、サチコンと呼ばれるテレビジョン画像撮像管の光電変換面、最近では DVD-RAM の相変化膜や X 線イメージセンサなどに応用されている。このようにカルコゲナイドガラスは、市場価値の高い産業的応用例が少なくないが、その物性は未だに解明されていない部分が多い。

カルコゲナイドガラスは結晶とは異なり、多くの準安定状態をもつ特徴がある。カルコゲナイドガラス光誘起変化の研究が進み、例えば、光により準安定状態を自由に制御することができるようになれば、現在の DVD-RAM のような相変化ではなく、アモルファス状態の中で複数の状態を遷移させることが可能となり、1 つのマークで多値記録を実現することができ、現在と比較し 10 倍以上の記録密度を得ることができると考えられる。

このように、カルコゲナイドガラスは未知のポテンシャルを秘めた物質であり、本研究ではこれまで筆者が培ってきた光計測技術と情報処理技術を生かし、光誘起現象の「計測」という側面と、「コンピュータシミュレーション」という側面から、カルコゲナイドガラス光誘起現象の新しい知見を得ることに主題を置く。

1.2 研究の背景

約 30 年間にわたり、アモルファス半導体の電氣的または光学的特性を知るため、数多くの研究がなされてきたが、それらの多くが未だに解明されていない。中でも、カルコゲナイドガラスが準安定 (metastable) な光誘起構造変化や、光誘起欠陥生成を示すことが良く知られているが、それら光誘起現象を引き起こす機構は未だに不明な点が多く、議論の対象になっている[1-8]。

これらの変化の多くは可逆変化である。十分アニールされた $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ および $a\text{-As}_2\text{S}_3$ のアモルファス蒸着薄膜に光照射を行うことによって、光吸収端が長波長側に移動する光黒化現象 (photodarkening: PD) は、ガラス転移温度 (T_g) より低い温度で加熱すると、元の状態に戻る可逆現象である[1,2]。また、十分アニールされた $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ および $a\text{-As}_2\text{S}_3$ のアモルファス蒸着薄膜に、光照射することによって膜厚が増加し (photoinduced volume expansion: PVE)、その後ガラス転移温度より低い温度で加熱すると膜厚が減少し復元する。これも PD と同様に可逆現象であることが知られている[2]。

第 2 章で詳しく述べるが、PD を説明する主要なモデルは次にあげる三つに集約されるであろう。すなわち、(i) bond-twisting によるカルコゲン原子の孤立電子対 (lone pair: LP) 間の相互作用の増加 [3,4]、(ii) bond-breaking による共有結合の弱体化 (反結合軌道のエネルギーの低下) [6,9]、(iii) 光キャリアのクーロン反発によるカルコゲン層状構造のスリップ[10]である。

これらのモデルの正当性についてさまざまな議論がなされているが、現在のところ決定的な結論には至っていない。これら変化の過程を知るため、光照射中にその場観測し時間変化を調べることが非常に重要なことであると考えられる。そこで Ganjoo らは、 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ 薄膜の光照射中および光照射後の膜厚の時系列変化を知るためその場計測を行い、光照射終了直後に膜厚が減少することを見出し、光生成キャリアの減少がこの膜厚減少に寄与している可能性が強いことを示した[11]。また、 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ 薄膜の光吸収係数変化のその場観測を行い、過渡的 PD の存在を確認した[12]。しかし、これまでに行われた PVE その場観測は、手作業で原始的なものであり、さらに光干渉による膜厚計測を行うので、屈折率が変化することが判っている光誘起変化の計測では、計測信頼性にも問題を含んでいた。

このように、光誘起変化の過程を理解し、カルコゲン系アモルファス半導体の物性を探る上で、PD および PVE のその場計測は必要不可欠であり、さらにサイクル時間が短く精度の高い計測を、長時間にわたり自動的に行うことができる装置の開発が望まれていた。

1.3 研究の目的

前節で述べたように、カルコゲナイドガラスの光誘起現象の中でも、かなり古くから研究されている光誘起体積変化（光誘起体積増加を Photoinduced Volume Expansion: PVE と呼び、光誘起体積減少を Photoinduced Volume Contraction: PVC と呼ぶ）と、光誘起バンドギャップシフトである光黒化 (PD) および光白化 (Photobleaching: PB) についても、いくらかのモデルが提案されてはいるが、未だにその機構は明らかでない。PD と PVE の間には、何らかの相互作用があると考えられているが、これまでにそれらの変化を、光照射中と光照射後に、同じ時間軸の上で計測されたことがなかった。

本研究では、位相シフト干渉計 (Phase Shifting Interferometer: PSI) を応用した三次元形状計測装置を開発し、カルコゲナイドガラス光誘起体積変化その場計測システムを製作し、試料の光照射に伴う体積変化をリアルタイムで計測する。さらに、CCD カメラを用いた、分光分析用光学系を組み合わせ、1 台の PC により画像データ処理を行い、PD と PVE のデータをリアルタイムに採取し、これまで成し得なかった、同じ試料の同じ場所で、同一時間軸上での PD と PVE の同時その場計測を可能にする。上記システムにより、PVE その場計測および PD と PVE の同時その場計測を行い、これまで得ることができなかった、これらの変化に関するデータと情報を採取し、考察とシミュレーションを行い、PD と PVE の機構解明の足がかりを得ることを目的とした。

1.4 本論文の構成

第 2 章では、カルコゲナイドガラスの光誘起現象の中でもよく知られた PD と PVE の概要を説明し、それら変化の相互関係について述べ、現在までに提案されているモデルを紹介する。

第 3 章と第 4 章では、PD と PVE の従来 of 計測方法を紹介し、さらに新しく開発した位相シフト法を応用した表面形状計測システムと、コンピュータ解析分光分析システムの、計測原理を詳しく説明する。特に、表面形状計測システムでは、ナノメートルレベルの変化を計測対象とするので、試料、試料ホルダ、干渉計構成部材などの、周囲温度変化に伴う熱勾配を主因とする構造ひずみが計測結果に重大な影響を与え

る。これを回避するために、データ処理によるこれら影響を自動的にキャンセルする方法を発明し特許出願したので、その内容を詳しく説明する。

第5章では、第3章で述べる位相シフト法を応用した表面形状計測システムと、第4章で述べるコンピュータ解析分光分析システムを組み合わせるため、新しい光学系を考案し、さらに画像データ解析PCと計測プログラムを共通化して、PD・PVE同時その場計測システムとして完成させたことを述べ、さらに実験に用いた光照射条件などを説明する。

第6章では、試料作製について述べる。本研究においてPVEの計測には、従来の膜厚計測の代わりに、位相シフト法を応用した表面形状計測システムを使用するから、試料を蒸着する基板の熱膨張が計測結果に重大な影響を与える。特に基板の選定について詳しく述べ、さらに基板の熱解析を行うためのシミュレーションプログラムを開発し、基板の温度上昇と熱膨張について、コンピュータシミュレーションで確かめた。これらについても詳しく説明する。

第7章では、PVEその場計測、およびPD・PVE同時その場計測の実験結果を述べ、詳しく考察する。PVEその場計測では、 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ および $a\text{-Se}$ の過渡的PVEと準安定PVEが明確に観測され、さらにPVEの光照射強度依存性などについて述べる。PD・PVE同時その場観測では、PVEが指数関数的に変化するのに対し、PDは拡張指数関数(Stretched Exponential)的に変化することが確かめられ、PDとPVEが、直接的に1対1の関係ではないことが証明される。また、光吸収係数変化が波長に依存し、高エネルギー領域では低エネルギー領域と比較してPDの進行が大きく遅いことが判ったことも述べる。光吸収係数変化の計測に関する問題点を、シミュレーションや数値計算法を取り入れて、詳しく検証する。

第8章では総括として、この研究での成果物や、この研究で判ったことなどをまとめて述べ、さらに今後の展望などを述べ、本論文を締めくくる。

参考文献

- [1] J. P. de Neufville, S. C. Moss, and S. R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids*, 13, 191 (1973-1974).
- [2] K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* 35&36, 1023 (1980).
- [3] Ke. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* J. Non-Cryst. Solids 59&60, 925 (1983).
- [4] Ke. Tanaka, *Rev. Solid St. Sci.* 4, 641 (1990).
- [5] K. Shimakawa, A.V. Kolobov, and S.R. Elliott, *Adv. Phys.* 44, 475 (1995).
- [6] A.V. Kolobov and K. Tanaka, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* vol.5, edited by H.S. Nalwa (Academic Press, SanDiego, 2001) p.47.
- [7] K. Shimakawa, *Photo-induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, edited by A.V. Kolobov (Wiley-VCH GmbH&Co.KGaA, Weinheim, 2003) p.58.
- [8] Jai Singh and K. Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors* (CRC Press, London and New York, 2003) p. 277.
- [9] S. R. Elliott, *J. Non-Crystalline Solids*, 81, 71 (1986).
- [10] K. Shimakawa, N. Yoshida, A. Ganjoo, Y. Kuzukawa, and Jai Singh, *Philos. Mag. Lett.* 77, 153 (1998).
- [11] A. Ganjoo, Y. Ikeda, and K. Shimakawa, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2119 (1999); *J. Non-Cryst. Solids* 266-269, 919 (2000).
- [12] A. Ganjoo, K. Shimakawa, K. Kitano, and E.A. Davis, *J. Non-Cryst. Solids*, 299-301, 917 (2002).

第 2 章 カルコゲナイドガラスの光黒化と光誘起体積変化

2.1 光黒化現象 (Photodarkening: PD)

カルコゲナイドガラスにバンドギャップ近傍の光子エネルギーをもつ光を照射すると、光学バンドギャップが減少することが知られている[1,2]。これは光吸収が増加することにつながり、「黒化」するので、光黒化と呼ばれている。代表的なカルコゲナイドガラスのひとつである、 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ の構造模式図を図 2-1 に示す。 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ においては、3 配位の As 原子と 2 配位の Se 原子が結合し、層状構造をつくっている。カルコゲナイド系ガラスはこのように、S, Se, Te などのカルコゲン原子に、結合に寄与しない電子対（孤立電子対または Lone-pair electron: LP）をもつ特徴がある。

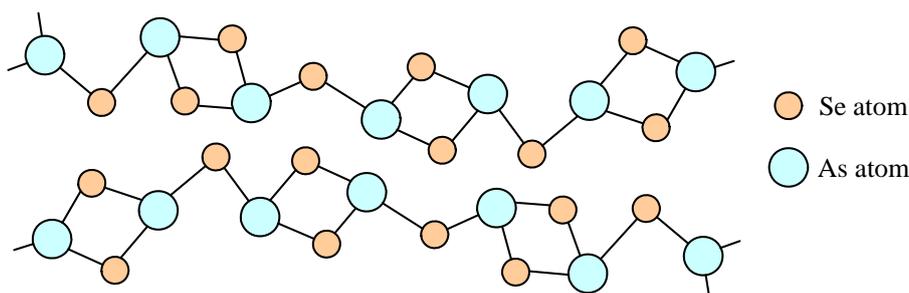


図 2-1 : $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ の構造模式図

一般的に、カルコゲン系アモルファス半導体の PD の原因は、カルコゲン原子 ($a\text{-As}_2\text{Se}_3$ においては Se) の LP の役割が大きいと考えられている[1]。すなわち、カルコゲン系アモルファス半導体の価電子帯 (Valence band: VB) 頂上部は LP によって構成されており、構造変化により LP-LP 相互作用が増加することによって、LP のエネルギー状態が高くなり VB 頂上部が高くなるが、伝導帯 (CB : Conduction band) 下部は変化がないためバンドギャップが小さくなり、吸収端が長波長側に移動するいわゆる光黒化 (PD) が起こる。

2.2 光誘起体積変化 (Photoinduced Volume Expansion: PVE)

カルコゲナイドガラスにバンドギャップ近傍の光子エネルギーをもつ光を照射すると、体積が増加、または減少することが知られている[1-5]. 現在のところ、PVEが起こる機構は解明されていない. 一般的に、As系カルコゲナイドガラスに光照射を行うと光黒化 (PD) に伴い、体積膨張 (PVE) が起こる. 最近までPDとPVEは、同じ原因で起こり、1対1の相関としてPVEはPDの別の側面であると考えられてきた. Ke. Tanaka [6] は計測実験により、これらの時間変化が異なることを発見し、PDはPVEと直接的な関連がないと考えられるようになった. Ke. Tanakaによる計測結果を、図2-2に示す.

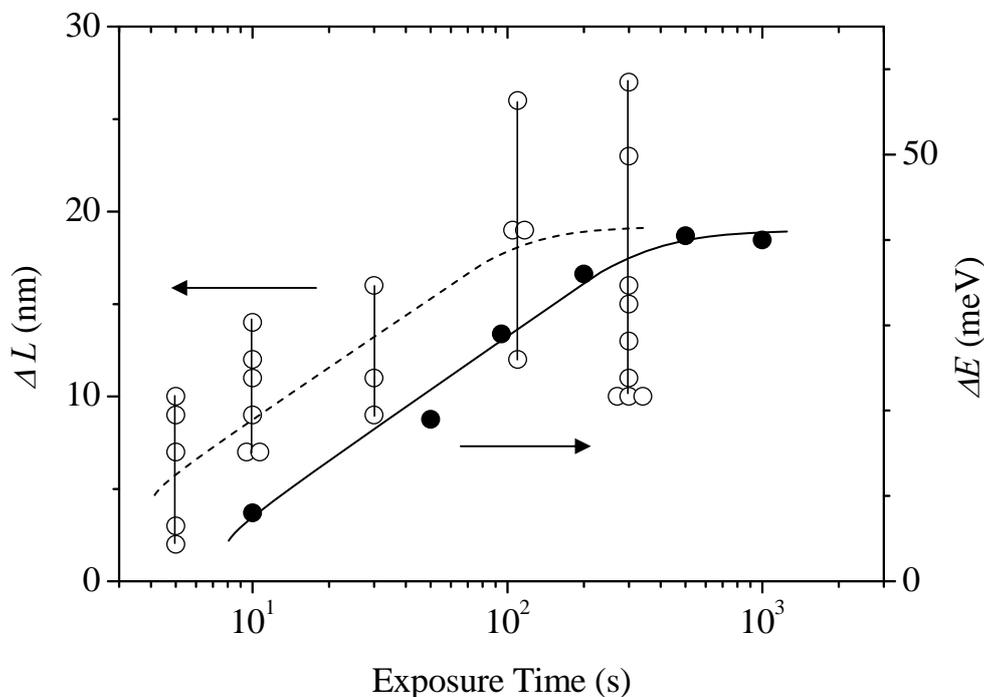


図 2-2 : a-As₂S₃ の PVE とバンドギャップ変化の時間変化 (Ke. Tanaka [6])

2.3 光黒化モデルと光誘起体積膨張モデル

2.1 で述べたように、カルコゲン原子の LP の相互作用の変化が、PD を引き起こしているに違いない. 前章で述べたように、主として3つのモデルが提案されている.

1 つは Bond-twisting モデルである[1-7]. これは, Se または S 原子の結合角 (Bond angle) が変化し, 結合が切断されることがなく原子の位置が変わり, LP 同士の相互作用が強くなり, 価電子帯 (VB) を広げて, その結果 PD を引き起こすと理解されている.

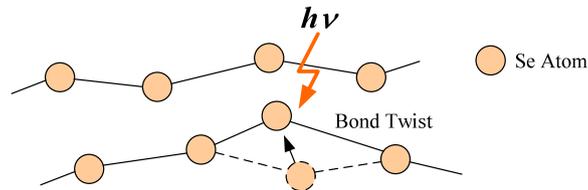


図 2-3 : Bond-Twisting モデル (Ke. Tanaka [7])

2 つ目は Bond-breaking モデルである[8,9]. 基本的なアイデアは Elliott [8]によって提案され, 実験的には a-Se にバンドギャップ光を照射し, X 線吸収端微細構造解析 (Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS) を用いて構造変化をその場観測した結果をもとに, 図 2.4 のように変化すると考えられている[9]. これは Se 原子同士の結合が切れ, 別の Se 原子と再結合し, 光誘起構造変化を引き起こすというアイデアをベースとするものである. 光照射中, Se 原子の平均配位数が 5% 増加するという EXAFS による観測結果から, 原子配列の無秩序さが増加し, PD を引き起こすと推測している. 光照射を止めると, これら原子結合の変化のほとんどが元の状態に戻るが, 少しだけ無秩序さの増加分が残る. これは a-Se の過渡的 PD が大きく, 準安定 PD が小さいことと良く一致しているという.

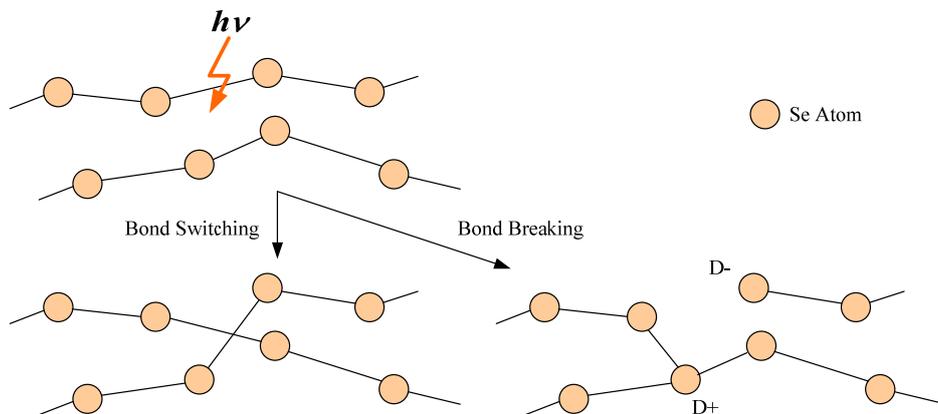


図 2-4 : Bond-Braking モデル (Kolobov et al. [9])

上述した2つのモデルはPDの起因について述べているが、PVEの説明が十分ではない。さらに、これらのモデルはある「特定」のカルコゲン原子が励起されることを前提にしている。VBの頂上部はLP帯により構成されており、すべてのLP電子は同じ確率で励起されるはずである。ある特定のLP電子が選択的に励起されるという理由が、明確でないように思われる。バンドギャップ照射により引き起こされるPDとPVEは、ピコ秒領域の変化が期待される原子結合の変化と比較し、実際には大変ゆっくりとした大きな変化であることから、微視的 (Microscopic) な作用ではなく、中間視的 (Mesoscopic) または巨視的 (Macroscopic) な相互作用が、それら変化を支配していると考え、次に示す3つ目のモデルが提案された。

3つ目のモデルはR-Sモデルと呼ばれ、PDおよびPVEが、層状構造クラスタのクーロン力による反発 (Repulsion) とスリップ (Slip) により引き起こされるというものである[10]。これを図2-5に示し、説明する。

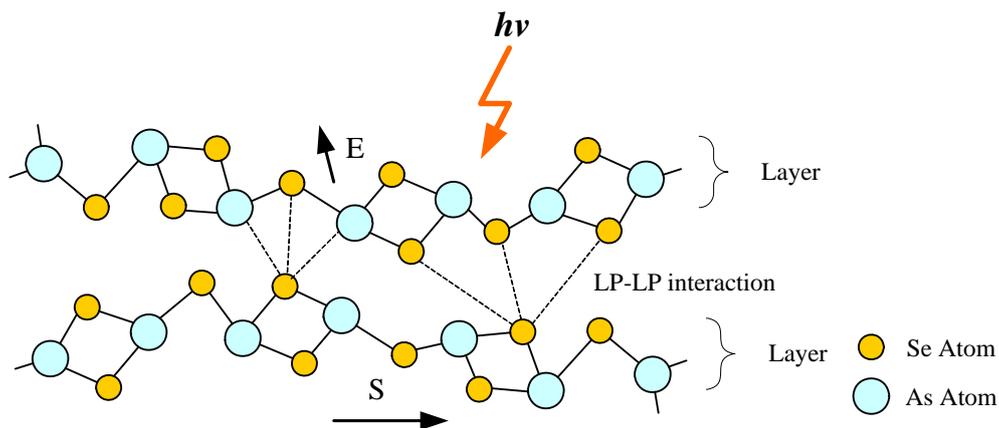


図 2-5 : 層構造クラスタの反発とスリップモデル (Shimakawa et al. [10])

光照射により生成された光キャリアが、電子と正孔の移動度の違いにより、移動度の大きな正孔は早く光照射領域から拡散するが、移動度の小さな電子は光照射領域に取り残されて、層状構造クラスタがマイナス電荷を帯びた結果、それら層構造クラスタどうしがクーロン力により反発し、矢印Eの方向に移動する。これがPVEになる。さらに、クラスタ間の間隔がわずかに広がることにより、横方向にも動きやすくなり、矢印Sの方向にクラスタが横滑りする。アニールによりカルコゲン原子のLP-LP相互作用が小さい状態に落ち着いていたものが、この横滑りによりLP-LP相互作用が強くなる。

なり[11], その結果 VB の頂上部を形成する LP のエネルギー状態が高くなり, PD を引き起こすというものである.

これまで, これらのモデルの正当性についてさまざまな議論がなされているが, 現在のところ決定的な結論には至っていない.

参考文献

- [1] Ke. Tanaka, *Rev. Solid St. Sci.* 4, 641 (1990).
- [2] K. Shimakawa, A.V. Kolobov, and S.R. Elliott, *Adv. Phys.* 44, 475 (1995).
- [3] K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* 35&36, 1023 (1980).
- [4] Y. Kuzukawa, Ashtosh Ganjoo and K. Shimakawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 227-230, 715 (1998).
- [5] Y. Kuzukawa, A. Ganjoo, K. Shimakawa, and Y. Ikeda, *Philos. Mag.* B79, 249 (1999).
- [6] Ke. Tanaka, *Phys. Rev. B* 57, 5163 (1998).
- [7] Ke. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* *J. Non-Cryst. Solids* 59&60, 925 (1983); *Philos. Mag. Lett.* 79, 25 (1999).
- [8] S. R. Elliott, *J. Non-Crystalline Solids*, 81, 71 (1986).
- [9] A.V. Kolobov, H. Oyanagi, K. Tanaka, and Ke. Tanaka, *Phys. Rev. B* 55, 726 (1997).
- [10] K. Shimakawa, N. Yoshida, A. Ganjoo, Y. Kuzukawa, and Jai Singh, *Philos. Mag. Lett.* 77, 153 (1998).
- [11] T. Watanabe, H. Kawazoe, and M. Yamane, *Phys. Rev. B* 38, 5677 (1988).

第 3 章 光誘起体積変化計測システムの開発

3.1 従来の光誘起体積変化計測法

3.1.1 光干渉式膜厚計

Kuzukawa ら[1]はカルコゲナイドガラスの光誘起体積変化を観察するため、大日本スクリーン製造株式会社製の光干渉分光式膜厚計ラムダエース VL-M6000 を使用した。この装置は図 3-1 で示すように、白色光を薄膜に照射し、薄膜の上面と下面からの反射光を重ね合わせた干渉光を、回折格子によって分光し、ライン型 CCD イメージセンサに投影して、イメージセンサの約 1600 個の素子に対して 400~800 nm の波長域の干渉光を、波長別に処理することができる構造を有する。CCD イメージセンサにて光電変換された干渉パターンはデータ処理用 PC に入力され、次に述べる計算がなされ、膜厚が求められる[2]。

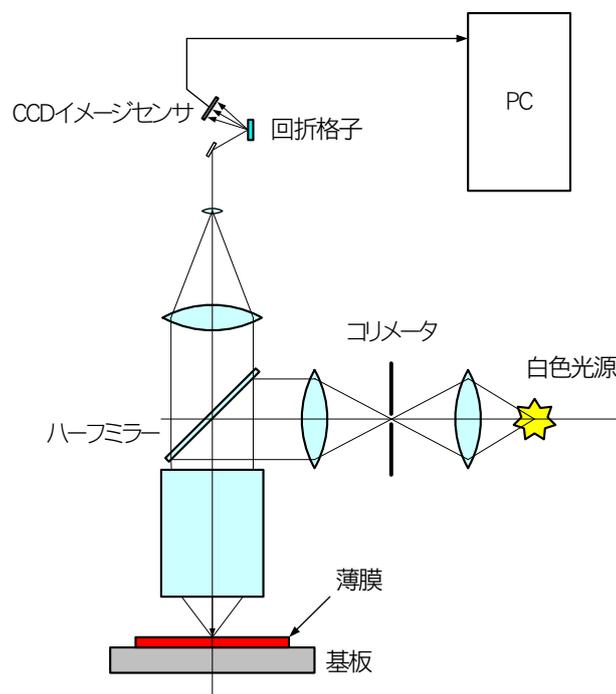


図 3-1 : 光干渉分光式膜厚計原理図

平坦な基板上的単層の薄膜に光が入射したときの反射光は、図 3-2 に示す反射光 I , II , および III を加え合わせたものになる。実際にはさらに薄膜の界面で反射を繰り返す。

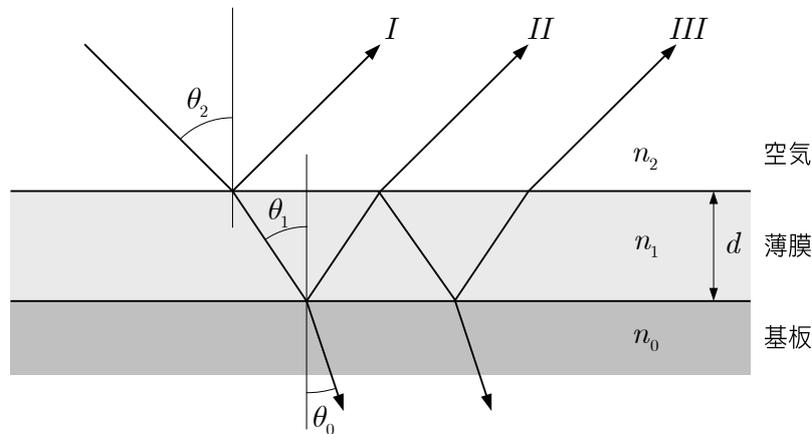
返す光が存在するが、これより高次の反射光は十分小さいと考えられるので省略する。簡単のため、振幅 1 の光を薄膜面に垂直に入射 ($\theta_0 = \theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$) させ、さらに薄膜の光吸収係数をゼロとしたときに得ることができる反射光の強度 $|A_0|^2$ は、

$$|A_0|^2 = 1 - \frac{4n_0n_1^2n_2}{n_1^2(n_0 + n_1)^2 - (n_1^2 - n_2^2)(n_0^2 - n_1^2)\sin^2 \frac{2\pi n_1 d}{\lambda}} \quad (3.1)$$

で与えられる。但し、プローブ光のコヒーレンス長が $n_1 d$ に比べて十分に長いものとする。実際には光源の振幅は波長分布をもつため、完全な反射面による強度データを基に正規化を行う。(3.1)を膜厚 d について解くと、

$$d = \frac{\lambda}{2\pi n_1} \sin^{-1} \frac{n_1 \sqrt{(1 - I_0)(n_0 + n_1)^2 - 4n_0n_2}}{\sqrt{(1 - I_0)(n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)}} \quad (3.2)$$

となり、求める膜厚 d は少なくとも薄膜の屈折率 n_1 の関数であることがわかる。但し、 $I_0 = |A_0|^2$ とする。



- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| n_2 空気の屈折率 (=1) | θ_2 薄膜への入射角 |
| n_1 薄膜の屈折率 | θ_1 基板への入射角 (薄膜の屈折角) |
| n_0 基板の屈折率 | θ_0 基板の屈折角 |
| d 薄膜の膜厚 | |

図 3-2 : 単層薄膜への入射光と反射光

3.1.2 干渉式膜厚計を用いた膜厚変化その場計測

Ganjoo ら[2]は光照射中および光照射直後の過渡変化をその場計測する要求を満たすため、計測に支障なく光照射を行うことができるよう試料台などの形状を改造することにより、同膜厚計を光誘起体積変化その場計測に使用した。図 3-3 に干渉式膜厚計を用いた光誘起体積変化その場計測システムの構成を示す。

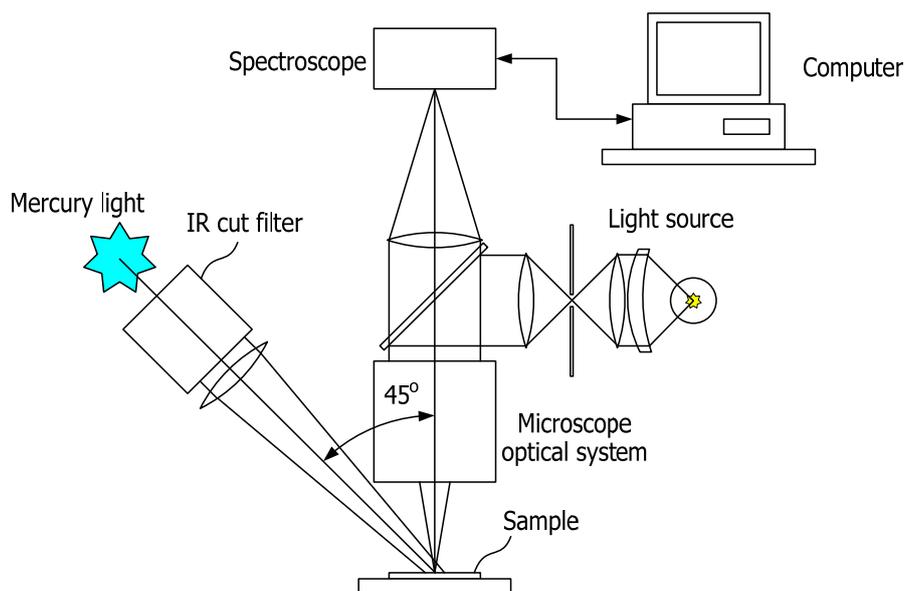


図 3-3 : 干渉式膜厚計を用いた光誘起膜厚変化その場計測システム

このシステムは、自動計測を行うことができず、もっぱら手動操作による計測を行っていた。このシステムによる $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ の光誘起体積変化計測結果の一例を、図 3-4 に示す。

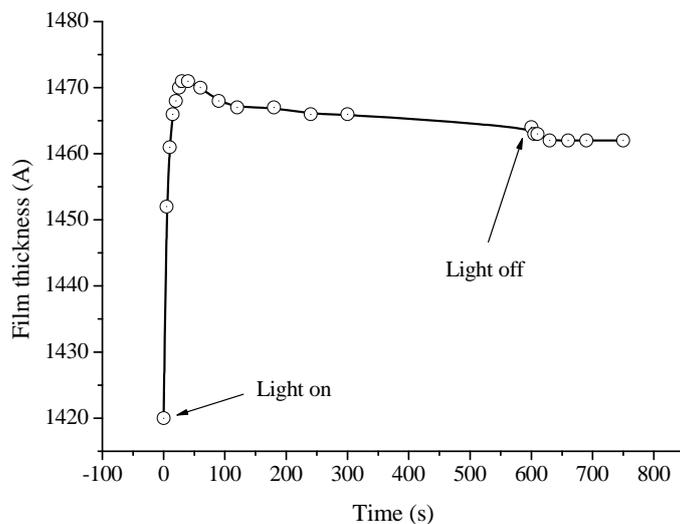


図 3-4 : 干渉式膜厚計を用いた a-As₂S₃ の光誘起体積変化 (Ganjoo et al. [2])

3.1.3 従来の計測法の問題点

本来、光干渉分光式膜厚計ラムダエース VL-M6000 は、半導体材料であるシリコンウェハー上に蒸着された薄膜の膜厚を測定するために開発されたものであり、この用途では薄膜の材質は十分安定していると考えられ、あらかじめ計測した材料の屈折率を膜厚計算に用いることに問題がない。しかし、カルコゲン系アモルファス半導体光誘起変化は、膜厚、光学バンドギャップの他、屈折率も変化するので[3]、薄膜の屈折率に依存する光干渉分光式の膜厚計では計測値の信頼性に不安を残す。

また、光干渉分光式膜厚計ラムダエース VL-M6000 の膜厚測定範囲は、約 5 μm の円内であり、より確実な測定のため、中心付近の点と前後左右にそれぞれ 1 mm および 2 mm の距離を隔てた点の合計 9 点の測定値の単純平均を測定値としていた。これを手動による操作で行っていたため測定に時間を要し、急激な過渡変化を測定することが不可能であった。一方、上記作業を長時間にわたり行うことも労力的に困難であり、自動化された、より信頼性の高い計測システムの開発が望まれていた。

3.2 新しい光誘起膜厚変化計測システムの開発

3.2.1 高精度高速形状変形計測法

図 3-5 に示すような Twyman-Green 干渉計[4]において、レーザーダイオード (LD) で発生させたコヒーレンス光をビームエキスパンダで適当なビーム径の平面波に変換し、この光束をビームスプリッタで分離し、試料と参照ミラーの両方に照射すると、両者から反射した光はビームスプリッタにより、加え合わされて干渉像としてスクリーンに投影される。投影された干渉像をコンピュータに入力するため、これを CCD カメラにより撮影するシステムとする。

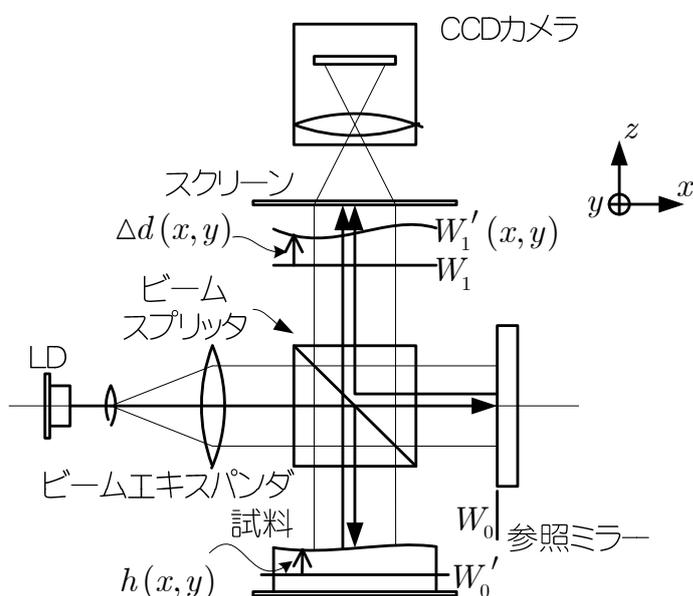


図 3-5 : Twyman-Green 干渉計

参照ミラー表面 W_0 と仮想的に同位相の面を W_0' とし、 W_0' から試料表面までの距離を $h(x, y)$ とする。 W_0 で反射してできた波面 W_1 とし、試料表面で反射してできた W_1 と同位相の波面を W_1' とすると、これらの二つの波面間の距離 $\Delta d(x, y)$ は二つの反射面での振幅反射率が同じであるとすると、

$$\Delta d(x, y) = 2nh(x, y) \quad (3.3)$$

で表される。但し n は、少なくともスクリーン面に接する雰囲気の屈折率であり、以後簡単のため $n=1$ とする。光の波長を λ とすると、これら 2 つの光の位相差 $\Delta\phi(x, y)$ は、

$$\Delta\phi(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta d(x, y) = \frac{4\pi}{\lambda} h(x, y) \quad (3.4)$$

となる。2 つの光の複素波面をそれぞれ、

$$u_0 = A_0 \exp\left[i\left(\frac{2\pi r}{\lambda} - \omega t\right)\right] \quad (3.5)$$

$$u_1 = A_1 \exp\left[i\left(\frac{2\pi r}{\lambda} - \omega t + \Delta\phi\right)\right] \quad (3.6)$$

とすると、この 2 つの光がつくる干渉による強度は、

$$\begin{aligned} I &= |u_0 + u_1|^2 = (u_0 + u_1) \cdot (\overline{u_0 + u_1}) = A_0^2 + A_1^2 + u_0 \cdot \overline{u_1} + \overline{u_0} \cdot u_1 \\ &= A_0^2 + A_1^2 + 2A_0A_1 \cos\Delta\phi \end{aligned} \quad (3.7)$$

であり、簡単のため $A = A_0 = A_1$ とすると、

$$I = 2A^2 (1 + \cos\Delta\phi) \quad (3.8)$$

となる。(3.8)に(3.4)を代入すると、強度分布 $I(x, y)$ は、

$$I(x, y) = 2A^2 \left[1 + \cos\frac{4\pi}{\lambda} h(x, y)\right] \quad (3.9)$$

となる。すなわちスクリーンには、参照面を平面とすれば試料の表面形状を表わす等高線が干渉縞として得られることがわかる。したがって、この干渉縞の位相を細かく測定することができれば、 $h(x, y)$ を求めることができる。実際には参照面となる参照ミラーの表面を完全な平面とすることは加工上困難であるため、試料の正確な表面高さ分布を求める用途ではなく、初期状態からの変位量分布を正確に求める目的に使用することができる。

干渉縞の位相を細かく測定する方法として、次に述べる位相シフト法を用いる。

3.2.2 位相シフト法の原理

位相シフト法の原理説明図を、図 3-6 に示す。レーザダイオード (LD) から発する光を、ビームエキスパンダにより十分な大きさの平行なビームに変換し、これをプローブ光とする。プローブ光はビームスプリッタにより、半分は直進し参照ミラーにより反射し、残りの半分は反射し直角に進み被検体表面で反射して、ビームスプリッタにより再び重ね合わされて干渉を起こし、スクリーンに干渉縞をつくる。

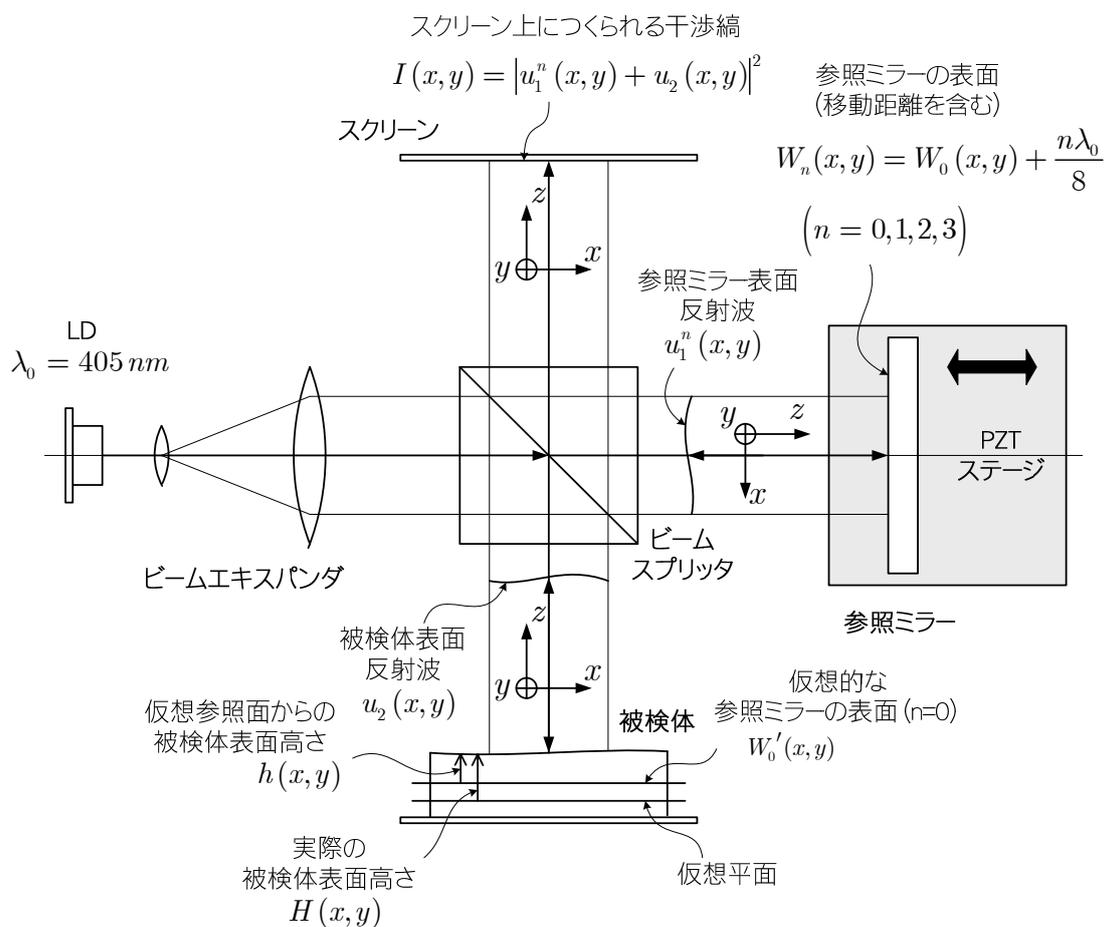


図 3-6 : 位相シフト法の原理

参考ミラー表面は正確な平面であることが望ましいが、厳密には曲面であり、PZT が原点にあるときの参考面を $W_0(x, y)$ とすると、PZT を $n\lambda_0/8$ ($n = 0, 1, 2, 3$) に駆動したときの面は、

$$W_n(x, y) = W_0(x, y) + \frac{n\lambda_0}{8} \quad (3.10)$$

となる。但し、 λ_0 はプローブ光の波長である。このとき、参照面からの反射波の複素波面 $u_1^n(x, y)$ は、

$$u_1^n(x, y) = A_1(x, y) \exp \left[i \left\{ \frac{2\pi}{\lambda_0} \left(r_1 - 2W_0(x, y) - \frac{n\lambda_0}{4} \right) + \omega t \right\} \right] \quad (3.11)$$

である。但し、 $A_1(x, y)$ は強度、 λ_0 はプローブ光の波長、 r_1 は LD から参照面原点を経てスクリーンまでの光路長、 $W_0(x, y)$ は参照面、 ω はプローブ光の角速度、 t は時間を示す。一方、被検体表面からの反射波の複素波面 $u_2(x, y)$ は、

$$u_2(x, y) = A_2(x, y) \exp \left[i \left\{ \frac{2\pi}{\lambda_0} (r_2 - 2h(x, y)) + \omega t \right\} \right] \quad (3.12)$$

である。但し、 $A_2(x, y)$ は強度、 r_2 は LD から被検体面原点を経てスクリーンまでの光路長、 $h(x, y)$ は被検体面を示す。スクリーン上につくられる干渉縞の強度 $I_n(x, y)$ は、 $u_1^n(x, y)$ と $u_2(x, y)$ を重ね合わせた絶対値の二乗であるから、

$$I_n(x, y) = |u_1^n(x, y) + u_2(x, y)|^2 \quad (3.13)$$

である。

$$\phi_n(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left\{ r_1 - 2W_0(x, y) - \frac{n\lambda_0}{4} \right\} + \omega t \quad (3.14)$$

$$\varphi_n(x, y) = \frac{2\pi}{4} \left\{ r_2 - r_1 - 2h(x, y) + 2W_0(x, y) + \frac{n\lambda_0}{4} \right\} \quad (3.15)$$

とおくと式 (3.11) および式 (3.12) より、

$$u_1^n(x, y) = A_1(x, y) \exp[i\phi_n(x, y)] \quad (3.16)$$

$$u_2(x, y) = A_2(x, y) \exp[i\{\phi_n(x, y) + \varphi_n(x, y)\}] \quad (3.17)$$

となる。ところで複素数の絶対値は、 $|a + ib| = \sqrt{a^2 + b^2}$ と定義されるので式 (3.13) は、

$$I_n(x, y) = \{A_1(x, y)\}^2 + \{A_2(x, y)\}^2 + 2A_1(x, y)A_2(x, y)\cos[\varphi_n(x, y)] \quad (3.18)$$

となる。簡単のため、 $A(x, y) = A_1(x, y) = A_2(x, y)$ とすると式 (3.18) は、

$$I_n(x, y) = 2A^2(x, y) \left[1 + \cos \{ \varphi_n(x, y) \} \right] \quad (3.19)$$

となつて、干渉縞の強度は光路差 $\varphi_n(x, y)$ の余弦で表すことができることがわかる。式 (3.19) に式 (3.15) を代入すると、

$$I_n(x, y) = 2A^2(x, y) \left[1 + \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda_0} \left\{ r_2 - r_1 - 2h(x, y) + 2W_0(x, y) + \frac{n\lambda_0}{4} \right\} \right] \right] \quad (3.20)$$

となる。すなわち、構造的な光路の差 $r_2 - r_1$ 、被検体高さ と参照面高さの差の 2 倍（往復） $2h(x, y) - 2W_0(x, y)$ 、および PZT による参照面駆動距離の 2 倍（往復） $n\lambda_0/4$ の和が光路差となる。

$$\psi(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \{ r_2 - r_1 - 2h(x, y) + 2W_0(x, y) \} \quad (3.21)$$

とおくと式 (3.20) は、

$$I_n(x, y) = 2A^2(x, y) \left[1 + \cos \left\{ \psi(x, y) + \frac{n\pi}{2} \right\} \right] \quad (3.22)$$

であり、PZT による参照面駆動距離は x および y に依らないから、任意の点の光路差 $\psi(x, y)$ は、強度分布 $A(x, y)$ が 1 回の計測中に変化しないものとして、

$$\begin{aligned} \psi'(x, y) &= \tan^{-1} \frac{I_1(x, y) - I_3(x, y)}{I_0(x, y) - I_2(x, y)} \\ &= \tan^{-1} \frac{\cos \left\{ \psi(x, y) + \frac{\pi}{2} \right\} - \cos \left\{ \psi(x, y) + \frac{3\pi}{2} \right\}}{\cos \{ \psi(x, y) \} - \cos \{ \psi(x, y) + \pi \}} \quad (-\pi \leq \psi'(x, y) < \pi) \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\psi(x, y) = \psi'(x, y) + 2m\pi \quad (3.24)$$

となる。注目すべきことは、求める光路差 $\psi(x, y)$ が強度分布 $A(x, y)$ に因らないことである。これは位相シフト法の重要な特長のひとつである。ここで、参照面駆動により位相シフトした強度データから求める $\psi'(x, y)$ は $-\pi$ から π の間の値しか取り得ないが、実際の光路差 $\psi(x, y)$ は、 $\psi'(x, y)$ に m 周期を加えたものである。 m はこの系

で求めることができないが、表面高さを相対的に測定する用途においては、 m の値は重要ではなく、省略することができる。但し、測定する表面高さによる光路差が波長 λ_0 の周期を超える場合、 $\psi(x,y)$ の単調な変化に対し $\psi'(x,y)$ が $-\pi$ から π の間でラップするから、何らかの方法によりこれを $\psi(x,y)$ の変化に対応させる必要がある。これを位相接続またはアンラッピングと呼ぶ。干渉計のように位相が緩やかに変化する場合、一般的に、隣り合った要素の位相の差は $\pm\pi$ より小さいとして、順次すべての要素の位相値を決定する隣接要素参照法を用いる。上述の位相解析において、強度画像に含まれるノイズや光学システムの振動などの影響による誤差を軽減するため、5枚または7枚、あるいはそれ以上枚数の強度分布画像を使用する提案がなされている[5]。以上が、位相シフト法の原理である。

ここで、位相シフトした複数の強度データを使用せず、 $I_0(x,y)$ から直接、

$$\psi'(x,y) = \cos^{-1} \{2I_0(x,y) - 1\} \quad (3.25)$$

のように求めることができない理由を示す。実際には測定する強度データに式(3.18)に示すように、強度分布 $A_1(x,y)$ と $A_2(x,y)$ が存在する。強度分布を考慮すると式(3.25)は、

$$\psi'(x,y) = \cos^{-1} \frac{I_0(x,y) - \{A_1(x,y)\}^2 - \{A_2(x,y)\}^2}{2A_1(x,y)A_2(x,y)} \quad (3.26)$$

となつて、 $\psi'(x,y)$ は強度分布の関数であることがわかる。強度分布は一般に未知であり、式(3.26)により $\psi'(x,y)$ を導出することは困難である。一方、厳密に強度分布を考慮すると式(3.22)は、

$$I_n(x,y) = \{A_1(x,y)\}^2 + \{A_2(x,y)\}^2 + 2A_1(x,y)A_2(x,y)\cos\left\{\psi(x,y) + \frac{n\pi}{2}\right\} \quad (3.27)$$

であつて、これを式(3.23)の $I_n(x,y)$ に代入すると強度分布に関わる項はすべてキャンセルされ、強度分布に依らず、 $\psi'(x,y)$ を算出することができることがわかる。

図3-7に7フレーム法による採取画像の例を示す。

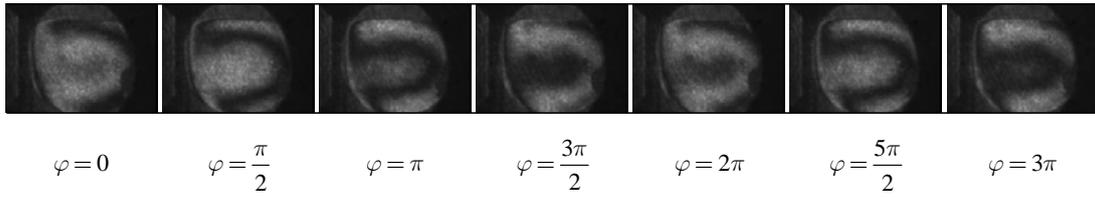


図 3-7 : 位相シフト法 7 フレーム法による採取画像の例

3.2.3 位相シフト干渉計の膜厚変化その場計測への応用における改良

式 (3.21) に示す光路差について詳しく考える. 図 3-8 において, r_1 および r_2 はそれぞれ光軸に直交する仮想平面を折り返す光路であって, 構成部品の配置によりつくられるものである. 測定すべき被検体高さ $h(x, y)$ は, 被検体近傍の光軸に直交した仮想平面からみた被検体表面までの距離である. 基準面高さ $W_0(x, y)$ は, 基準面近傍の光軸に直交した仮想平面からみた基準面までの距離である. 基準面高さ $W_0(x, y)$ は未知であるから, 被検体高さ $h(x, y)$ を精度よく測定するためには, $W_0(x, y) \simeq 0$ であることが望ましい. しかし製造技術上, 面精度 $\lambda/100$ ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) 程度が限界である. この装置では, 被検体表面高さを 1 nm 程度の精度で測定したいので上記基準面の平面からの偏差は大き過ぎる. そこで, この装置では被検体表面高さの, 初期状態からの変化を測定するものとする.

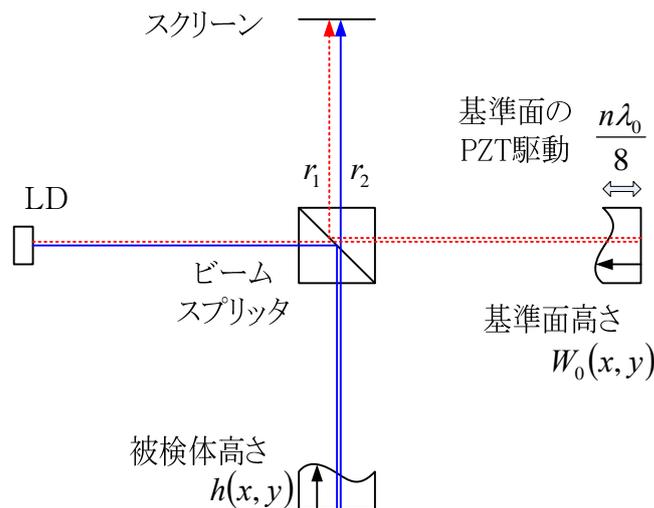


図 3-8 : 位相シフト干渉計の改良

被検体表面の初期高さを $h_0(x, y)$ ，時間とともに変化する分を $\Delta h(x, y, t)$ とすると光路差は，

$$\psi(x, y, t) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \{r_2 - r_1 - (2\Delta h(x, y, t) + 2h_0(x, y)) + 2W_0(x, y)\} \quad (3.28)$$

となる．但し， t は時間である． $t = 0$ における光路差，

$$\psi(x, y, 0) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \{r_2 - r_1 - 2h_0(x, y) + 2W_0(x, y)\} \quad (3.29)$$

を測定し，以後の測定値から初期光路差をキャンセルすると，

$$\tilde{\psi}(x, y, t) = \psi(x, y, t) - \psi(x, y, 0) = -\frac{4\pi}{\lambda_0} \Delta h(x, y, t) \quad (3.30)$$

となって，微小な変化分のみを求めることが可能となる[6]．

ところが，時間 t に因らず不変と仮定した r_1 ， r_2 ，および $W_0(x, y)$ は，現実的には温度 T の関数であるため，一般的に時間 t と共に変化する．特に r_1 および r_2 は，その共通部分（LD からビームスプリッタ，およびビームスプリッタからスクリーン）以外の光路，すなわちビームスプリッタから基準面までの往復，およびビームスプリッタから被検体表面までの往復について，温度 T の変化に対してきわめて敏感であると考えられる．本システムにおいて，仮にこれらの距離を往復 100 mm とし，光学系定盤の材質がアルミニウムである場合，線膨張率は 23.4×10^{-6} であるから，当該距離の温度変化率は，それぞれ $2.34 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ であり，被検体表面高さを 1 nm 程度の精度で測定したい用途に対し，非常に大きいといえる．但し，ビームスプリッタ，基準面，および被検体は，同じ定盤の比較的近い場所に設置するので，これらの温度差はかなり小さいと考えられる．しかし，例えば温度勾配が $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ であったとしても，23 nm の光路差が発生することになり，これが時間と共に変化すると測定には重大な障害となる．また，基準面をつくる精密ミラーは厚さ 5 mm のガラスで製作するが，ガラスの線膨張率を 8.5×10^{-6} とすると，ガラス底面を固定した場合，基準面高さの温度変化率は $42.5 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ であり，十分大きい．温度分布は三次元的であると考えられるので，これらの温度変化による誤差を $\varepsilon(x, y, t)$ とすると式 (3.30) は，

$$\tilde{\psi}(x, y, t) = -\frac{4\pi}{\lambda_0} \Delta h(x, y, t) + \frac{2\pi}{\lambda_0} \varepsilon(x, y, t) \quad (3.31)$$

と表すことができる。上述のように、 $\varepsilon \gg \Delta h$ であるから、到底 Δh を希望する精度で測定することは不可能である。そこで被検体表面のうち変化しない部分($\Delta h \simeq 0$)と変化する部分($\Delta h \neq 0$)があつて、あらかじめそれらの領域がわかっている場合、それらの領域をそれぞれ U 、 V とすると、

$$\tilde{\psi}(x, y, t) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \varepsilon(x, y, t) \quad [(x, y) \in U] \quad (\because \Delta h \simeq 0) \quad (3.32)$$

のデータから、 $\varepsilon(x, y)$ を一次近似して求めた平面を $\tilde{\varepsilon}(x, y)$ とし、全領域($U \cup V$)について、

$$\tilde{\psi}(x, y, t) = -\frac{4\pi}{\lambda_0} \Delta h(x, y, t) + \frac{2\pi}{\lambda_0} \{ \varepsilon(x, y, t) - \tilde{\varepsilon}(x, y, t) \} \quad (3.33)$$

のようにこの誤差の近似平面を差し引くことにより、 $\varepsilon(x, y, t)$ の影響を非常に小さくすることができる。これにより、試料表面の高さ分布の変化を高い精度で得ることができる[6]。

3.2.4 位相シフト干渉計の構成

この装置の機器構成を図 3-9 に、光学的構成を図 3-10 に示す[7]。

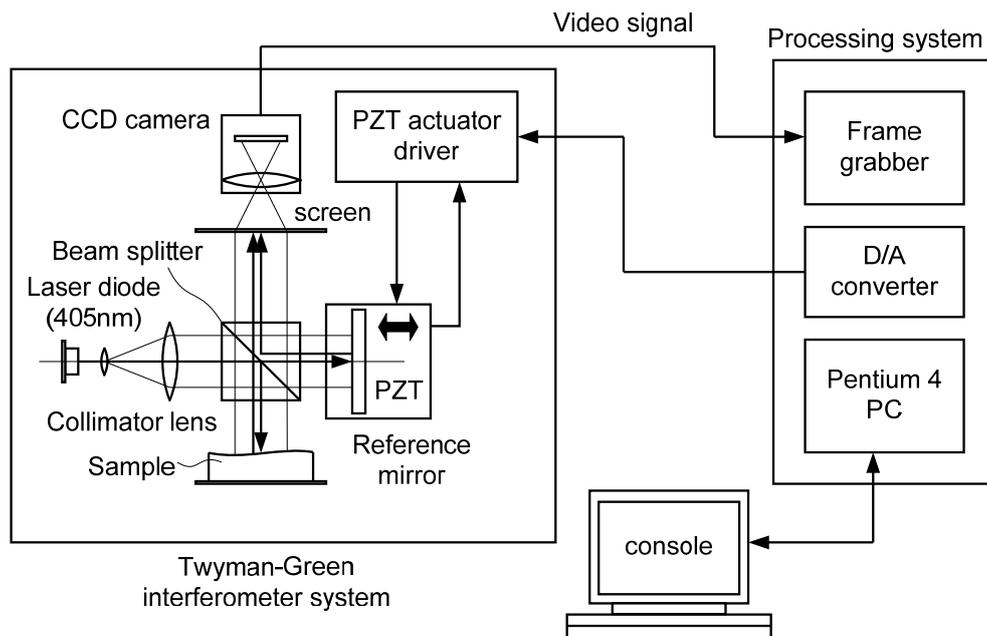


図 3-9 : 微小表面変位実時間計測装置機器構成 (Ikeda and Shimakawa [7])

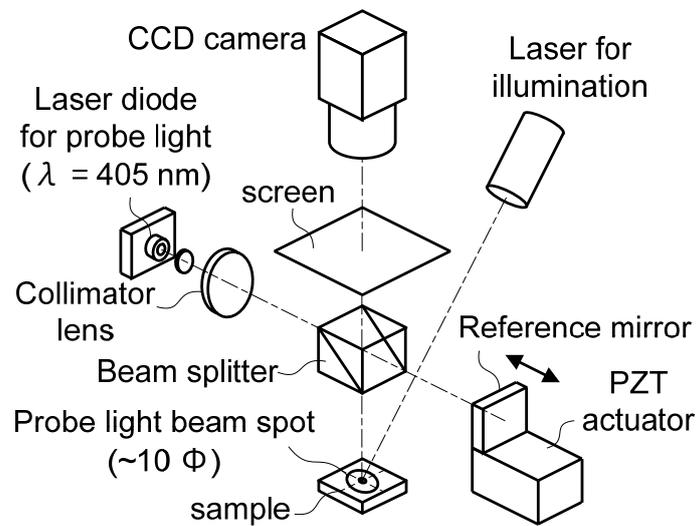


図 3-10：微小表面変位実時間計測装置光学系構成図 (Ikeda and Shimakawa [7])

3.2.2 で述べた光学システムにより得た映像信号は、処理部のパーソナルコンピュータ (PC) に挿着した画像入力ボード (Frame Grabber) により、毎秒 60 フレームのレートで PC メインメモリに 768×560 画素のデジタル画像データとして展開される。PC のマザーボードには、高速演算を可能とするため Pentium4 3.2 GHz を搭載し、メインメモリ容量は 1 G バイトとする。PZT は、PC に挿着した 16 ビット D/A コンバータボードにて、アナログ電圧を供給して駆動する。操作およびデータ表示は、PC に接続した LCD ディスプレイとキーボード・マウスにより行う。

また処理プログラムの開発は、筆者がマイクロソフト社の Visual C++により行った。

3.2.5 プローブ光について

3.2.5.1 プローブ光波長の検討

計測対象とするカルコゲン系アモルファス半導体薄膜 ($a\text{-As}_2\text{Se}_3$ および $a\text{-Se}$) は、エネルギーバンドギャップが $1.7 \text{ eV} \sim 2.1 \text{ eV}$ である。バンドギャップエネルギー E_g に対応するフォトン波長の関係を表 3-1 に示す[8]。バンドギャップよりエネルギーが低い光、すなわち波長が長い光は薄膜を透過し、基板との界面まで達してその一部が反射する。薄膜と基板の界面での反射光は、Twyman-Green 干渉計でつくられる薄膜表面の反射光と参照ミラー表面の反射光にさらに加え合わされるため、位相シフト法による計測を妨害するため都合が悪い。このような理由から計測用光源の波長は、薄膜

を透過しない，バンドギャップよりエネルギーが十分高い光を用いる．したがって，計測用光源は波長 405 nm の青色レーザを使用することにする．

表 3-1：試料のエネルギーバンドギャップと光吸収端

試料	バンドギャップ E_g [eV]	光吸収端波長 λ_0 [nm]
a-As ₂ Se ₃	1.76	705
a-As ₂ S ₃	2.40	517
a-GeSe ₂	2.20	564
a-Se	2.05	605

3.2.5.2 プローブ光のパワー密度

まず，プローブ光のパワー密度を概算計算する．プローブ光の光源は 405 nm, 10 mW のレーザである．これをコリメータレンズ系で直径約 20 mm に拡げて平行ビームにして，プローブ光とする．したがって，光学系におけるロス分を無視すると，試料面のプローブ光パワー密度は，

$$P_D [\text{mW}/\text{cm}^2] = 10 [\text{mW}] / (1.0^2 \times \pi) [\text{cm}^2] = 3.2 [\text{mW}/\text{cm}^2] \quad (3.34)$$

となる．実際には，レンズやビームスプリッタ表面の反射によるロス，試料面の反射率，その他の減衰を考慮すると，式 (3.34) で計算した値の 1/2 以下であると考えられるから，励起光と比較して十分小さいので特別に ND フィルタなどを設けていない．

実際にパワーメータにより計測した結果，試料表面におけるプローブ光のパワー密度は，1.2 mW/cm²であった．この値は上で述べた計算結果とよく一致する．

3.2.5.3 プローブ光の試料表面反射位相遅れについて

試料の光吸収端より短い波長のプローブ光を使用する場合，プローブ光を電磁波として考えると試料は不完全導体とみなされ，反射波の振幅と位相が試料の複素屈折率に依存するため，測定精度を議論する上で十分検討すべきである．

空気の屈折率を n_1 ，試料の複素屈折率を $\hat{n}_2 = n_2 + ik_2$ とし，垂直入射光の場合の反射光の位相差を δ とすると，

$$\tan \delta = \frac{2n_1 k_2}{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2} \quad (3.35)$$

の関係がある。 n_2 は、試料を誘電体として扱うことができる波長における屈折率と等しいものとする。一方、複素屈折率の虚部である消衰係数 k_2 と吸収係数 α の関係は、

$$k_2 = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3.36)$$

であらわされる。但し、 λ はプローブ光の波長である。結局、反射光の位相差 δ は、 \hat{n}_2 の実部である屈折率の光誘起変化と、同じく虚部である消衰係数の光黒化による変化の両方の影響を受ける。式 (3.35) および式 (3.36) より反射光の位相差 δ は、 $n_1 = 1$ として、

$$\tan \delta = \frac{8\pi\lambda\alpha}{16\pi^2(n_2^2 - 1) + \lambda^2\alpha^2} \quad (3.37)$$

である。高さ測定値 h の δ 依存性は、

$$h = \frac{\lambda}{4\pi}(\phi - \delta) \quad (3.38)$$

であるから、 δ が十分小さいとして $\tan \delta = \delta$ と近似して式 (3.37) を代入し、

$$h = \frac{\lambda}{4\pi}\phi - \frac{2\lambda^2\alpha}{16\pi^2(n_2^2 - 1) + \lambda^2\alpha^2} \quad (3.39)$$

さらに高さ測定値の屈折率実数部依存性 $\partial h / \partial n_2$ と吸収係数依存性 $\partial h / \partial \alpha$ を求めると、それぞれ、

$$\frac{\partial h}{\partial n_2} = -\frac{64\pi^2\lambda^2 n_2 \alpha}{\{16\pi^2(n_2^2 - 1) + \lambda^2\alpha^2\}^2} \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial h}{\partial \alpha} = \frac{32\pi^2\lambda^2(n_2^2 - 1) - 2\lambda^4\alpha^2}{\{16\pi^2(n_2^2 - 1) + \lambda^2\alpha^2\}^2} \quad (3.41)$$

となる。プローブ光波長 λ を $405 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 、代表的な試料である a-As₂Se₃ のプローブ光波長における吸収係数 α を $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 、複素屈折率の実部 n_2 を 3.3 とすると、

$n_2 = 3.3$, $\alpha = 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 近傍における屈折率変化の測定値への影響, および吸収係数変化の測定値への影響 Δh の一次近似は, それぞれ,

$$\Delta h = \frac{\partial h}{\partial n_2} \cdot \Delta n_2 = -4.1 \times 10^{-7} \cdot \Delta n_2 \quad (3.42)$$

$$\Delta h = \frac{\partial h}{\partial \alpha} \cdot \Delta \alpha = 1.3 \times 10^{-12} \cdot \Delta \alpha \quad (3.43)$$

である. したがって n_2 が +1% 変化した場合, 高さ測定値は,

$$\Delta h = -4.1 \times 10^{-7} \times 0.033 \simeq -1.4 \times 10^{-8} \quad [\text{cm}] \quad (3.44)$$

また, α が +5% 変化した場合, 高さ測定値は,

$$\Delta h = 1.3 \times 10^{-12} \times 2.0 \times 10^4 = 2.6 \times 10^{-8} \quad [\text{cm}] \quad (3.45)$$

となる. すなわち, それぞれ真値より -0.14 nm 及び $+0.26 \text{ nm}$ だけ変化する. これは本機の目標とする測定精度 $\pm 1 \text{ nm}$ と比較して, 無視することができるほど小さくないが, 観測結果に本質的な影響を与えるほど大きくない. また, 複素屈折率の変化により反射光の振幅が変化するが, 位相シフト法の原理により, 振幅変化は計測結果に影響を与えない.

したがって, プローブ光として波長 405 nm のレーザを用いた位相シフト干渉計による PVE の計測は, 上記問題があるものの十分に信頼性が高いと判断できる. 参考のため, a-As₂Se₃ の光学定数を図 3-11 に, 室温における a-As₂Se₃ の光吸収係数を図 3-12 に, それぞれ示す.

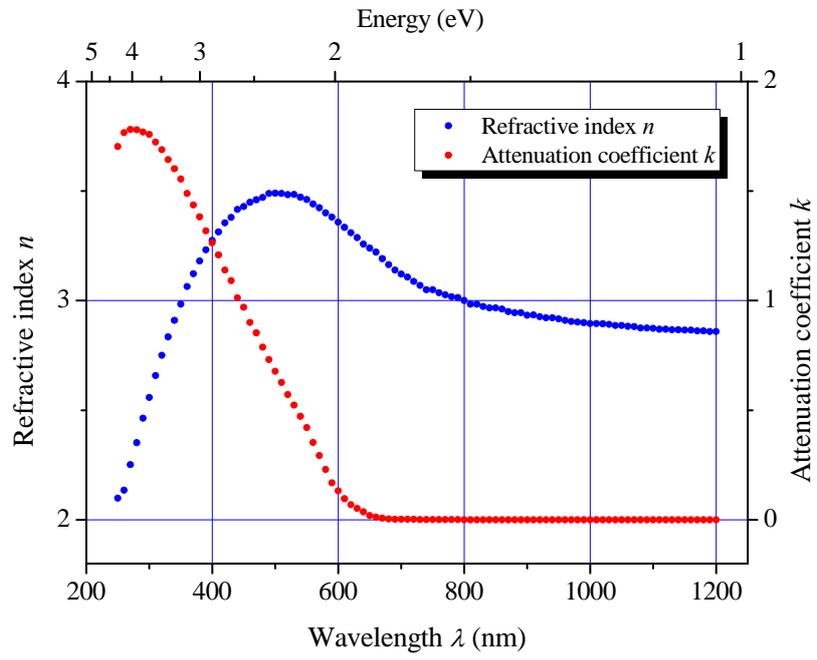


図 3-11 : $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ の屈折率 n と消衰係数 k

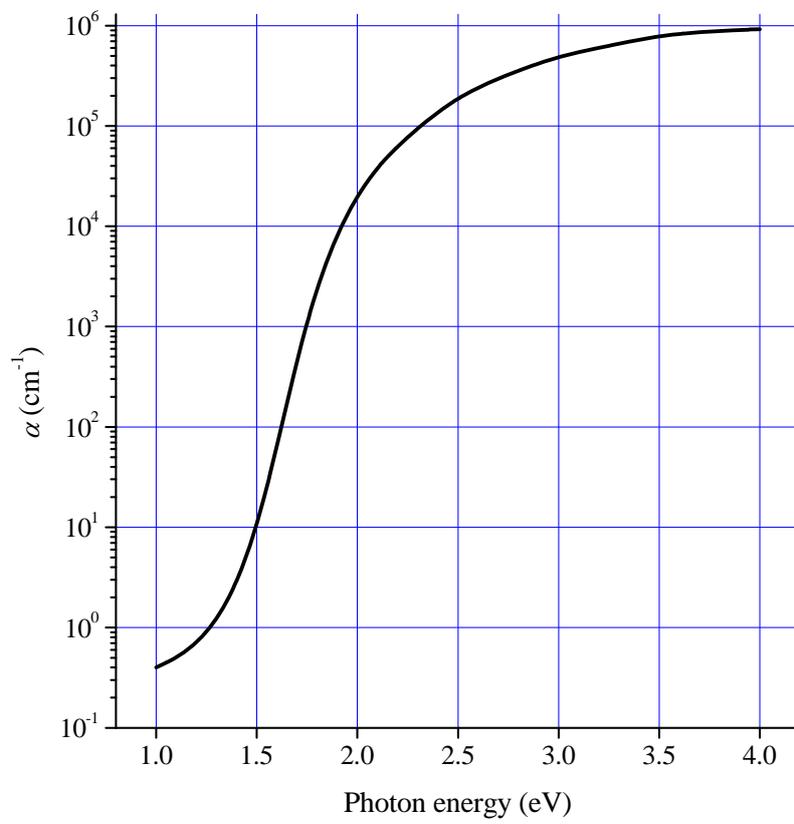


図 3-12 : 室温 (300 K) における $\text{a-As}_2\text{Se}_3$ の光吸収係数

- [1] “膜厚計講習資料”, 大日本スクリーン株式会社 (1989).
- [2] Astosh Ganjoo, Y. Ikeda, and K. Shimakawa, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2119 (1999).
- [3] Ke. Tanaka, *Rev. Solid St. Sci.* 4, 641 (1990).
- [4] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* 7th (Expanded) Edition (Cambridge University Press, Cambridge, 1999) p.336.
- [5] Peter de Groot, *Appl. Optics*, 34, 4723(1995).
- [6] 池田 豊, 嶋川晃一, 特願 2004-346909, “3次元形状測定装置, 3次元形状測定方法および3次元形状測定プログラム”(2004).
- [7] Y. Ikeda and K. Shimakawa, *J. Non-Cryst. Solids* 338-340, 539 (2004).
- [8] Jai Singh and K. Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors* (CRC Press, London and New York, 2003) p.14.

第 4 章 バンドギャップ変化計測システムの開発

4.1 一般的なバンドギャップ計測法

4.1.1 Tauc プロットによるバンドギャップ推定

光吸収スペクトルを計測・解析することは、アモルファス半導体の電子構造を理解するための、最も有効な手段のひとつである。伝導帯 (Conduction Band: CB) および価電子帯 (Valence Band: VB) における電子の状態密度 (Density Of States: DOS) が、3 次元物質ではエネルギーの平方根に比例する。この結果からアモルファス半導体のバンドギャップエネルギーを推定するために使われる、良く知られた Tauc プロットが導かれる[1]。Tauc プロットは、

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

で与えられる。但し、 α は吸収係数、 h はプランク定数、 ν は光吸収スペクトルの周波数、 E_g はバンドギャップエネルギーである。

しかしながら、この関係が常に成り立つとは限らない。a-Se では直線的なエネルギー依存関係をもつ。また、ある複数材料から成るアモルファス物質では、三次のエネルギー依存関係をもつ [2]。これらの場合は、式 (4.1) の左辺の乗数を 1/2 ではなく、それぞれ 1、および 1/3 にして Tauc プロットを行う必要がある。

a-As₂Se₃ の Tauc プロットの例を図 4-5 に示す。

4.1.2 吸収係数計測によるバンドギャップ推定

4.1.1 で述べたように、Tauc プロットの基となっているのは、計測によって求められた経験則から慣習的に行われているものであり、バンドギャップを知るひとつの尺度である。事実、計測の対象となる物質によっては、関数が異なる場合があるということから、素性のわからない物質を対象にする場合、Tauc プロットを使用することが困難であることになる。このような場合、別の方法でバンドギャップを推定すべきである。便宜的に良く使われる単純な方法として、吸収係数が $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ を示す波長の光子エネルギーを、バンドギャップエネルギーと考える場合がある。

4.1.3 吸収係数変化 $\Delta\alpha$ をバンドギャップ変化の代わりに評価する方法

PD を計測する場合，バンドギャップ変化ではなく，吸収係数変化 $\Delta\alpha$ を評価するだけでも十分である場合が多い． $\Delta\alpha$ は，試料を透過した光の強度と薄膜の膜厚 d を計測するだけで求めることができる．すなわち， $\alpha^{-1} \ll d$ の場合の透過率は，

$$\frac{T}{I_0} = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (4.2)$$

により与えられる．但し， I_0 は照射光強度， T は透過光強度， R は反射率， α は試料の吸収係数， d は試料の厚さである．ここで，初期の透過光強度を $T(0)$ ，時刻 t における透過光強度を $T(t)$ とし，PDにより吸収係数 α だけが変化すると考え，その変化分を $\Delta\alpha$ とすると， R の変化を無視して，

$$\alpha(t) = \frac{\log T(t) - \log I_0 + \log(1-R)^2}{d} \quad (4.3)$$

であるから， $\Delta\alpha = \alpha(t) - \alpha(0)$ と定義すると，単純に，

$$\Delta\alpha(t) = \frac{\log T(0) - \log T(t)}{d} \quad (4.4)$$

で与えられる．結局，照射光強度と反射率に依らないので，計測を単純化することができる．

4.2 新しい CCD カメラを用いた分光分析システムの開発

4.2.1 従来の PD その場計測

光照射中の PD その場計測は，a-As₂Se₃や a-Se などのバンドギャップが 1.7~2.1 eV 内外の試料の場合，簡易的には図のように，試料に十分な大きさのビーム径で光照射を行い，その光照射領域の概ね中心部を狙って，He-Ne レーザの細いプローブ光 ($\lambda = 632.8$ nm) を照射し，そのプローブ光の透過率をフォトセンサにより計測することによって実現することができる[3]．

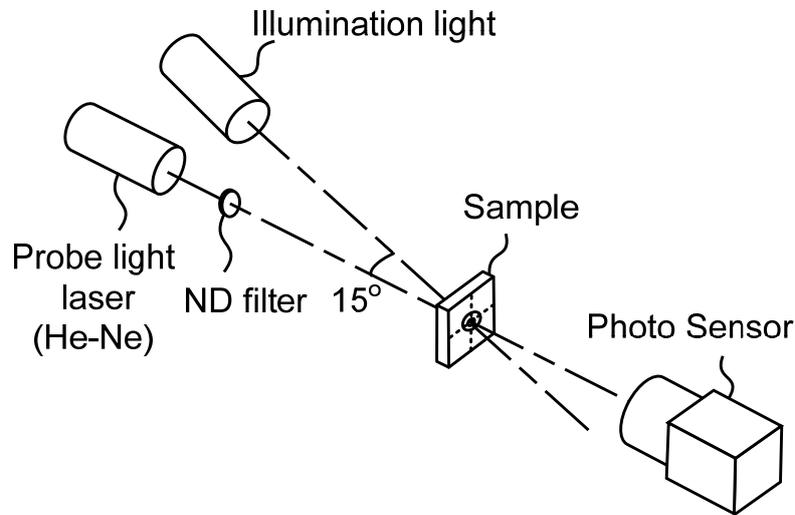


図 4-1：透過率計測による PD その場観測

この場合、プローブ光もまたバンドギャップ近傍の波長をもつため、光誘起変化に寄与するので、ND フィルタにより、試料に照射するパワー密度を十分小さくする必要がある。

この方法は、構成が非常にシンプルであり、透過光の強度を計測することにより、4.1.3の方法を用いて、 $\Delta\alpha$ を計算により求める。透過光強度だけを計測すればよいので、非常に早い変化を観測することが可能であり、有用な方法である。

しかし、この方法では吸収係数 α の変化 $\Delta\alpha$ を計測してPDを推測することになり、バンドギャップの値の変化が直接観測できるわけではない。さらに、この方法で観測することができる $\Delta\alpha$ は、プローブ光の波長における $\Delta\alpha$ であって、他の波長における変化を同時に計測することはできない。

4.2.2 分光分析システムによる PD 計測の原理

前項で述べた欠点を克服するため、分光分析システムを開発し、バンドギャップ計測を行うことにした。図 4-2 に分光分析システムの光学系を示す。

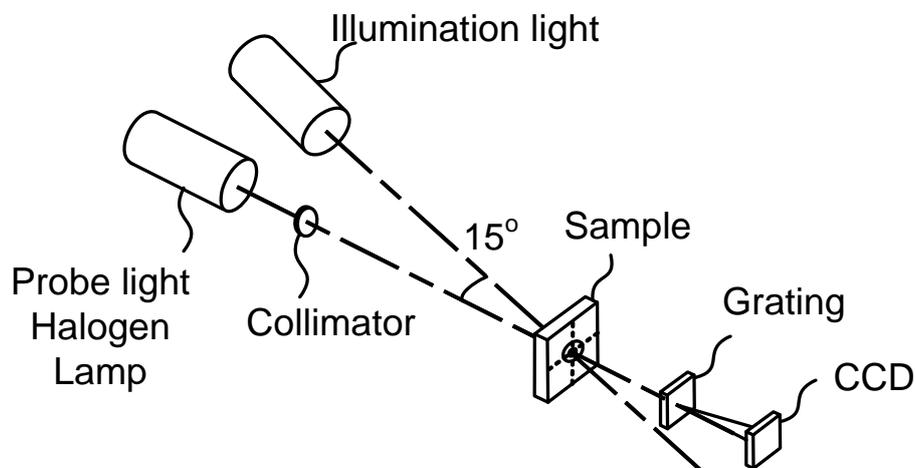


図 4-2 : 分光分析光学系

プローブ光源として、可視光から赤外領域までにわたる波長分布をもつハロゲンランプを使用し、直径 0.1 mm のピンホールとコリメータレンズ系により、直径 0.5 mm 程度の細いビームのプローブ光をつくる。プローブ光は試料に対して垂直に照射する。試料を透過したプローブ光は、回折格子 (Grating) により分光され、+1 次光を CCD カメラの CCD 素子に、レンズを介さず直接投影する。分光されたプローブ光は、波長により CCD 素子に投影される位置が異なるので、CCD カメラから得られた画像を解析することにより、任意の波長における透過光強度を計測することができる。CCD 素子の画素と波長の対応は、光学系の組立によって決まるため、通過波長の異なる 5 枚の精度の高い光学フィルタを使用して、キャリブレーションを行った。分光分析用 CCD カメラから得られた画像の例を、図 4-3 に示す。なお、分光には 1 mm 当たり 300 本の透過型ブレード回折格子を使用した。



図 4-3 : 分光分析用 CCD カメラ画像

CCD カメラから得た画像および波長キャリブレーションデータを、PC により画像処理することにより得られる a-As₂Se₃ 薄膜の計測データの例を図 4-4 に示す。

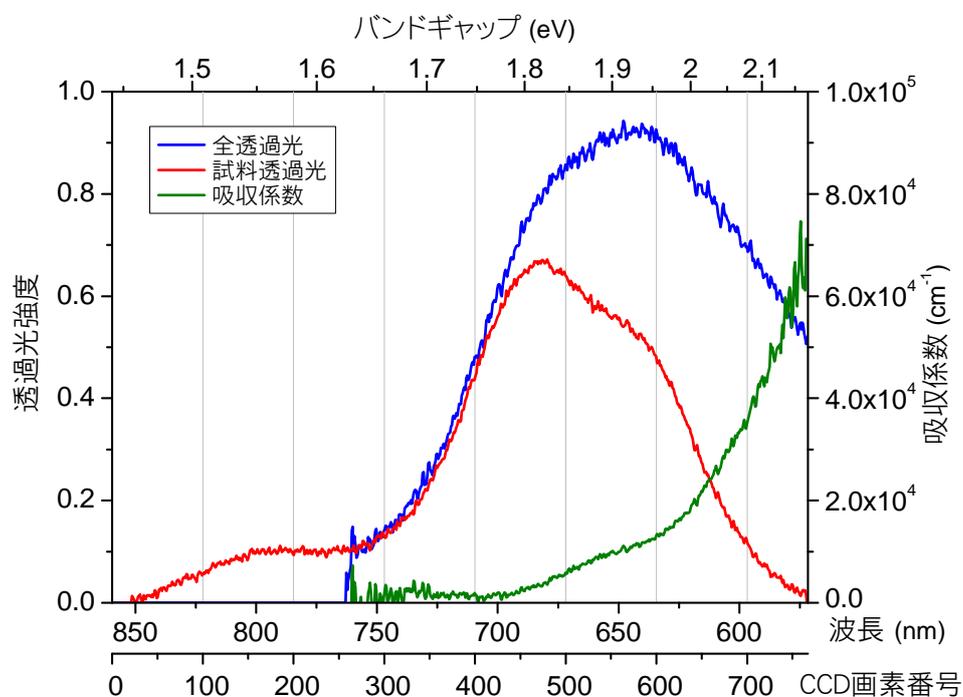


図 4-4 : 分光分析システムによる a-As₂Se₃ 薄膜の計測データ

図 4-4 において、横軸は CCD 画素番号であり、それに対応する波長であり、光子のエネルギーでもある。青色のプロットは試料を蒸着しない基板の透過光強度データ、赤色のプロットは試料を蒸着した基板の透過光強度データ、緑色のプロットはそれらから計算した吸収係数 α を表している。計測した、吸収端における吸収係数 α を用い、Tauc プロットによりバンドギャップを推定することができる。なお、試料を蒸着した基板の透過光強度は、試料面の反射による透過光減少分をキャンセルするため、光吸収端より長波長の 710 nm から 750 nm の領域にて、基板の透過光強度データとフィットするようスケールを調整している。試料面の反射率は波長に依存するが、その違いは十分小さいものとして無視した。

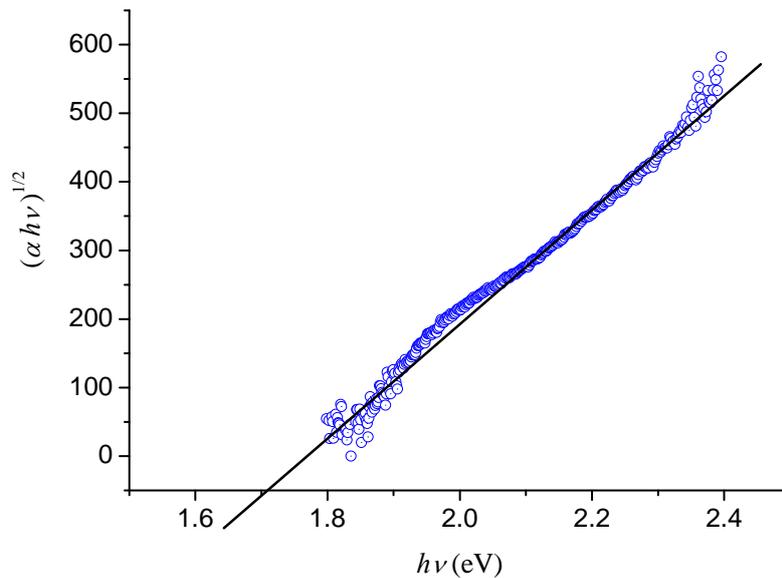


図 4-5 : 分光分析システム計測データを用いた a-As₂Se₃ の Tauc プロット例

図 4-5 に Tauc プロットによるバンドギャップ推定の例を示す。この分光分析システムは、Tauc プロットによるバンドギャップ推定のほか、任意の波長における吸収係数変化 $\Delta\alpha$ を計算することができる。また、例えば吸収係数 α が 10^4 cm^{-1} となる光子エネルギーを、バンドギャップとする方法も採用することができる。

本システムは、これらの自動データ採取を最大で 1 秒間に 4 回行うことができる。

4.2.3 分光分析システムの構成

試作した分光分析システムの構成図を図 4-6 に示す。4.2.2 にて説明した原理で、CCD カメラの CCD 素子に投影されたスペクトルは、CCD カメラ内部回路にて光電変換され、画像入力ボード (Frame Grabber) により画像処理装置 (Processing System) である PC のメインメモリに展開され、図 4-3 に示す画像データを得る。この画像データを開発した専用処理ソフトにより画像処理を行い、図 4-4 および図 4-5 に示すように、自動的にバンドギャップおよび吸収係数変化 $\Delta\alpha$ などを計算する。

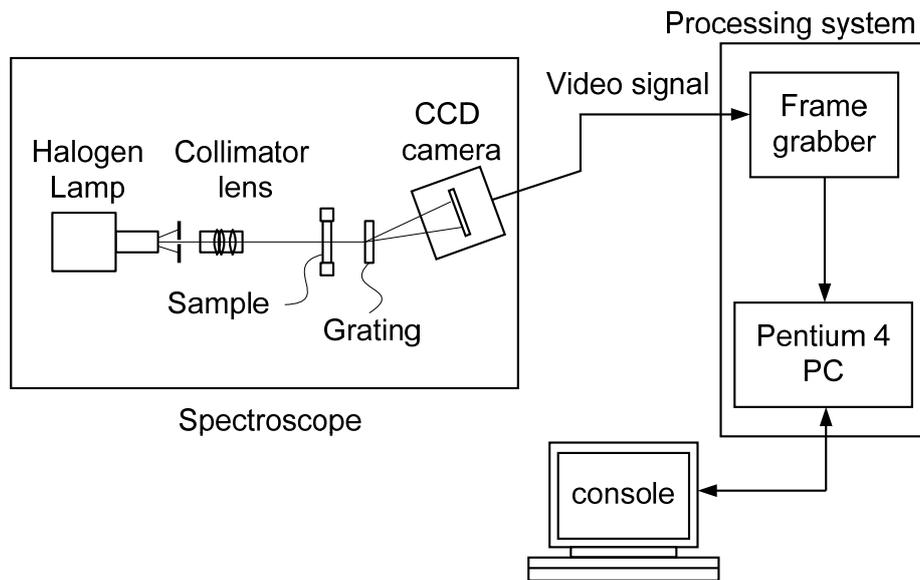


図 4-6 : 分光分析システム構成図

4.2.4 プローブ光および CCD カメラ

4.2.4.1 CCD カメラの分光感度特性

一般的に使用されている CCD カメラは、人間の視感度特性に合わせてあるため、できる限り長い波長領域まで感度を得たい当該試料の分光分析の用途には適合しない。そこで、Sony 製の XC-EI50 という近赤外領域の感度を伸ばしたカメラを採用した。このカメラの分光感度特性[4]を、図 4-7 に示す。基本的にこれらのカメラに使われる CCD 素子は Si が材料であるから、これ以上の赤外領域の感度は望めない。

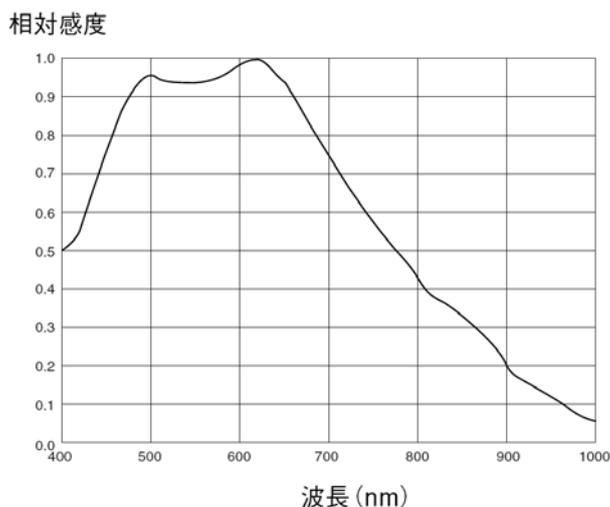


図 4-7 : CCD カメラ Sony XC-EI50 の分光感度特性

4.2.4.2 プローブ光の波長

プローブ光源として、ウシオ電機製 JCR12V-100W 型ハロゲンランプを採用した[5]. このランプは、図 4-8 に示すように約 800 nm にピークがあり、短波長側は 450 nm 程度まで、長波長側は 3 μm 程度の赤外領域までに及ぶ. このランプは、光利用効率を高めるため、反射鏡が付いている. 通常はこの反射鏡はダイクロイックミラーになっており、可視光だけを反射し、近赤外および赤外領域の成分は後方と側方に逃がすが、このシステムに使用したランプは、特別に全波長領域を反射する反射鏡を付けたものを使用した.

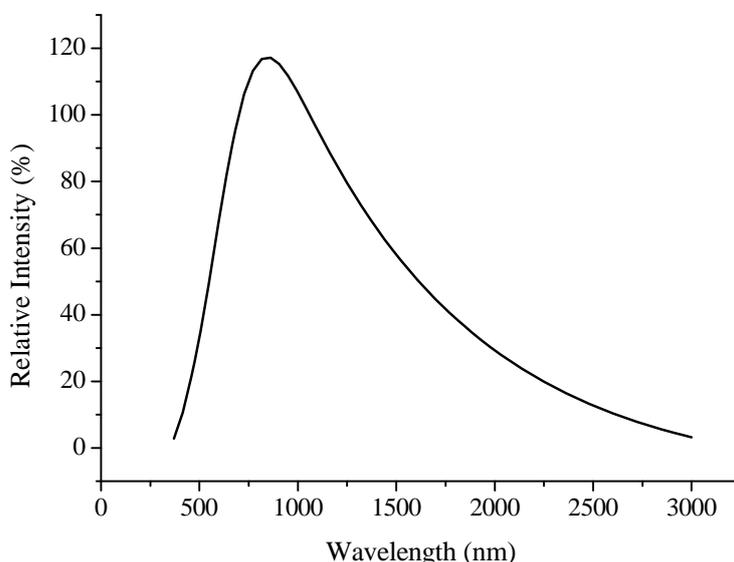


図 4-8 : プローブ光源の波長分布

4.2.4.3 プローブ光のパワー密度

ハロゲンランプでつくったプローブ光は、試料の光吸収端付近の波長成分も含むから、大きなパワー密度をもつ場合、光誘起変化に寄与してしまう. したがって、プローブ光のパワー密度は、十分小さくしなければならない.

このシステムのプローブ光は、少なくとも試料の位置で 0.5 mm 程度以下の細いビームである必要があり、広がり角度の小さい細いビームをつくるために、直径 0.1 mm のピンホールを使用した. このため、100 W のランプから発した光のほんの一部しか利用されない. ND フィルタなどの光減衰手段を使用せずに光強度を計測した結果、

38 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。これは、励起光の光照射強度の $\sim 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ と比較して、3桁以上小さく、光誘起変化への影響は無視できる。

参考文献

- [1] N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1979) p.199.
- [2] K. Shimakawa, Y. Ikeda, and S. Kugler, *Optoelectronic Materials and Devices*, vol. 1, edited by M. Popescu (INOE publishing House, Bucharest, 2004) p.103.
- [3] Ashtosh Ganjoo, K. Shimakawa, H. Kamiya, E.A. Davis, and Jai Singh, Phys. Rev. B 62, R 14601 (2000).
- [4] XC-EI50 B/W Video Camera Module 取扱説明書, ソニー株式会社
- [5] ウシオ電機 光学機器用ハロゲンランプ カタログ

第 5 章 光黒化(PD)および光誘起体積膨張(PVE)同時計測システムの開発

5.1 新しい PD および PVE 同時計測システムの開発

5.1.1 PD および PVE 同時計測システムの構成

図 5-1 に示すように、PD および PVE 同時計測のため、位相シフト干渉計と分光分析システムをひとつのシステムとして組み込むことにした。位相シフト干渉計のプローブ光源として、これまで PVE 観測に使用してきたレーザダイオードの代わりに、波長 405 nm の DPSS レーザを使用した。レーザダイオードから DPSS レーザに変更した理由は、レーザダイオードの可干渉長さが数百マイクロメートルであることと比較し、DPSS レーザでは数メートル以上と非常に長く、調整が非常に容易となるからである。位相シフト干渉計のプローブ光源として、試料の吸収端よりもはるかに短波長のものを使用する理由は、3.2.5.1 で述べたように、試料を透過することによる試料内面での複数反射による計測への悪影響を避けるためである。

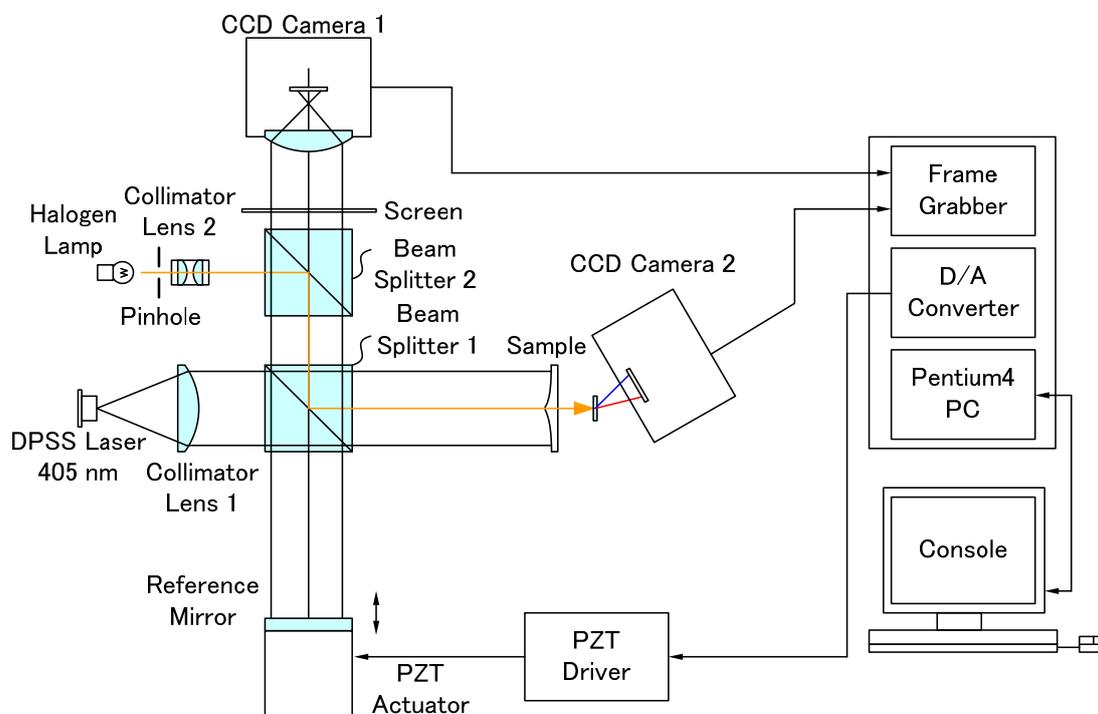


図 5-1 : 新しい同時計測システムの構成

このシステムでは、位相シフト法の計測精度を向上し、機械的振動の影響を軽減するため、7 フレーム法を採用した[1]. 7 フレーム法では、干渉縞の位相をシフトするため、PZT アクチュエータで駆動される参照ミラーは $\lambda/8$ ステップ (光路長では $\lambda/4$) で7 ポジション、光軸に沿って移動する. 一回の計測について、位相が $\lambda/4$ ずつシフトした7 枚の干渉縞画像を、画像入力ボード (Frame Grabber) により採取する. 7 フレーム法により得ることができる各点 (各画素) の高さは、

$$h(x, y) = \frac{\lambda}{4\pi} \text{Tan}^{-1} \left[\frac{7\{I_2(x, y) - I_4(x, y)\} - \{I_0(x, y) - I_6(x, y)\}}{8I_3(x, y) - 4\{I_1(x, y) - I_5(x, y)\}} \right] \quad (5.1)$$

で与えられる[1]. 但し、 $I_n(x, y)$ は、フレーム n ($n=0, 1, \dots, 6$) の点 x, y の強度、 λ はプローブ光の波長を示す. 所定の計測精度を得るため、各点の初期高さを、計測した各点の高さから差し引いて、高さ変化 Δh とする. すなわち、

$$\Delta h(x, y, t) = h(x, y, t) - h(x, y, 0) \quad (5.2)$$

とする. 但し、 $h(x, y, t)$ は時刻 t における点 x, y の高さ計測データ、 $h(x, y, 0)$ は時刻 0 における点 x, y の高さ計測データとする. この方法にて、最大 1 秒間に 4 枚の高さプロファイルを、 $\pm 10 \text{ \AA}$ の精度で得ることができる[2].

PD 計測のため、コンピュータ解析を行う分光分析システムを採用した. プローブ光源のハロゲンランプから発した光を、ピンホールとコリメータレンズ 2 を用いて、約 0.5 mm の細いビームをつくり、試料の励起光による PD が発生する領域の中心を狙い照射する. プローブ光のうち、いくらかの成分は試料表面で反射し、残された成分のいくらかは試料が吸収し、さらに残された成分が試料を透過して試料の後ろ側へ進む. すなわち、試料を透過した光は、試料の光吸収特性の情報をもつ. 透過光は 300 本/mm の回折格子 (grating) によりスペクトルに分解され、直接 CCD カメラ 2 の CCD 素子に投影される. スペクトルに分解された光の波長と CCD 画素との対応は、

$$x(\lambda) = \frac{z\lambda}{D} + B \quad (5.3)$$

で与えられる. 但し、 z は回折格子から CCD 素子までの距離、 D は回折格子の周期、 B は回折格子と CCD カメラの位置関係から発生するオフセットである. 実際には、光の波長と CCD 画素の対応は、初期に行うキャリブレーションにより得ることがで

きる。透過光スペクトルの計測は、位相シフト干渉計の高さ計測と同期して行われる。波長 λ における試料の吸収係数変化 $\Delta\alpha$ は、

$$\Delta\alpha(t) = \frac{\log T(0) - \log T(t)}{d} \quad (5.4)$$

と定義される。但し、 $T(0)$ と $T(t)$ は、それぞれ波長 λ における相対的透過光強度の初期値と時刻 t の値とし、 d は試料の厚さである。試料を蒸着しない基板の透過光強度を計測しておく、吸収係数 α は任意の波長で得ることができるから、バンドギャップ変化を Tauc プロットで推定することも可能である。

5.1.2 PD および PVE 同時計測システムの光学システム

図 5-2 に PD および PVE 同時計測システムの、すべての光学系の配置を示す。直径約 20 mm に広げられた干渉計プローブレーザー光は、試料に対し垂直に照射される。分光分析システムのプローブ光は、二つのビームスプリッタを通じて、干渉計プローブ光と同軸にそろえられ、試料に対し垂直に照射される。コリメートされた励起光レーザービームを直径 1 mm の絞りを通過させ、試料の法線に対し 15 度の角度から照射した。励起光源として波長 635 nm の半導体レーザーを使用した。計測は、室温の大気中で行った[3]。

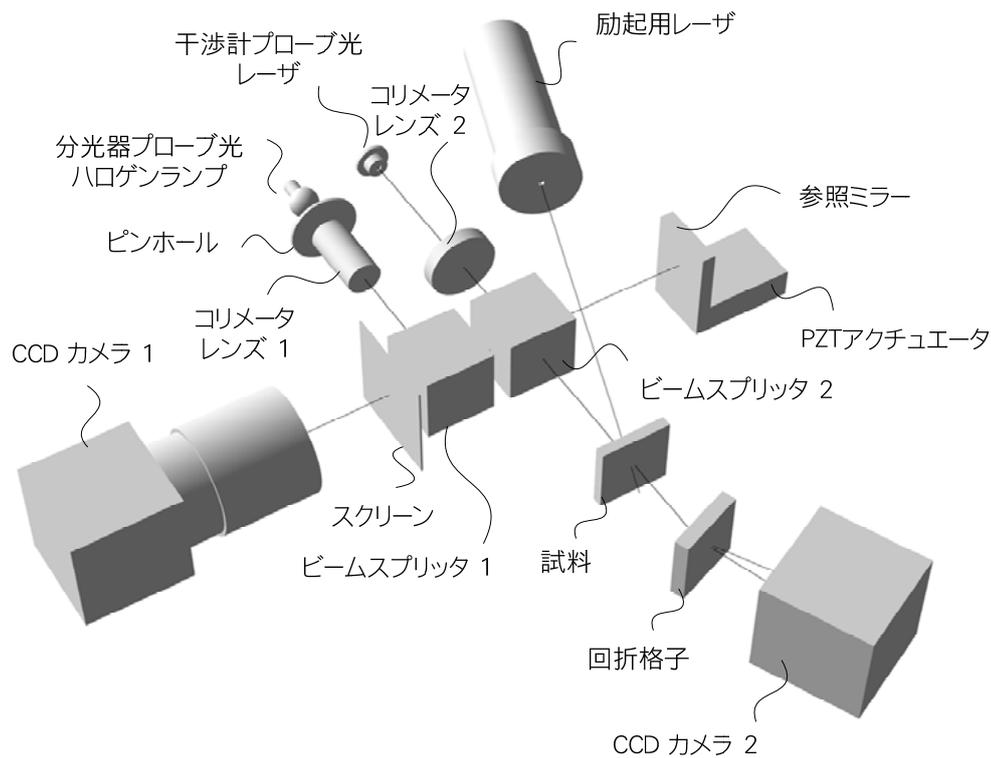


図 5-2 : PD・PVE 同時計測システムの光学系配置図

5.1.3 PD および PVE 同時計測システムの計測プログラム

PD および PVE 同時計測プログラムは、最大で 1 秒当たり 4 回の計測サイクルを実行する。計測サイクルがスタートすると、参照ミラーを光軸方向に移動させる PZT アクチュエータに対し、ランプ波を与えて等速運動を開始する。CCD カメラ 1 の画像入力サイクル時間は 20 ms であり、7 フレーム法における参照ミラーの全駆動距離は 0.75λ (光路差 1.5λ : 位相 3π)、プローブ光波長 λ は 405 nm であるから、ランプ波のレートは、 $0.75 \times 0.405 / \{0.02 \times (7-1)\} = 2.253$ [$\mu\text{m/s}$] とする。このようにして、7 フレームの、90 度ずつ位相がシフトしたフリンジ画像を得る。これを、3.2 で説明した方法で演算することにより、各画素の初期高さからの変化 Δh を得ることができ、高さマップとして記録する。高さマップは、計測中、動画のようにコンピュータスクリーンに表示される。

同時に CCD カメラ 2 から画像を入力し、図 4-3 に示すような分光画像を得て、画像データ処理を行い、分光分布データに変換する。これを、4.2 で説明した方法で、各波長に対応する透過光強度、吸収係数 α を計算し、記録する。この計測プログラムのメインダイアログを、図 5-3 に示す。

このようにして計測・記録されたデータを，データ解析プログラムに入力することにより，表面高さ変化 Δh ，Taucプロットによるバンドギャップ推定値 E_g ，各波長の吸収係数変化 $\Delta\alpha(\lambda)$ の時間変化を表示する．また，マウスカーソルを動かすと，各時刻の表面高さマップと Tauc プロットを，順次表示することができる．このデータ解析プログラムのダイアログを，図 5-4 に示す．

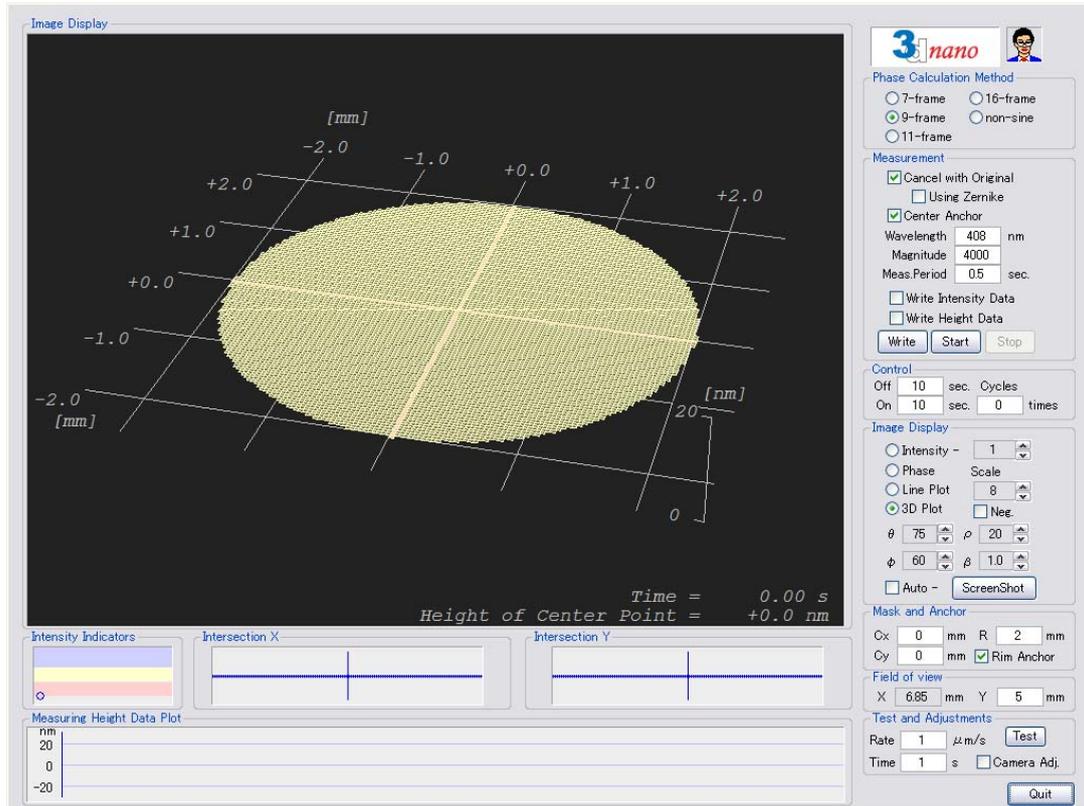


図 5-3 : PD および PVE 同時計測システムプログラムのダイアログ

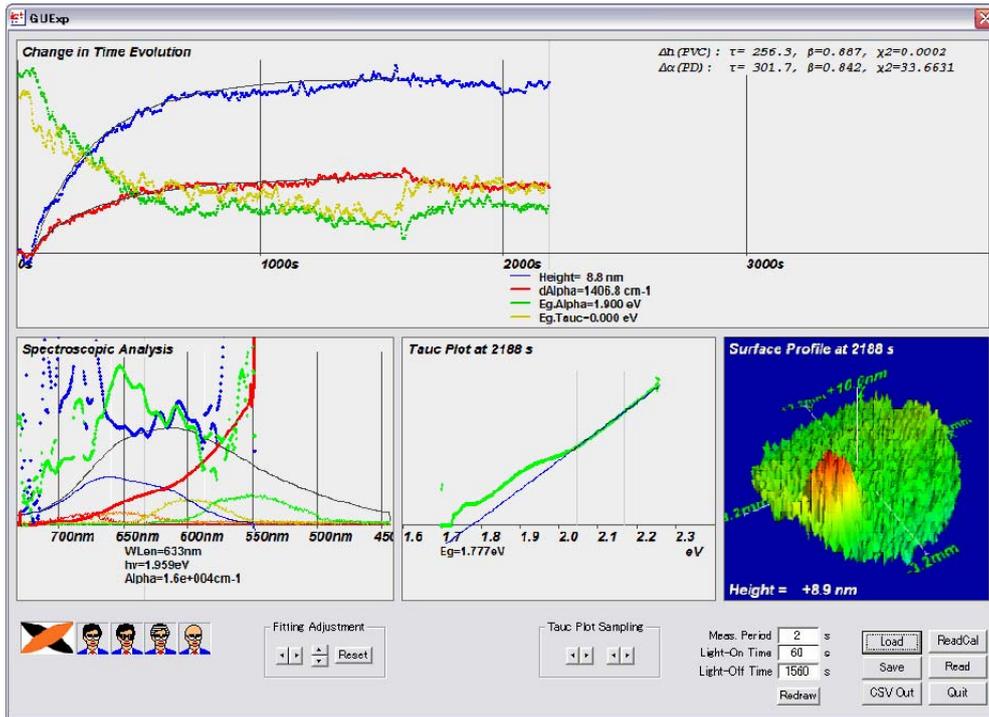


図 5-4 : PD および PVE 同時計測システムデータ解析プログラムのダイアログ

5.2 励起光の光源と照射方法

5.2.1 励起光波長の検討

計測対象とする試料のエネルギーバンドギャップ，それに対応する光吸収端波長と，励起光波長を表 5-1 に示す．バンドギャップよりエネルギーが低い光，すなわち波長が長い光は薄膜を透過し，バンドギャップよりエネルギーが高い光，すなわち波長が短い光は，薄膜に吸収される．光吸収端近傍の波長をもつ光は，薄膜に吸収されながら，薄膜に侵入し，吸収された残りの成分は透過する．光がどの深さまで侵入するかを表す，光侵入長（Light penetration depth）は，光吸収係数の逆数 α^{-1} で与えられる．膜厚と比較し，光侵入長が短すぎると，薄膜の一部でしか光吸収されないため，光誘起変化が薄膜の一部でしか起こらない．その逆に，膜厚と比較し，光侵入長が長すぎると，薄膜での光吸収が小さく，光誘起変化がほとんど起こらない．したがって，励起光波長の選定は，非常に重要である．照射による PD により，光吸収端が変化するのであるから，レーザなどの単色光を励起光に用いる場合，PD の進行にしたがって，その波長の吸収係数と光侵入長が変化する．この意味では，広範囲の波長成分をもつ，放電管やハロゲンランプなどの光源を使用するのが望ましい．このような光は，

比較的強いパワー密度と適当なビーム径をもち、光の拡がり角が小さい光ビームを手軽につくることが難しいので、本研究では励起光源として半導体レーザを使用することにした。

以上より、本研究では表 5-1 に示すように、a-As₂Se₃ および a-Se の PVE その場計測においては、635 nm および 532 nm の半導体レーザを、a-As₂Se₃ の PD および PVE 同時計測においては 635 nm の半導体レーザを使用した。

表 5-1 : a-As₂Se₃ および a-Se のバンドギャップと光吸収端波長

試料材料	バンドギャップ E_g [eV]	光吸収端波長 λ_0 [nm]	励起光波長 [nm]
a-As ₂ Se ₃	1.76	705	635 532
a-Se	2.05	605	532

5.2.2 励起光のパワー密度およびビーム径

まず、励起光のビーム径について検討する。3.2.3 の「位相シフト干渉計の膜厚変化 その場計測への応用における改良」で示したように、励起光により PVE が起こる領域と、励起光の影響を受けず PVE が決して起こらない領域が、明確に区別することができる必要がある。一方、4.2.2 の「分光分析システムによる PD 計測の原理」で示すように、励起光の中心部の PD が起こる領域を、直径約 0.5 mm の分光分析システムのプローブ光が通過する必要がある。これらの条件から、図に示すように、励起光のビーム径は約 1.0 mm とした。

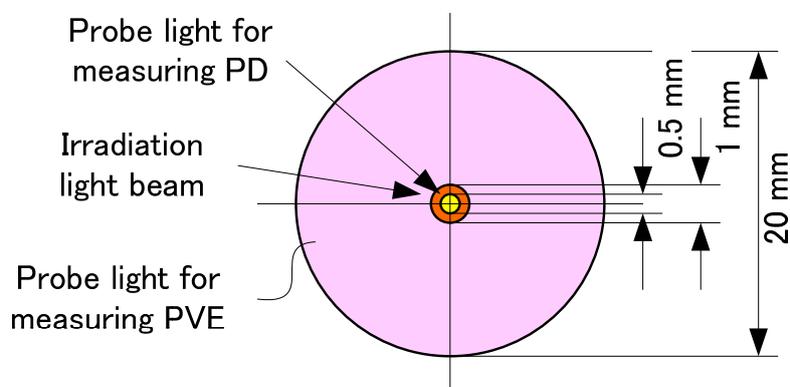


図 5-5 : 励起光と PD 計測プローブ光, PVE 計測プローブ光

次に励起光のパワー密度について検討する。励起光のパワー密度は、従来から PD および PVE の観測には、 100 mW/cm^2 程度が使われている。光吸収による他の変化の影響があるほど強過ぎず、PD および PVE が効率的に起こる強さであるということであるから、本研究でもこれに倣った。また本研究では、PVE のパワー強度依存性について実験を行い確認したので、後述する。

5.2.3 プローブ光の影響について

励起光、位相シフト干渉計のプローブ光および分光分析システムのプローブ光の、パワー密度、波長、ビーム径を、表 5-2 にまとめた。

表 5-2 : 3つの照射光のパワー密度, 波長, ビーム径

照射光の種類	パワー密度 (mW/cm^2)	波長 (nm)	ビーム径 (mm)
励起光	~100	635 532	~1
位相シフト干渉計・プローブ光	1.2	405	12~20
分光分析システム・プローブ光	0.038	白色	0.5

表 5-2 に示すように、励起光のパワー密度が $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ であるのと比較し、位相シフト干渉計のプローブ光は 1.2 mW/cm^2 であり、分光分析システムのプローブ光は $38 \mu\text{W/cm}^2$ である。いずれのプローブ光のパワー密度も、励起光と比較して十分小さく、光誘起変化への寄与を無視することができる。また、位相シフト干渉計のプローブ光については、波長が試料の光吸収端波長と比較し、はるかに短いので、試料内部への侵入長は著しく小さく、光誘起変化への影響はさらに小さいと考えられる。

参考文献

- [1] Peter de Groot, Appl. Optics, 34, 4723(1995).
- [2] Y. Ikeda and K. Shimakawa, J. Non-Cryst. Solids **338-340**, 539 (2004).
- [3] Y. Ikeda and K. Shimakawa, J. Non-Cryst. Solids **352**, 1582 (2006).

第 6 章 試料作製

6.1 基板材料選択の重要性

6.1.1 熱伝導性に関する検討

試料に光照射を行うと、試料が吸収した光エネルギーの一部が光誘起変化を引き起こす。これに伴い、フォノンまたは光子を放出するが、多くは熱エネルギーとなり、そのうちの多くは基板に伝導すると考えられる。このようなプロセスで光照射を受けた領域の基板が熱せられて温度が上昇し、その結果、試料と基板材料が熱膨張により体積が増加する。

従来の膜厚計測システムにおいては、試料の熱膨張のみが問題となる。 $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ の線膨張率は高々 $5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であり、膜厚が $5 \times 10^{-7} \text{ m}$ 内外であるため、想定される温度変化の範囲では、光誘起体積変化計測への影響は無視することができる。しかし、第 3 章で述べたように、新しい光誘起体積変化計測システムは、試料の膜厚ではなく、試料の表面高さを計測する。したがって、試料の線膨張に加えて、基板の線膨張も計測結果に直接影響を与える。基板材料としてよく使われる Si の線膨張率は、 $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、透明基板が必要な場合によく使われるガラス材料 Corning 7059 の線膨張率は、 $4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。温度変化に伴う試料表面高さ変化が、基板の線膨張の 1/2 であると仮定し、Corning 7059 基板の厚みを 0.5 mm とすると、温度変化 1 K 当たりの高さ変化は、

$$\frac{1}{2} (0.5 \times 10^{-3} \times 4.6 \times 10^{-6}) \simeq 1.2 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{K}^{-1} \quad (6.1)$$

となる。したがって光誘起体積変化計測に与える影響は大きいと考えられる。

ところで、3.2.3 で述べたように、表面高さ変化の計測は、光照射により変化する光照射領域と、光照射領域を取り巻く非変化部分との高さの差を計測する。したがって、温度変化により表面高さが大きく変化しても、基板の広い範囲が同様に変化すれば、温度変化に伴う熱膨張の影響を受けない。

基板材料の熱伝導率が小さい場合、光照射に伴う温度上昇は、光照射領域周辺に局在し、さらに熱拡散が小さいため、温度上昇が大きくなる。これとは対照的に、熱伝導率が大きい場合、光照射領域を中心とする基板の広い範囲で温度上昇するため、上

述の理由で、温度変化による表面高さ変化計測値への影響が著しく小さいと考えられる。また熱拡散が大きいので、基板端部から基板を保持する金属部への熱伝達が大きく、温度上昇が小さい。

その他の光照射による温度上昇の影響として、試料の物理的または化学的变化が考えられる。例えば Se のガラス転移温度 (T_g) は約 45 °C であるから、室温にて光照射する場合、温度上昇で T_g に達し、物性が変化する可能性がある。

以上の検討結果より、試料蒸着に使用する基板材料は、熱伝導性を考慮して決定することが重要であることがわかった。しかし、実際の光照射条件において、具体的にどのような材料を使用したときに、どの程度の温度上昇があつて、体積変化計測にどのような影響があるのかを確認しておく必要がある。このため、有限要素法による熱解析を行うことにした。

6.1.2 有限要素法による熱解析

6.1.2.1 熱解析モデル

光誘起変化の実験には、例えば Si ウェハ―や Corning 7059 シートガラス、またはサファイアなど基板の上に、カルコゲナイドガラスを熱蒸着した試料を使用するが、光照射を行って発生した変化が、試料が吸収した光エネルギーによる変化であるのか、または光エネルギーが熱に変化し、その熱による変化であるのかが議論の対象になることがある。これまで、この問題について詳細な報告がなく、簡単な近似式による推測が行われてきた。光誘起変化を詳しく考えるために、光照射に伴う試料の発熱と基板の熱伝導による温度分布を知る必要があると考え、シミュレーションによりこれらの考察を行った。

対象とする試料の構造及び形状は、図 6-1 に示すように厚さ 0.5 mm の基板上に、厚さ 0.5 μm 内外のカルコゲナイド系アモルファス薄膜が蒸着された 2 層構造であり、10×20 mm の矩形と直径 13 mm の円板である。

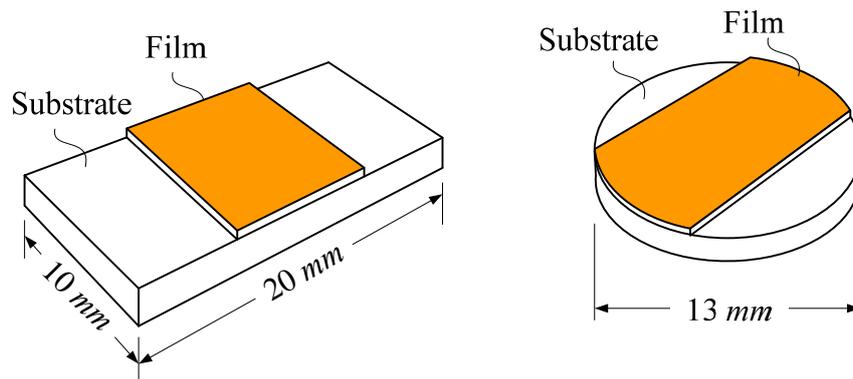


図 6-1：カルコゲナイドガラス光誘起変化実験用試料の構造及び形状

光誘起変化の実験では、薄膜に対して適当な侵入深さをもつエネルギーの光を照射する。したがって、照射する光エネルギーの多くは薄膜層の中で吸収される。基板は照射光に対し、光透過率の高い材料を使用するので、基板における光の吸収は無視できる大きさであると考えられる。即ち、光照射領域の薄膜層から発熱し、その熱が基板に伝導し、さらに基板を支える構造物へと拡散し、平衡状態になると考えられる。また薄膜の厚さが、面方向の大きさと比較し極めて小さいから、薄膜層における面方向への熱拡散は、無視できるほど小さいと考えてよい。

以上の条件より、薄膜は基板全面に蒸着されているものとし、図 6-2 に示すような三次元熱伝導モデルを考え、三次元有限要素法による熱解析を行うことにした。

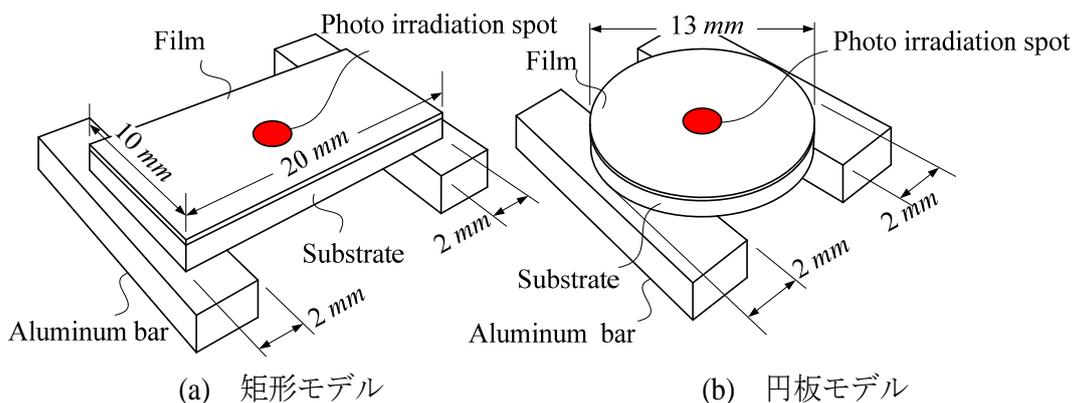


図 6-2：三次元熱伝導モデル

6.1.2.2 熱解析プログラムの作成

有限要素法は、解析を行う対象物を有限個の要素に分割し、要素毎に定められた節点変数に関する方程式を作成し、それを組み合わせて対象物全体の方程式として解く、

数値計算による解析法である。近年の有限要素法では、分割の自由度が高い四面体要素が使用されることが多いが、ここではモデルを単純形状に限定することと、モデルの要素分割において考えやすい六面体要素を採用することにした。

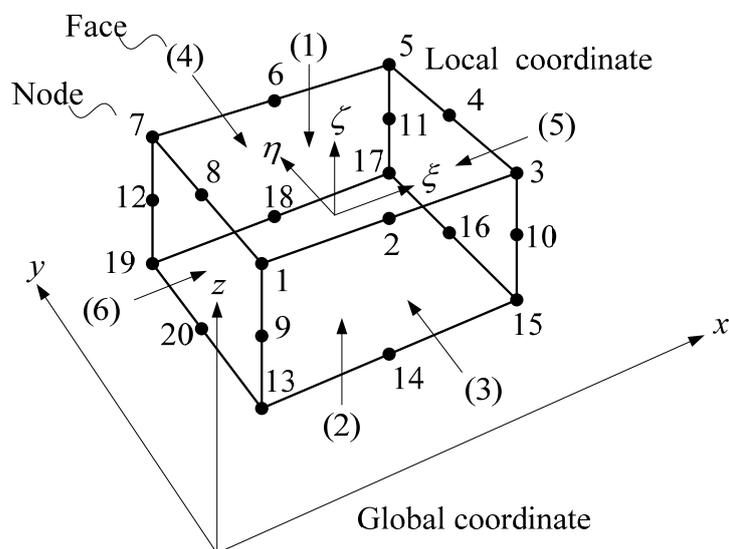


図 6-3 : 6 面体 20 節点アイソパラメトリック要素

解析対象となるモデルが置かれたグローバル座標を、右手系の xyz 直交座標とする。6 面体要素の各辺は直線または曲線とし、各頂点と各辺の midpoint に節点 (node) を設け、20 個の節点とする。6 面体要素の中心を原点とし、要素内部で ± 1 に正規化されたローカル座標を $\xi\eta\zeta$ 座標とする。図 6-3 に 6 面体 20 節点アイソパラメトリック要素と、そのローカル節点 (node) 番号および面 (face) の番号を示す。

このシミュレーションにおいては、矩形モデルと円板モデルの 2 種類を扱う。有限要素法の原理に基づき、隣り合う要素は節点を共有する。したがって、それぞれの節点には、ユニークなグローバル節点番号が付与される。矩形モデルにおいては、ちょうど矩形の積み木を隙間無く積み重ねていくように、図 6-3 に示す 6 面体要素を積み重ね、目的とする大きさの矩形を作る。一方円板モデルにおいて、円板の中心線を含む要素については図 6-4 に示すような少々変則的の形状となるが、面および節点の数に変わりはない。さらにこれよりひとつ外側の要素との結合は、隣り合う要素の接合面の節点は共有しなければならないから、図 6-5 に示す関係になる。それぞれのモデルは、光照射する光軸に対称であるから、シミュレーション計算は 1/4 のみ行えば十分である。これに基づくそれぞれのモデルの要素分割を図 6-6 (a) および (b) に示す。

(a) の矩形モデルは、モデルの 1/4 の基板を縦 10 分割、横 20 分割、厚み 5 分割に、(b) の円板モデルは、モデルの 1/4 の基板を半径方向 10 分割、 θ 方向 12 分割し、それぞれ最上部に面方向に基板と同じ分割をした薄膜があるものとする。

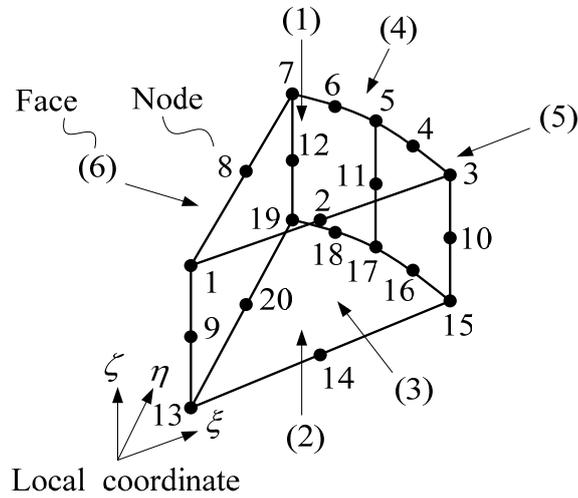


図 6-4 : 円板の中心線を含む 6 面体 20 節点要素

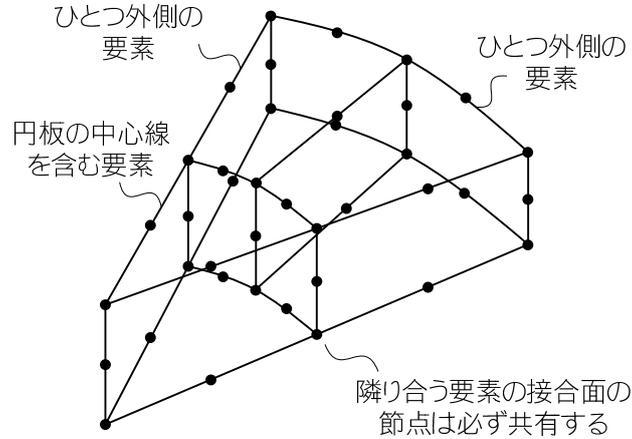
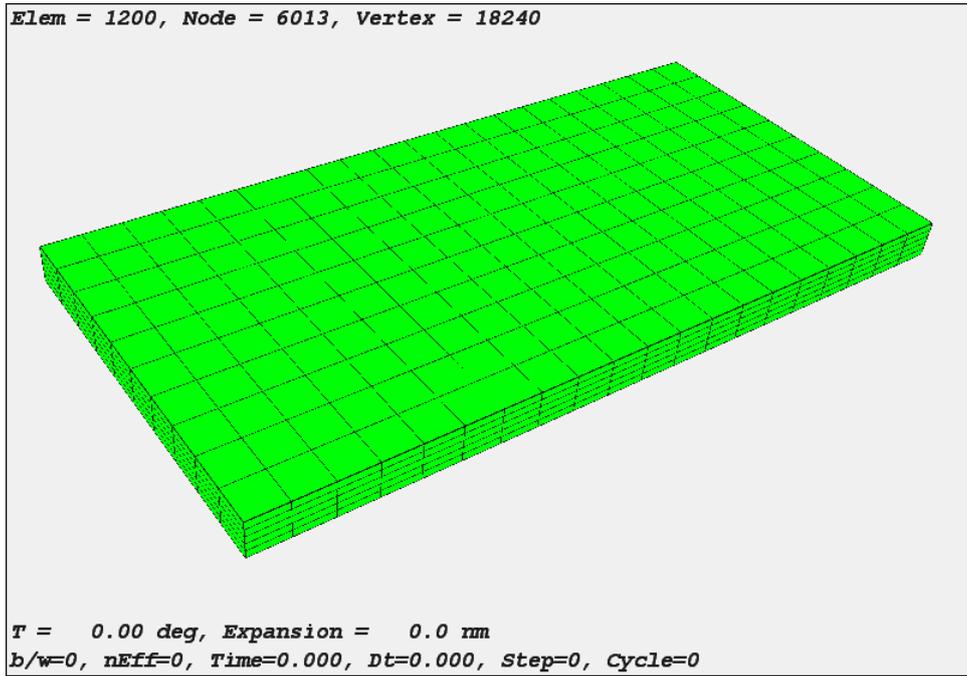
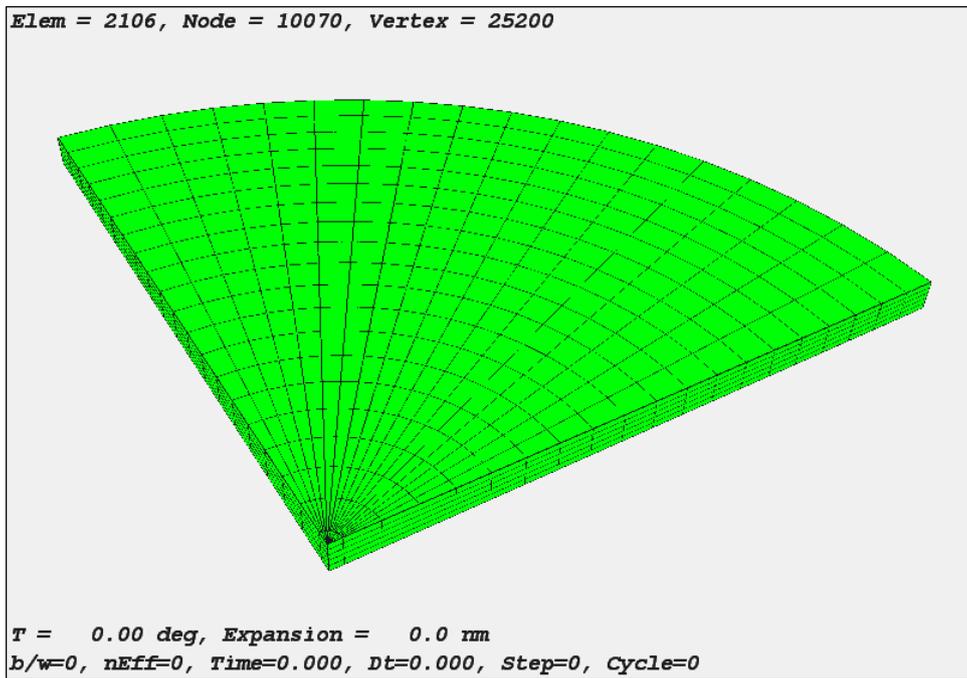


図 6-5 : 円板の中心線を含む要素とひとつ外側の要素との結合



(a) 矩形モデル



(b) 円板モデル

図 6-6 : 熱伝導モデルの要素分割

後述する連立方程式を解くマトリクス計算において、ひとつの要素内のグローバル節点番号の最大値と最小値の差が大きいと計算量が増大するため、グローバル節点番号の付与には注意が必要である。

ひとつの要素における、各節点の形状関数を $N_i (i=1,2,\dots,20)$ と定め、 $\xi\eta\zeta$ 座標で表すと、

$$N_1 = \frac{1}{8}(1-\xi)(1-\eta)(1+\zeta)(-\xi-\eta+\zeta-2) \quad (6.2)$$

$$N_2 = \frac{1}{4}(1-\xi^2)(1-\eta)(1+\zeta) \quad (6.3)$$

$$N_3 = \frac{1}{8}(1+\xi)(1-\eta)(1+\zeta)(\xi-\eta+\zeta-2) \quad (6.4)$$

$$N_4 = \frac{1}{4}(1+\xi)(1-\eta^2)(1+\zeta) \quad (6.5)$$

$$N_5 = \frac{1}{8}(1+\xi)(1+\eta)(1+\zeta)(\xi+\eta+\zeta-2) \quad (6.6)$$

$$N_6 = \frac{1}{4}(1-\xi^2)(1+\eta)(1+\zeta) \quad (6.7)$$

$$N_7 = \frac{1}{8}(1-\xi)(1+\eta)(1+\zeta)(-\xi+\eta+\zeta-2) \quad (6.8)$$

$$N_8 = \frac{1}{4}(1-\xi)(1-\eta^2)(1+\zeta) \quad (6.9)$$

$$N_9 = \frac{1}{4}(1-\xi)(1-\eta)(1-\zeta^2) \quad (6.10)$$

$$N_{10} = \frac{1}{4}(1+\xi)(1-\eta)(1-\zeta^2) \quad (6.11)$$

$$N_{11} = \frac{1}{4}(1+\xi)(1+\eta)(1-\zeta^2) \quad (6.12)$$

$$N_{12} = \frac{1}{4}(1-\xi)(1+\eta)(1-\zeta^2) \quad (6.13)$$

$$N_{13} = \frac{1}{8}(1-\xi)(1+\eta)(1-\zeta)(-\xi-\eta-\zeta-2) \quad (6.14)$$

$$N_{14} = \frac{1}{4}(1-\xi^2)(1-\eta)(1-\zeta) \quad (6.15)$$

$$N_{15} = \frac{1}{8}(1+\xi)(1-\eta)(1-\zeta)(\xi-\eta-\zeta-2) \quad (6.16)$$

$$N_{16} = \frac{1}{4}(1+\xi)(1-\eta^2)(1-\zeta) \quad (6.17)$$

$$N_{17} = \frac{1}{8}(1+\xi)(1+\eta)(1-\zeta)(\xi+\eta-\zeta-2) \quad (6.18)$$

$$N_{18} = \frac{1}{4}(1-\xi^2)(1+\eta)(1-\zeta) \quad (6.19)$$

$$N_{19} = \frac{1}{8}(1-\xi)(1+\eta)(1-\zeta)(-\xi+\eta-\zeta-2) \quad (6.20)$$

$$N_{20} = \frac{1}{4}(1-\xi)(1-\eta^2)(1-\zeta) \quad (6.21)$$

となる。各節点の変数の値 u_i がわかっているとき、形状関数 $N_i(\xi, \eta, \zeta)$ を用いると、要素内部の任意の点における変数値 $u(\xi, \eta, \zeta)$ は、

$$u(\xi, \eta, \zeta) = \sum_{i=1}^{20} N_i(\xi, \eta, \zeta) u_i \quad (6.22)$$

により与えられる。

発熱項を除く三次元熱伝導方程式は、

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (6.23)$$

ρ : 密度, C : 比熱, T : 温度, λ : 熱伝導率, t : 時間, x, y, z : 座標値
となる。これを有限要素法により定式化すると、

$$[\mathbf{K}_e] \{\mathbf{T}_e\} + [\mathbf{C}_e] \frac{\partial \{\mathbf{T}_e\}}{\partial t} = \{\mathbf{F}_e\} \quad (6.24)$$

$[\mathbf{K}_e]$: 要素の熱伝導マトリクス

$\{\mathbf{T}_e\}$: 要素節点の温度ベクトル

$[C_e]$: 要素の熱容量マトリクス

$\{F_e\}$: 境界条件で決定される右辺ベクトル

となり, 要素の熱伝導マトリクス $[K_e]$ は,

$$[K_e] = \int_V \lambda \left(\frac{\partial [N]^t}{\partial x} \frac{\partial [N]}{\partial x} + \frac{\partial [N]^t}{\partial y} \frac{\partial [N]}{\partial y} + \frac{\partial [N]^t}{\partial z} \frac{\partial [N]}{\partial z} \right) dV \quad (6.25)$$

要素の熱容量マトリクス $[C_e]$ は,

$$[C_e] = \int_V \rho C [N]^t [N] dV \quad (6.26)$$

で与えられる. これらを局所座標に変換すると,

$$[K_e] = \int_V \lambda \left(\frac{\partial [N]^t}{\partial x} \frac{\partial [N]}{\partial x} + \frac{\partial [N]^t}{\partial y} \frac{\partial [N]}{\partial y} + \frac{\partial [N]^t}{\partial z} \frac{\partial [N]}{\partial z} \right) |J| d\xi d\eta d\zeta \quad (6.27)$$

$$[C_e] = \int_V \rho C [N]^t [N] |J| d\xi d\eta d\zeta \quad (6.28)$$

$|J|$: Jacobian マトリクスの値 ($\det[J]$)

となる. ここで, Jacobian マトリクス J は,

$$J = \sum_{i=1}^{20} \begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial \xi} x_i & \frac{\partial N_i}{\partial \xi} y_i & \frac{\partial N_i}{\partial \xi} z_i \\ \frac{\partial N_i}{\partial \eta} x_i & \frac{\partial N_i}{\partial \eta} y_i & \frac{\partial N_i}{\partial \eta} z_i \\ \frac{\partial N_i}{\partial \zeta} x_i & \frac{\partial N_i}{\partial \zeta} y_i & \frac{\partial N_i}{\partial \zeta} z_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial \xi} & \frac{\partial N_2}{\partial \xi} & \dots \\ \frac{\partial N_1}{\partial \eta} & \frac{\partial N_2}{\partial \eta} & \dots \\ \frac{\partial N_1}{\partial \zeta} & \frac{\partial N_2}{\partial \zeta} & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad (6.29)$$

である.

境界条件を次に示す.

- 温度固定境界

境界の温度を一定温度に固定するものであり, 境界に属する各節点に任意の固定温度を設定する.

- 熱流束境界

境界から外部へ、常に一定の熱量 q が流出するものとする。流出する熱量 q は、単位時間、単位面積当たりとし、単位は $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ または $W \cdot m^{-2}$ である。従って、要素の面から流入する熱量は、

$$Q = - \int q dA \quad (6.30)$$

である。但し、 dA は積分面積である。

- 熱伝達境界

熱伝達境界における単位面積当たりの流出熱量 q は、

$$q = \alpha(T - T_c) \quad (6.31)$$

となる。但し、 α は熱伝達係数、 T は境界面温度、 T_c は外部温度とする。従って、熱伝達境界から流入する熱量 Q は、

$$Q = - \int q dA = - \int \alpha(T - T_c) dA = - \int \alpha T dA + \int \alpha T_c dA \quad (6.32)$$

で表される。

- 熱放射境界

熱放射源である構造体から外部放射源に対し、熱を放射する境界をいう。熱放射境界における単位面積当たりの流出熱量 q は、

$$q = \varepsilon k F (T^4 - T_c^4) \quad (6.33)$$

となる。但し、 ε は放射率、 k はボルツマン定数 $5.67 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$ 、 F は形状係数 (m^2)、 T は境界の温度 (K)、 T_c は外部放射源温度 (K) とする。

ここでは式 (6.33) の係数部分をまとめて、

$$C_r = \varepsilon k F [W \cdot K^{-4}] \quad (6.34)$$

を放射係数として使用する。従って、熱伝達境界から流入する熱量 Q は、

$$Q = - \int q dA = - \int C_r (T^4 - T_c^4) dA = - \int C_r (T^2 + T_c^2)(T + T_c)(T - T_c) dA \quad (6.35)$$

となって、 T の 4 次式となるため解けない。そこで未知数 T に 1 ステップ前の既知の T を用い、係数 α_r を、

$$\alpha_r = C_r (T^2 + T_c^2) (T + T_c^2) \quad (6.36)$$

とにおいて, (6.35)式に代入し,

$$Q = - \int \alpha_r (T - T_c) dA = - \int \alpha_r T dA + \int \alpha_r T_c dA \quad (6.37)$$

として近似計算を行う.

- 内部発熱

内部発熱は, 要素内部の単位体積・単位時間当たりの発熱量 q_I を設定する. 要素における発熱量は,

$$Q = \int q_I dV \quad (6.38)$$

となる. 但し, dV は体積積分である.

以上のアルゴリズムに従い, 三次元有限要素法による熱解析プログラムを作成した. 開発環境は Windows XP を OS とした PC で, Microsoft Visual C++ と Direct X 9.0 SDK を使用した. 有限要素法のマトリクス計算のソルバーとして, ICCG (Incomplete Cholesky Conjugate Gradient) 法[1]を採用した. ICCG 法の詳細については, ここでは省略する.

図 6-7 に開発した熱解析プログラムのメインダイアログを示す.

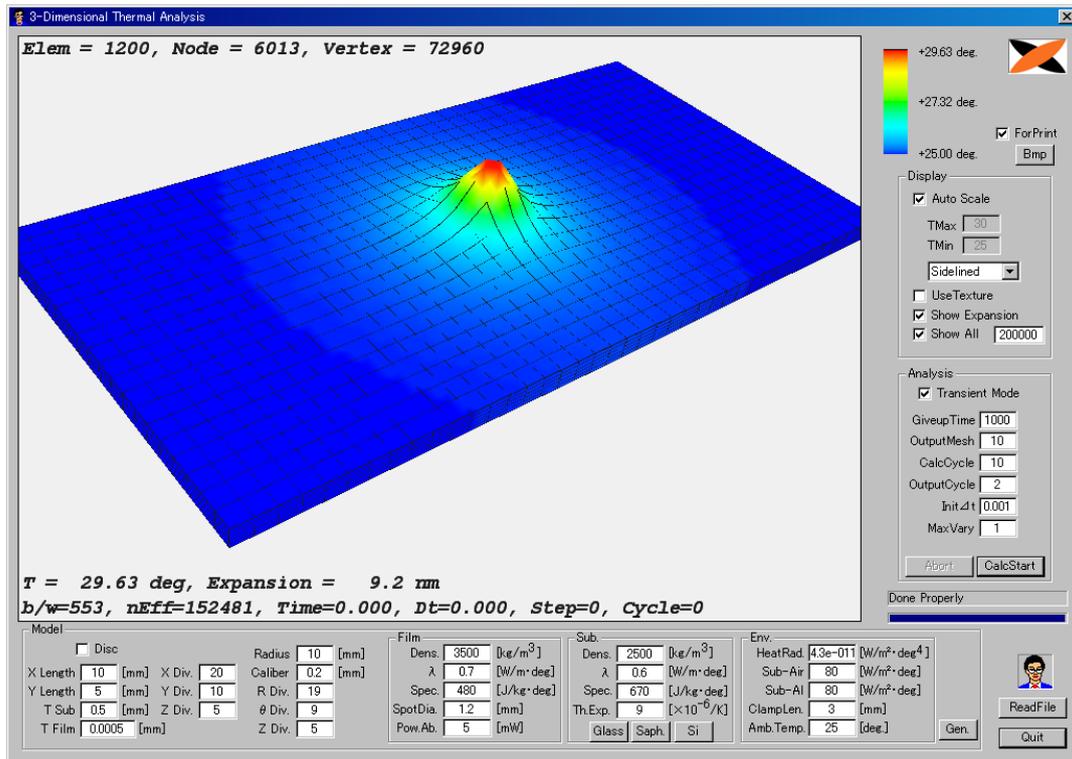


図 6-7 : 開発した熱解析プログラムのメインダイアログ

6.1.2.3 熱解析の結果

前節に示した三次元有限要素法により、図 6-2 に示す三次元熱伝導モデルにおける、光照射による温度変化のシミュレーションを行った。カルコゲナイド薄膜を蒸着する基板として、薄板ガラス、サファイア、Si ウェハの 3 種類の場合を調べた。また、照射光のスポット径と照射強度は実際の実験に用いる大きさに設定した。シミュレーションに使用した材料の物性定数を表 6-1 に、照射条件を表 6-2 に、伝熱条件を表 6-3 にそれぞれ示す。

表 6-1 : 基板材料の物性定数

材料	熱伝導率 [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]	比熱 [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]	密度 [$\times 10^3 kg \cdot m^{-3}$]	線膨張率 [$\times 10^{-6} K^{-1}$]
薄板ガラス[2]	0.6	670	2.50	9
サファイア (Al_2O_3)	42	750	3.98	5.2
Si	168	700	2.34	2.6
As_2Se_3 薄膜[3]	0.11	400	4.31	12

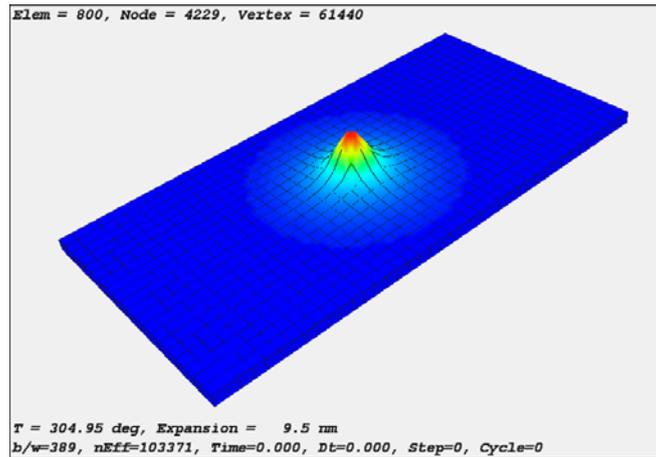
表 6-2 : 照射条件

スポット径	1.2 mm
パワー密度	100 mW $\cdot cm^{-2}$
吸収係数	$2 \times 10^4 cm^{-1}$
薄膜層の厚み	0.5 μm
基板の厚み	0.5 mm

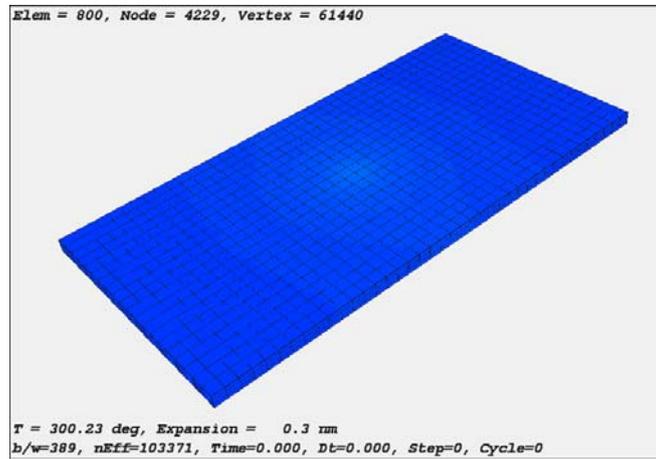
表 6-3 : 伝熱条件

材料	空気への熱伝達係数 [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]	熱放射係数 [$W \cdot K^{-4}$]
薄板ガラス	80	4.3×10^{-11}
サファイア (Al_2O_3)		
Si		
As_2Se_3 薄膜		

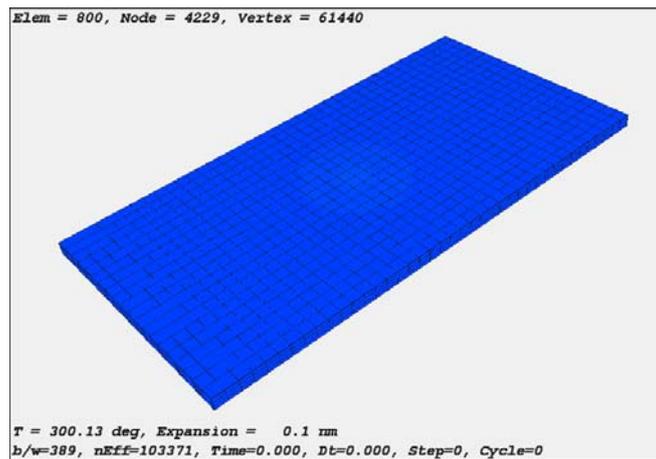
以上の条件に従い、ガラス、サファイア、シリコンのそれぞれの基板の上に a- As_2Se_3 薄膜を蒸着した試料に光照射した場合の、三次元有限要素法による温度変化シミュレーションを行った結果を、図 6-8 (a), (b), (c) にそれぞれ示す。図 6-8 において、(a) のガラス基板は光照射領域を中心に、約 9.5 nm 膨張しているのに対し、サファイア基板では 0.3 nm、シリコン基板では 0.1 nm の膨張がある。しかし、サファイア基板とシリコン基板では、基板表面全体が、ほぼ平坦であるため、膨張の影響が計測結果に及ばない。なお、図 6-8 の高さスケールは、面方向のスケールの 2×10^5 倍に強調されている。



(a)ガラス基板



(b)サファイア基板



(c)シリコン基板

図 6-8 : 基板の温度上昇および表面高さ増加シミュレーション

次に、非定常解を求めるモードにて、ガラス基板を用いた試料に光照射した場合の、概ね定常状態になるまでの時系列変化を調べた。光照射開始から定常状態になるまで、および光遮断から定常状態になるまでの、光照射領域中心部の温度と表面高さ変化 Δh を図 6-9 に示す。

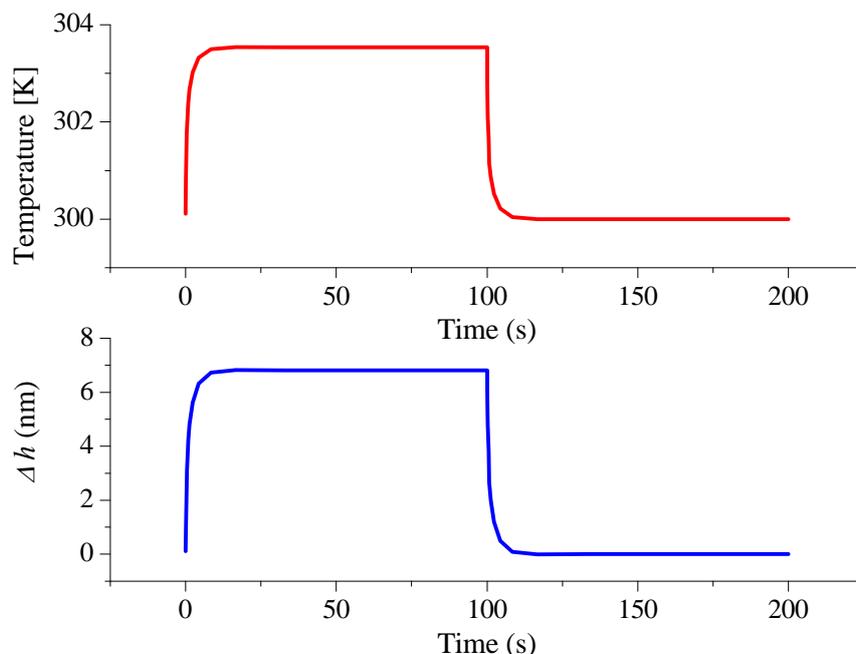


図 6-9 : 非定常解による時間経過に伴う温度と表面高さ変化 (ガラス基板)

6.1.3 基板材料選択の結論

これまで、光透過の必要がない場合は Si ウェハー基板を、バンドギャップ測定を行うため光透過の必要がある場合は Corning 7059 薄板ガラス基板を使用してきた。しかし熱解析シミュレーションによると、ガラス基板の試料においては、ガラス基板の熱伝導率が $0.6[\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ と他の材料と比較して小さいため、光照射スポット部の温度上昇が周辺部と比較して大きく、試料の物性に何らかの影響を及ぼす可能性があることと、その局所的な温度上昇によりガラス基板が計測に影響する大きさの熱膨張をすることがわかった。事実、新しく開発した光誘起変化その場観測装置[4]による a-Se 薄膜の光照射実験において、光照射開始と共に光誘起体積変化の速度より速く試料の表面高さが増加し、光照射オフにより表面高さがすばやく減少する現象を観測した (7.2.2 を参照)。図 7-5 および図 7-6 において、光照射直後に試料表面高さが熱膨張のため増加し、さらに熱膨張の影響と考えられる表面高さ増加分は、光遮断後、直ち

に減少していることがわかる。ここで、光遮断後の減少分と比較して光照射直後の増加分の方が大きいのは、試料の光誘起体積増加分を含んでいるためと考えられる。光照射開始から約 400 秒後からの高さの減少は、温度上昇に因る何らかの構造変化であると考えられる。熱伝導率が高い Si 基板に作製した試料では、このような振る舞いは観察できない (7.2.1 を参照)。この実験における、光照射直後と光遮断直後の変化は、前節で述べた熱解析シミュレーションの結果と、良く一致している。

以上述べた熱解析シミュレーションおよび実験結果から、PVE だけの観測には Si 基板を、PD および PVE 同時観測にはサファイア基板を採用することにした。

6.2 蒸着試料の作製

6.2.1 a-As₂Se₃ および a-Se 薄膜の熱蒸着法による試料作製

本研究に使用した a-As₂Se₃、a-Se 薄膜は、熱蒸着法により作製した。熱蒸着法は、真空中でバルクの物質を加熱して気化させ、気化した原子を基板上に堆積させ、薄膜形成を行う。

6.2.2 フラット蒸着と斜方蒸着

試料は基板の上に膜厚約 500 nm の a-As₂Se₃ および a-Se を 1×10^{-6} Torr の真空中で、熱蒸着法により作製した。基板は目的に応じて、表に示す材質および形状のものを使用した。

表 6-4 : 実験に使用した基板の材質および形状

材質	外形寸法 (単位 mm)	用途・目的
Si ウェハー	縦 20×横 10×厚さ 0.6	PVE その場観測
Corning 7059 ガラス	縦 20×横 10×厚さ 0.5	PD その場観測
サファイア	直径 20×厚さ 0.5	PD・PVE 同時その場観測

PVE その場観測用の基板として Si ウェハーを使用した理由は、その熱伝導率の高さを利用し、光照射による試料の温度上昇を抑制し、熱に起因する変化を最小限に抑えるためである。PD その場観測用の基板として Corning 社 7059 ガラスを使用した理由は、励起光を透過させる必要があり、透明材質を使用する必要があるためである。PD・PVE 同時その場観測用にサファイア基板を使用した理由は、透明材質であって且つ熱伝導率が高い必要があるためである。作製した薄膜は、蒸着方法により 2つのグループに分けられる。第 1 のグループは、図 6-10 (a) のように、基板を蒸気流に対し垂直に置いて蒸着を行う、フラット蒸着法によって作製し、熱処理を行った試料である。熱処理については、次項で説明する。これをフラット蒸着試料と呼ぶ。第 2 のグループは、図 6-10 (b) のように、基板を蒸気流に対し垂直な面から 80° の角度に固定し蒸着を行う、斜方蒸着法によって作製し、熱処理を行わない試料である。これを斜方蒸着試料と呼ぶ。

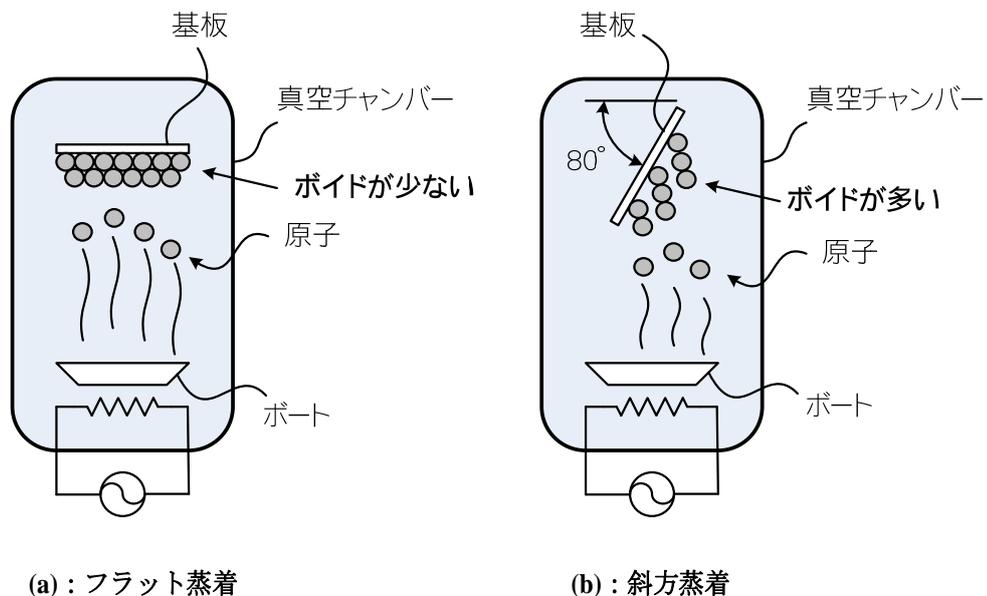


図 6-10 : 蒸着方法

フラット蒸着法は，作製した薄膜にボイドが比較的少ないとされ，さらに熱処理を行うことにより，より安定した構造がつくられると考えられる．一方斜方蒸着法により作製した薄膜はボイドを多く含み，欠陥が多く存在し，コラム構造をもつとされている．

6.2.3 熱処理について

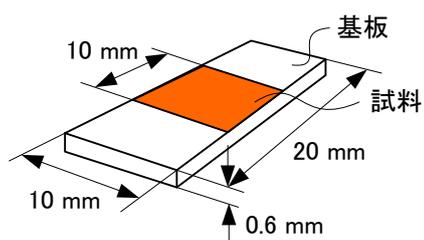
フラット蒸着を行った a-As₂Se₃ 試料について，表 6-5 に示すように，ガラス転移温度 T_g より少し低い温度により真空中で熱処理を行った．但し，a-Se は，ガラス転移温度が 310 K 程度で室温に近いので，特別な熱処理を施さない．

表 6-5 : 試料の熱処理について

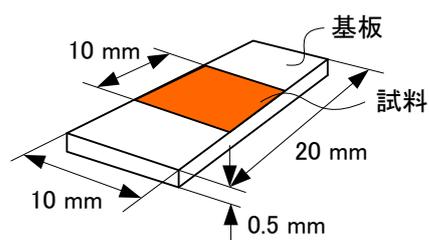
材料	ガラス 転移温度 [K]	熱処理温度 [K]	熱処理時間 [hour]	真空度 [Torr]
a-As ₂ Se ₃	443	433	2	$\sim 1 \times 10^{-6}$

6.3 試料および試料の固定法

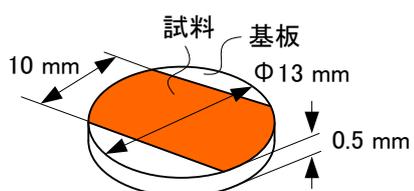
作製した試料の形状は以下のとおりである．形状 A はシリコンウェハーを矩形にカットしたもの，形状 B は Corning 7059 ガラスを矩形にカットしたもの，形状 C は直径 13 mm のサファイア基板，形状 D は直径 20 mm のサファイア基板である．それぞれの形状および試料の蒸着寸法を図 6-11 に示す．試料の厚さはいずれも約 500 nm であり，励起光の光照射は，試料を蒸着した面に対して行った．これらは，実験の目的により選択して作製使用した．



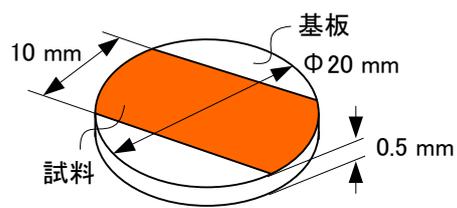
形状A: 基板材質はSi



形状B: 基板材質はCorning7059ガラス



形状C: 基板材質はサファイア



形状D: 基板材質はサファイア

図 6-11 : 試料の構造と形状

これらの試料は、基板の熱を十分拡散させるため、アルミニウムのブロックに固定して光照射を行った。

参考文献

- [1] 黒田英夫 著, 3次元熱伝導解析プログラム, CQ出版社, 2003
- [2] 理科年表, 国立天文台編, 丸善, 2004
- [3] 応用物理データブック, 応用物理学会編, 丸善, 1999
- [4] Y. Ikeda and K. Shimakawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **338-340**, 539 (2004).

その他の参考文献

- 庄治正弘 著, 伝熱工学, 東京大学出版会, 2003
- 武山斌郎, 大谷茂盛, 相原利雄 著, 伝熱工学, 丸善, 1983
- 大槻義彦, 小出昭一郎 著, 新版 物理便利帳, 共立出版, 1997

第 7 章 実験結果および考察

7.1 a-As₂Se₃ の光誘起体積変化計測結果

7.1.1 フラット蒸着した a-As₂Se₃ 薄膜の体積変化

図 7-1 に、光誘起体積変化計測システム (3.2 参照) により計測した、Si 基板にフラット蒸着した厚さ 500 nm の a-As₂Se₃ 薄膜の PVE 計測データ高さマップの例を示す。また図 7-2 には、同じ試料の PVE 時間変化を示す。緑色 532 nm (強度 86 mW/cm²) の半導体レーザーによる光照射開始後約 200 秒で、薄膜表面高さは約 9.5 nm に達し、その後平衡状態を保った。光照射開始後約 600 秒で光を遮断すると、表面高さは減少し始め、約 200 秒後には光遮断直前と比較して約 1.5 nm 減少して平衡状態となった。

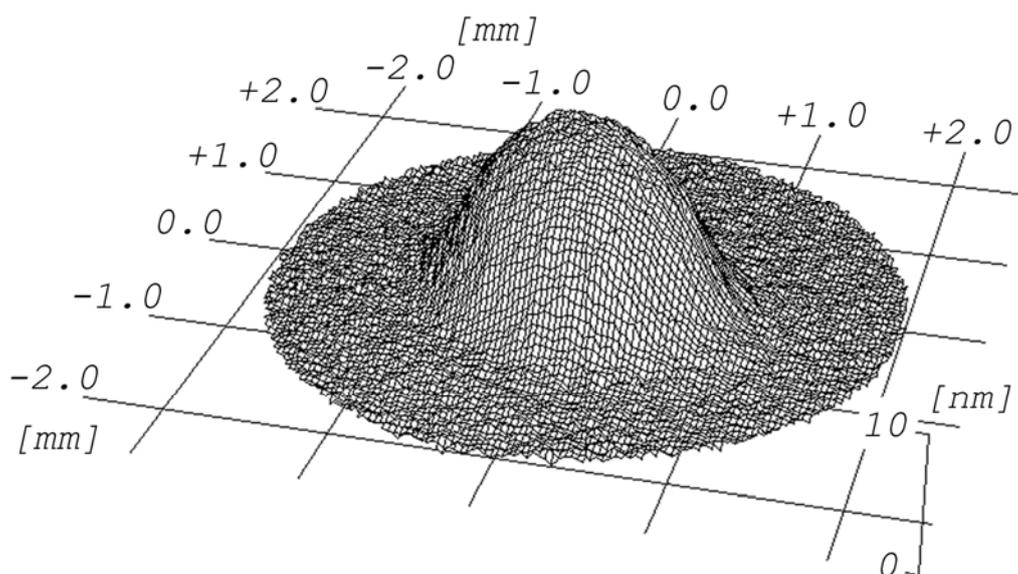


図 7-1 : フラット蒸着した a-As₂Se₃ 薄膜の光誘起体積変化の高さマップ
励起光波長 532 nm, パワー密度 86 mW/cm²

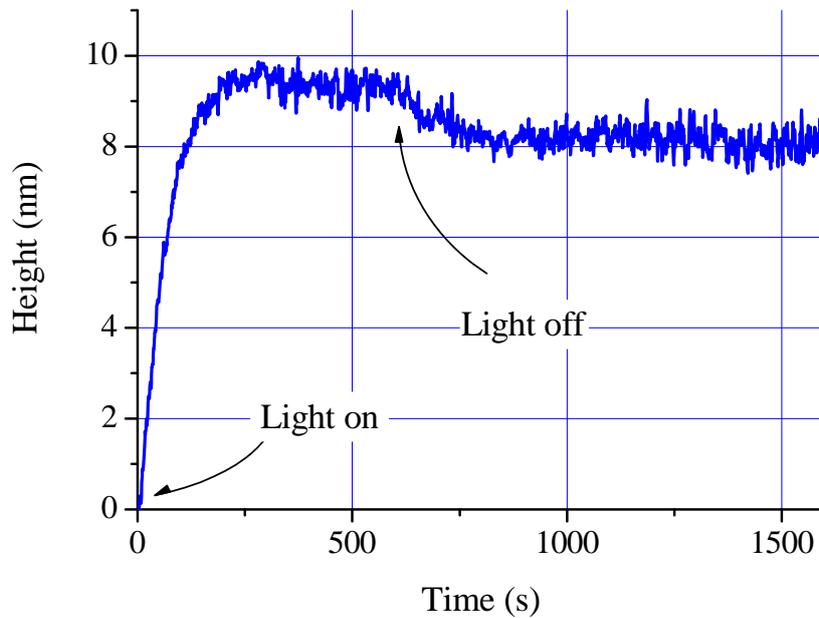


図 7-2 : フラット蒸着した a-As₂Se₃ 薄膜の PVE 時間変化
励起光波長 532 nm, パワー密度 86 mW/cm²

図 7-2 に示すように、Si 基板にフラット蒸着した a-As₂Se₃ 薄膜において、光照射中および光照射後に光誘起体積増加 (PVE) が観測された。光遮断後、わずかな表面高さの減少が見られたが、これは光照射中の表面高さ増加に、過渡的 PVE[1]が含まれていることを示唆する。また、光遮断後に残された表面高さ増加分は、準安定 PVE[1]と呼ばれる。このようなナノスケールの光誘起体積変化を実時間計測したのは本研究が最初である。

7.1.2 斜方蒸着した a-As₂Se₃ 薄膜の体積変化

図 7-3 に、Si 基板に斜方蒸着した厚さ 500 nm の a-As₂Se₃ 薄膜の PVC 時間変化のグラフを示す。緑色 532 nm (強度 86 mW/cm²) の半導体レーザーによる光照射開始後、表面高さが 4.7×10^4 秒で約 15 nm 減少した。

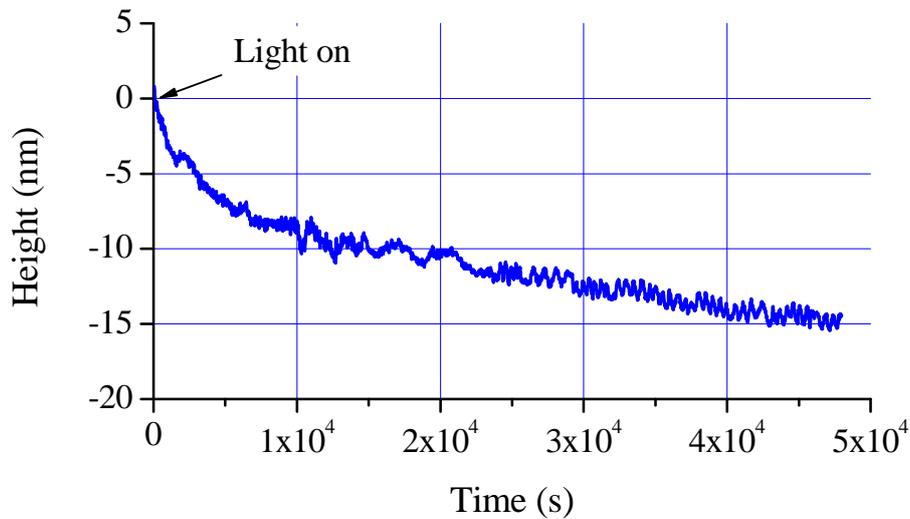


図 7-3 : 斜方蒸着した a-As₂Se₃ 薄膜 (厚さ 609 nm) の PVC 時間変化
励起光波長 532 nm, パワー密度 86 mW/cm²

図 7-3 に示すように, Si 基板に斜方蒸着した a-As₂Se₃ 薄膜において, 光照射開始時にわずかな表面高さ増加が見られたが, すぐに時間と共に表面高さが減少した. これは, 光誘起体積減少 (photoinduced volume contraction: PVC) が PVE を凌ぐ大きさとなり, その結果, 表面高さが時間と共に減少したと考えられる. この PVC は, 斜方蒸着した薄膜は, 自由空間が多いコラム構造をもちボイドが多いため[2], ボイド崩壊 (void collapsing) を起こしたためと説明することができる. また, 光照射は大気中で行ったので, 酸化が発生している可能性もある[3].

7.2 Se の光誘起体積変化計測結果

7.2.1 フラット蒸着した a-Se 薄膜の体積変化

図 7-4 に, Si 基板にフラット蒸着した a-Se 薄膜の PVE 時間変化のグラフを示す. 緑色 532 nm (強度 91 mW/cm²) の半導体レーザーによる光照射開始後, 薄膜表面高さ変化はすばやく約 2.5 nm に達し, その後平衡状態を保った. 光照射開始後約 800 秒で光遮断すると, 表面高さは, ただちに光遮断直前と比較して約 2 nm 減少し, この後さらにゆっくりと減少して, 約 400 秒後に光照射開始前の表面高さに戻った.

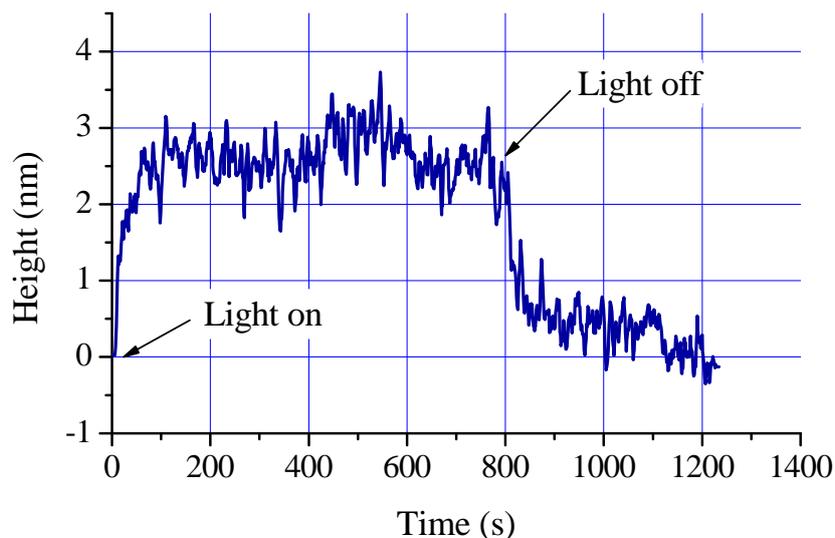


図 7-4 : a-Se 薄膜の光誘起体積変化
 励起光波長 532 nm, パワー密度 91 mW/cm²

図 7-4 のように, Si 基板にフラット蒸着した a-Se 薄膜におけるこれらの変化は, 7.1.1 で説明したフラット蒸着した a-As₂Se₃ 薄膜の体積変化と似ている. しかし, a-Se 薄膜の過渡的 PVE は a-As₂Se₃ 薄膜と比較して非常に大きい. これは, a-Se 薄膜の過渡的 PD が, 非常に大きいという報告[4]と一致する. また, 光遮断後で過渡的 PVE がなくなった後, 残された高さ増加分 (準安定 PVE 成分) が, ゆっくりと減少し, 消失する. これは a-Se 薄膜が室温でアニールされた結果であると推測することができる.

7.2.2 光照射による温度上昇に起因する体積変化

すでに第 6 章で少し述べたが, ここで温度上昇に起因する体積変化をもう少し議論しておきたい. 図 7-5 は, Corning 7059 ガラス基板にフラット蒸着した a-Se 薄膜の表面高さの時間変化を示す. 緑色 532 nm (強度 91 mW/cm²) の半導体レーザーによる光照射開始後, 直ちに表面高さ変化は約 11 nm に増加し, しばらくは平衡状態を保ち, 光照射から約 400 秒後に表面高さが減少し始め, 光照射から約 3600 秒後には平衡状態の表面高さと比較して約 15 nm の減少となった. ここで光を遮断すると表面高さは光遮断直前と比較して, 直ちに約 7 nm 減少した.

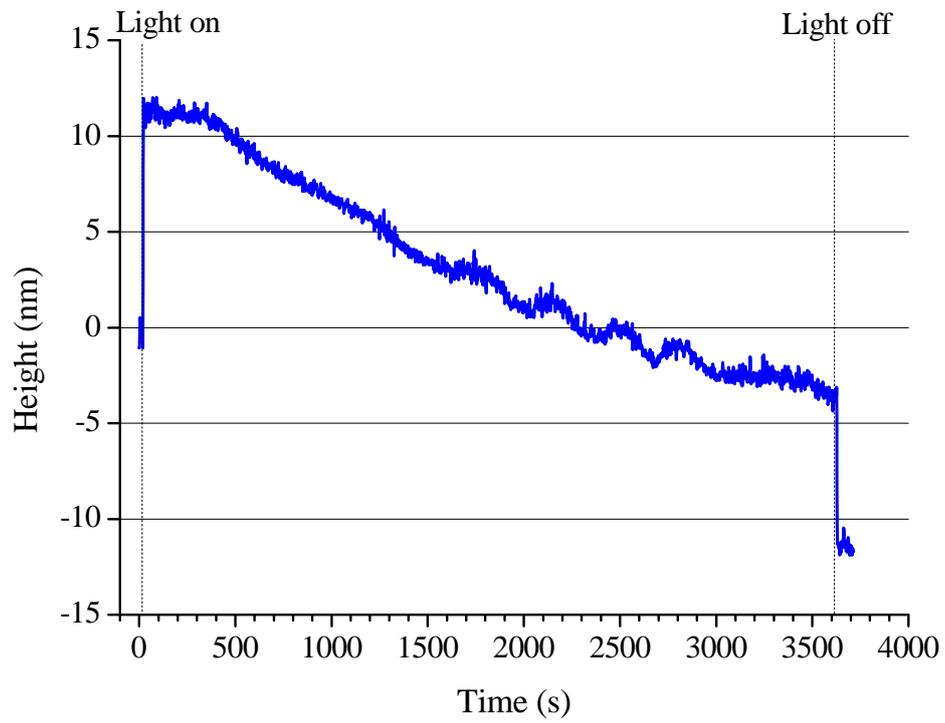


図 7-5 : a-Se 薄膜の温度上昇に起因する体積変化
励起光波長 532 nm, パワー密度 91 mW/cm²

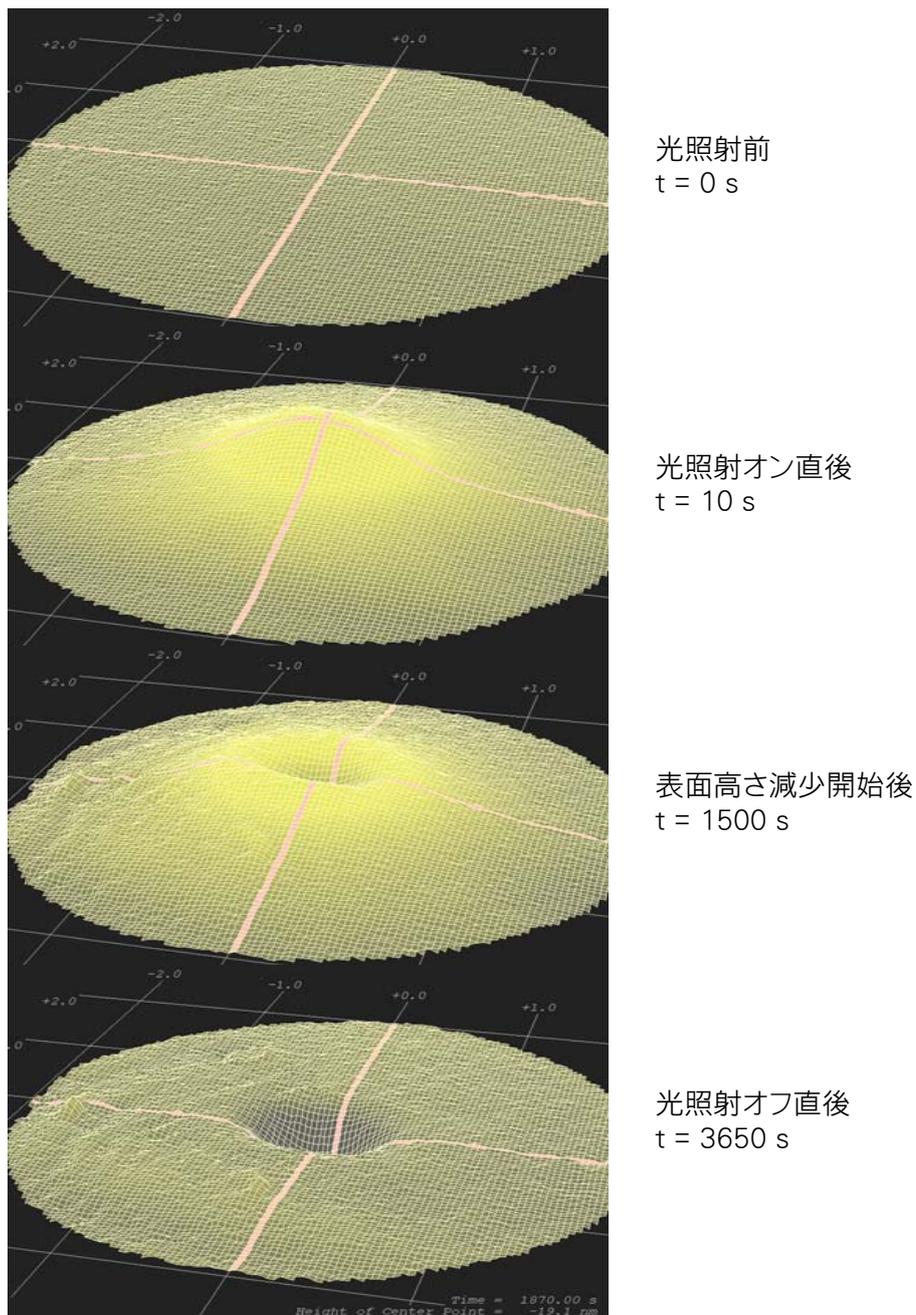


図 7-6 : a-Se 薄膜の温度上昇に起因する体積変化の高さプロファイルの変化
励起光波長 532 nm, パワー密度 91 mW/cm²

図 7-5 に示すように、Corning 7059 ガラス基板にフラット蒸着した a-Se 薄膜において、光照射オン直後の急激な表面高さの増加は、明らかに光誘起体積変化のそれとは異なる。これは、ガラス基板の熱伝導率が小さいために、光照射により試料が吸収する光エネルギーが熱エネルギーに変わり、光照射領域近くのガラス基板に局在するため、ガラス基板の光照射領域付近の熱膨張がその周囲の熱膨張と比較して大きいため

に発生する、ガラス基板の表面高さ変化であると説明することができる。これは、6.1.2 に示す有限要素法による熱解析で行ったシミュレーションとよく一致している。

図 7-6 は、上記変化が発生したときの、高さマップの変化を示す。光照射前($t=0$) はフラットであった表面は、光照射オン後 10 秒の高さマップでは光照射領域にピークをもつ大きな膨らみが観測される。表面高さが減少し続けている光照射から 1500 秒後の高さマップでは、膨らみは残されているが光照射領域が陥没していることが確認できる。光遮断直後($t=3650s$)の高さマップでは、膨らみが消えて光照射領域の大きな凹みだけが残されている。

この現象は、光照射で発生した a-Se 薄膜の熱エネルギーがガラス基板に十分伝導することができず、薄膜の温度が上昇し、a-Se のガラス転移温度に達し、a-Se の構造が変化したため、もしくは蒸発などのその他の要因により、体積減少を起こしたものと考えられる。この原因については、本研究の目的の範疇ではないので議論しない。

7.3 a-As₂Se₃ 光誘起体積変化の光照射強度依存性

a-As₂Se₃ の試料を用いて、PVE の時間変化がどのように光照射パワー密度に依存するのか調べてみた。試料の個体差の影響をできるだけ受けないように、1 つの試料の 2 mm ずつ離れた 5 ヶ所で、異なるパワー密度の光照射を行った。試料は Si 基板に a-As₂Se₃ 薄膜を約 500 nm の厚さに蒸着したものを使用した。励起光は、波長 635 nm の半導体レーザーである。それぞれのパワー密度の光照射にて観測した PVE の時間変化と、式 (7.1) をモデル関数 (指数関数) としてフィッティングした結果を図 7-7 と表 7-1 に示す。

$$\Delta h = A \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (7.1)$$

但し、 Δh は高さ変化、 A は飽和高さ、 t は光照射開始からの経過時間、 τ は反応時間である。

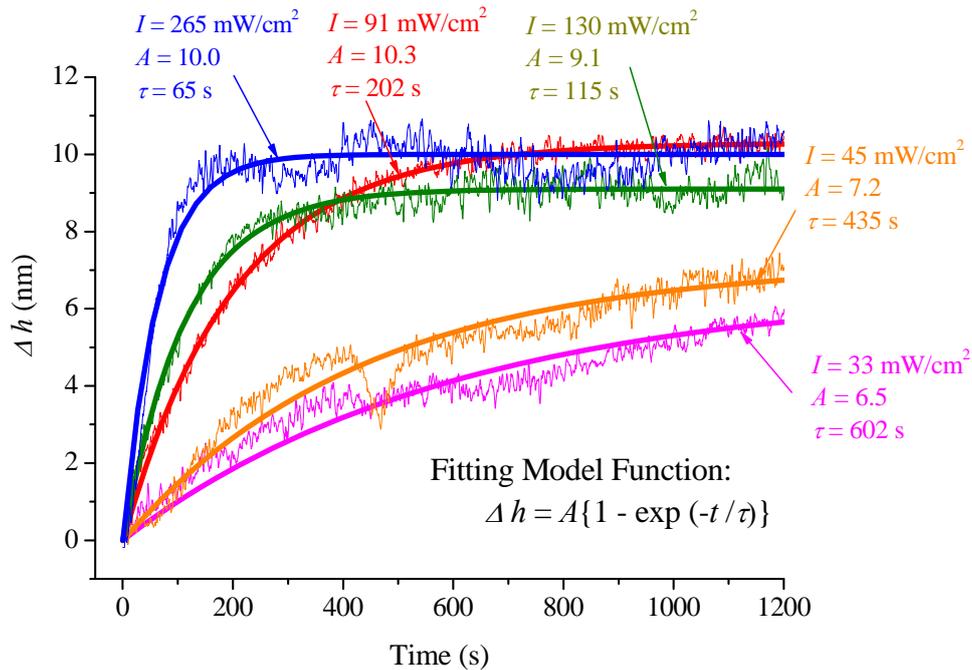


図 7-7 : a-As₂Se₃ の PVE の光照射強度依存性 (Δh の時間変化)
励起光波長 532 nm

表 7-1 : a-As₂Se₃ の PVE の光照射強度依存性 (励起光波長 532 nm)

光照射強度 (mW/cm ²)	飽和高さ A (nm)	反応時間 τ (s)
265	10.0	65
130	9.1	115
91	10.3	202
45	7.2	435
33	6.5	602

この結果、光照射パワー密度が高いほど、反応時間 τ が短くなることがわかった。すなわち、光照射パワー密度が高いほど急速に変化し、飽和に達するまでの時間が短く、逆に光照射パワー密度が低いほど緩やかに変化し、飽和に達するまでの時間が長い。飽和高さ A については、光照射パワー密度が低い領域では光照射パワー密度が高いほど飽和高さが大きくなるが、9~10 nm で飽和高さの変化がなくなる。これらの関係を図 7-8 に示す。ここで、100 mW/cm² 以下の光強度 I では反応時間が $\log I$ に反比例し、飽和高さ A が $\log I$ に比例することは大変興味深い。PD の大きさは同様に $\log I$ に比例することが知られている[4]。

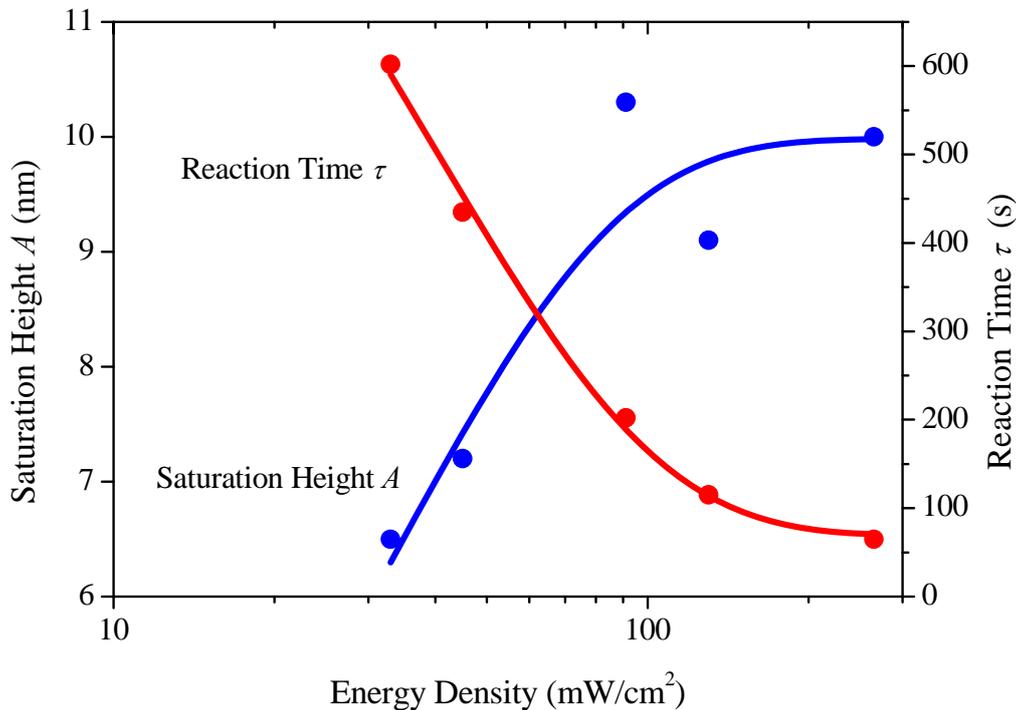


図 7-8 : 飽和高さおよび反応時間の照射強度依存性

7.4 a-As₂Se₃ の光誘起変化同時計測結果

7.4.1 同一時間軸上での光誘起体積変化と光黒化

図 7-9 に、新しい PD および PVE 同時計測システムにより計測したサファイア基板にフラット蒸着した a-As₂Se₃ 薄膜の、PVE 計測データ高さマップの例を示す。図 7-10 には、高さマップと等高線プロットの、時間変化の例を示す。また図 7-11 には、表面高さ Δh および吸収係数 $\Delta\alpha$ の時間変化を示す。表面高さは照射から 1200 秒で約 9 nm 増加し平衡状態になったが、光吸収の変化はまだ続いていた。照射から 1500 秒後に光遮断すると、光遮断直前の状態から表面高さ変化 Δh は 1 nm、吸収係数変化 $\Delta\alpha$ は 500 cm^{-1} それぞれ減少した。

図 7-11 で示すように、照射中と照射後に PD と PVE が観測された。 Δh と $\Delta\alpha$ が光遮断後わずかに減少することから、照射中に過渡 PVE と過渡 PD が起こっていることがわかる [1]。

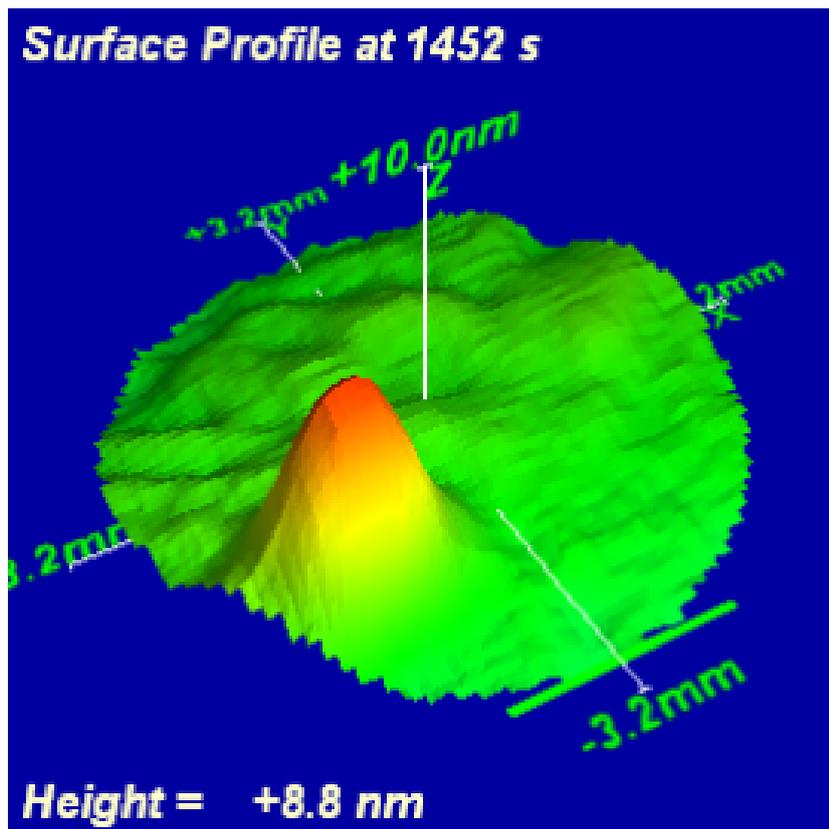


図 7-9 : 同時計測システムで得られた a-As₂Se₃ 薄膜 PVE の高さマップの例

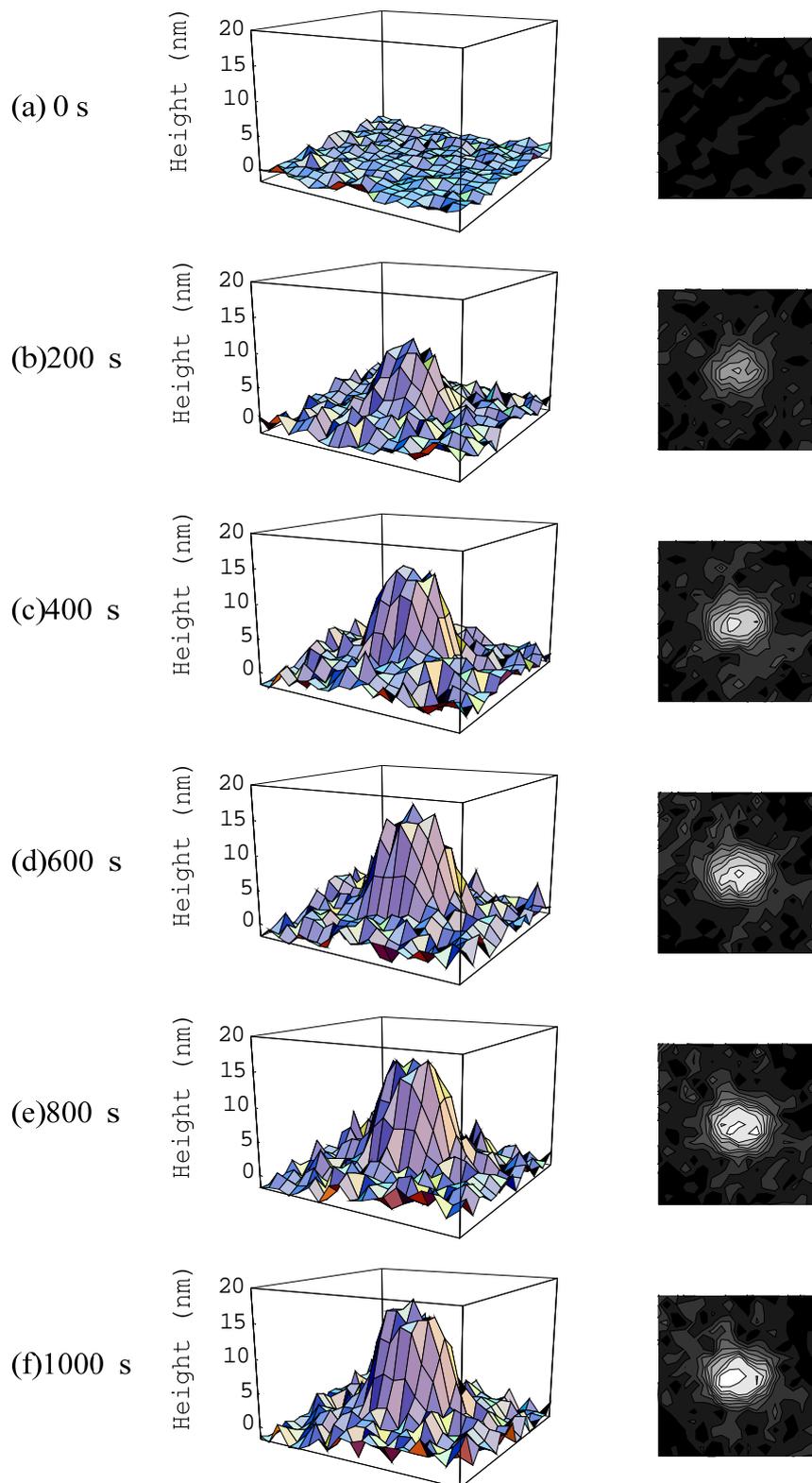


図 7-10 : a-As₂Se₃ 薄膜の同時計測実験における体積の時間変化

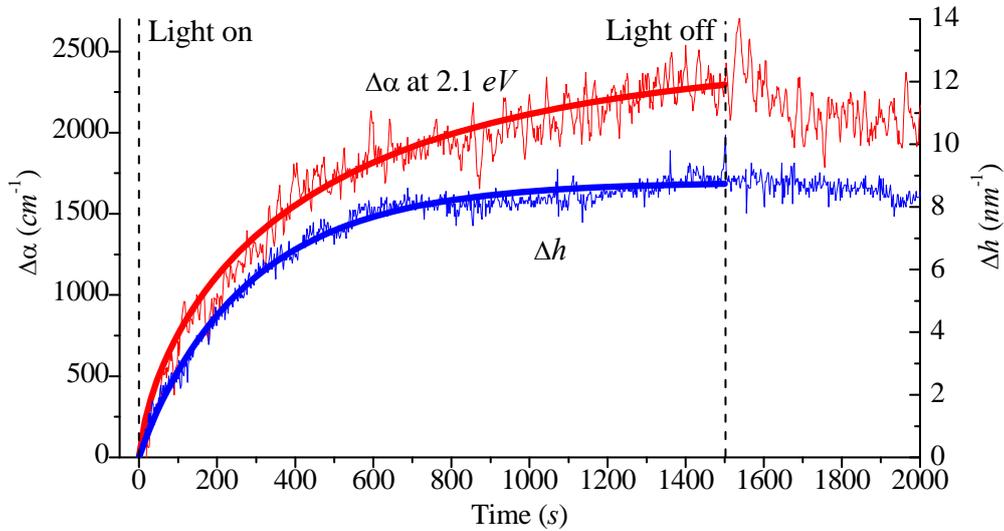


図 7-11 : a-As₂Se₃ 薄膜の同時計測実験結果

光遮断後に残った Δh および $\Delta\alpha$ の増加分は、いわゆる準安定 PVE および準安定 PD である[1]. 光照射中の PVE と PD の変化を、Marquardt-Levenberg アルゴリズム[5]を用いた非直線フィッティングにより解析し、式 (7.2) に示す Stretched Exponential 関数をモデル関数にしてフィッティングを行った.

$$y = A \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} \right] \quad (7.2)$$

但し、 A は飽和表面高さ、 τ は実効的応答時間、 β ($0 < \beta < 1.0$) は分散係数、 t は時間、 y は Δh または $\Delta\alpha$ の時刻 t における計測値である. Stretched Exponential 関数は、指数関数とは異なり、緩和過程が単一の緩和時間では表すことができず、緩和時間が分布しているという効果を、現象論的に簡単な形で表現したものであるといえる.

図 7-11 が示すように、光子エネルギー 2.1 eV の $\Delta\alpha$ の時間変化が、典型的な Stretched Exponential 関数 ($\beta = 0.71$) であるのと比較し、 Δh の時間変化は普通の指数関数 ($\beta \approx 1$) に近い. Δh と $\Delta\alpha$ の実効的緩和時間 τ は、それぞれ 280 秒と 420 秒であった. これは、 Δh の変化が止まった後も、 $\Delta\alpha$ が増加し続けていることを意味する. これは PD と PVE の間に 1 対 1 の直接的関係がないことを示唆する重要な結果である.

7.4.2 吸収係数変化 $\Delta\alpha$ のプロープ光波長依存性

$\Delta\alpha$ がプロープ光の光子エネルギーによってどのように変化するかということは、大変興味深い。図 7-12 に、プロープ光の光子エネルギー1.85 eV, 2.0 eV, 2.1 eV, および 2.21 eV において得られた $\Delta\alpha$ の時間変化を示す。 $\Delta\alpha$ の変化量は、光子エネルギーが高い方が、光子エネルギーが低い場合と比較して大きく、またそれらの変化は Stretched Exponential 関数によく一致している。

プロープ光の高い光子エネルギーの成分は、高いエネルギーの光吸収領域を観測するわけである。事実、PD が起こる前、高いエネルギーの光は低いエネルギーの光より光吸収が大きいから、高いエネルギー領域で $\Delta\alpha$ の量が多いのは当然なので、高エネルギーでの $\Delta\alpha$ 自体が低エネルギーでの $\Delta\alpha$ よりも大きいはずである。特に大事なことは、Stretched Exponential 関数の τ や β の物理的パラメータが、どのように現れているかということである。高エネルギー光吸収領域での実効的応答時間 τ は、低エネルギー領域よりも大きい。これは、高エネルギー光吸収領域において、低エネルギー光吸収領域と比較して、PD がよりゆっくりと起こっていることを表す。言い換えると、 α 対 $h\nu$ の光吸収曲線の変化が平行移動ではないということである。これは図 7-13 の二つの内挿グラフでもよくわかる。

低エネルギー領域での光吸収は欠陥吸収による影響もあるので[6]、光誘起欠陥生成の割合が大きいことを示唆している。

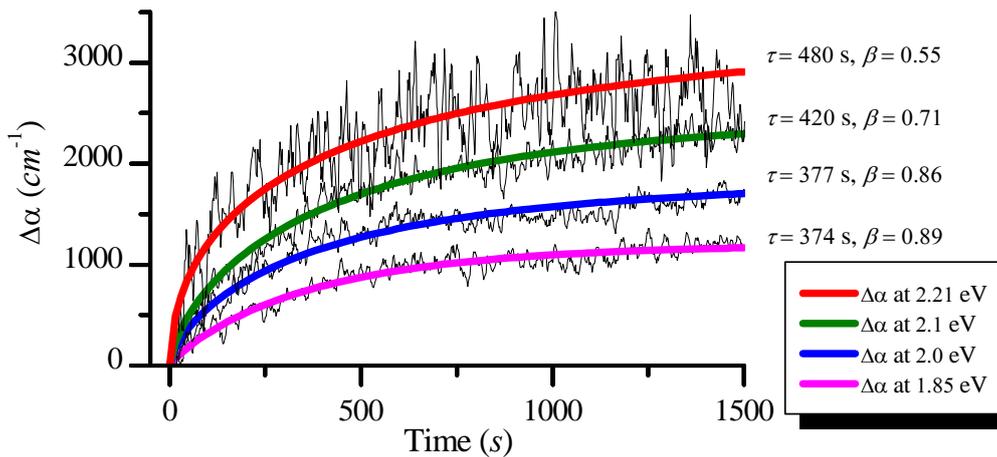


図 7-12 : a-As₂Se₃ 薄膜の同時計測実験における $\Delta\alpha$ の波長依存性

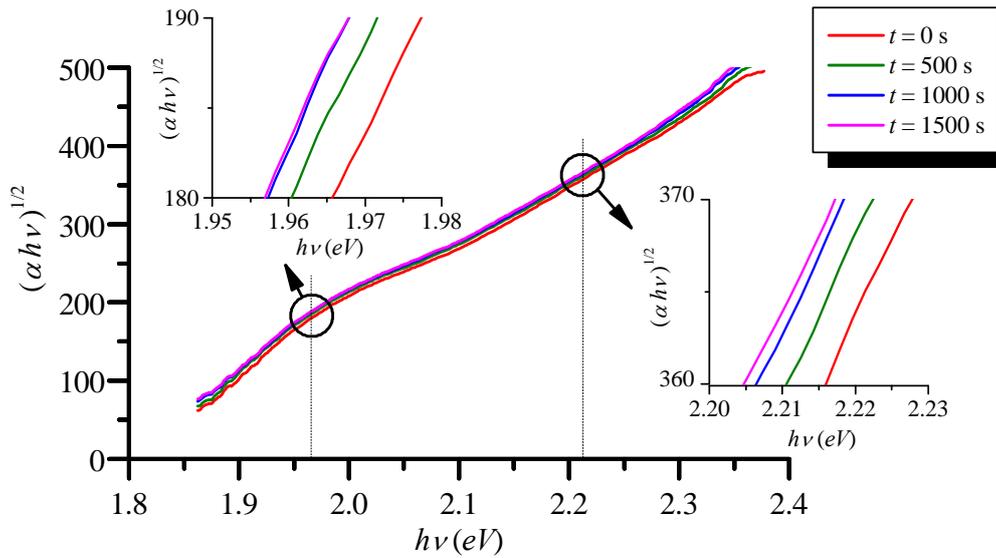


図 7-13 : a-As₂Se₃ 薄膜の同時計測実験における Tauc プロットの時間変化

7.5 吸収係数変化 $\Delta\alpha$ 計測における薄膜の光干渉の影響

分光分析による PD その場観測システムにおいて、プローブ光の透過光強度は、吸収係数 α による減衰だけではなく、薄膜の界面多重反射による光干渉の影響を受ける。この光干渉は、薄膜の厚さ、屈折率、及びプローブ光の波長に依存する。励起光を照射する PD その場観測において、薄膜の厚さと屈折率はいずれも励起光により変化することがわかっているから、厳密には、上記光干渉の影響が十分小さい場合において、吸収係数 α が正しく観測できると考えられる。実際に実験に使用する透明基板上にカルコゲナイドガラス薄膜を蒸着したモデルを考え、シミュレーションにより α の観測に適する条件を推測した。

一般に吸収係数が α である媒質中を距離 x だけ光が進むとき、位置 x における光の強度 $I(x)$ は

$$I(x) = I_0 \exp[-\alpha x] \quad (7.3)$$

で表される。但し、初期の光強度を I_0 とする。 α について解くと、

$$\alpha = \frac{1}{x} \log \frac{I_0}{I(x)} \quad (7.4)$$

である。透過光強度 $I(x)$ が時間 t と共に変化するとき、 $t=0$ における透過光強度を $I(x,0)$ 、時間 t のときの透過光強度を $I(x,t)$ とし、これらより求められる吸収係数 $\alpha(0)$ と $\alpha(t)$ の差分を $\Delta\alpha$ とすると、

$$\Delta\alpha = \frac{1}{x} \left\{ \log \frac{I_0}{I(x,t)} - \log \frac{I_0}{I(x,0)} \right\} = \frac{\log I(x,0) - \log I(x,t)}{x} \quad (7.5)$$

となる。すなわち、 $\Delta\alpha$ は照射光強度 I_0 に依存せず、また透過光強度 $I(x)$ にかかる係数にも依存しない。

薄膜を透過する光は、一般に薄膜の界面反射による光干渉の影響を受ける。図 7-14 に示すように、大気中で発せられた強度 I_0 の光が、屈折率 n_1 、吸収係数 α 、厚さ d の薄膜に入射し、屈折率 n_2 の透明基板を透過する光を考えることにする。但し、光は薄膜面に対して垂直な方向から入射するものとする。薄膜に入射しようとする光は、薄膜表面で反射する成分 I_1 と入射する成分に分かれる。薄膜内で吸収係数により定義される吸収を受け減衰しながら、薄膜と透明基板の界面に達する。界面では透明基板側に透過する成分 I_2 と薄膜側に反射する成分に分かれる。薄膜側に反射した成分は、再び薄膜内で減衰しながら、薄膜と大気の界面に達する。この界面で、大気側に透過する成分 I_3 と薄膜側に反射する成分に分かれる。薄膜側に反射した成分は、再び薄膜内で減衰しながら、薄膜と透明基板の界面に達する。この界面で、透明基板側に透過する成分 I_4 と薄膜側に反射する成分に分かれる。これを無限に繰り返すのであるが、界面での反射率及び薄膜内での吸収による減衰を考慮すると、 I_2 と I_4 の合成を考えれば十分である。

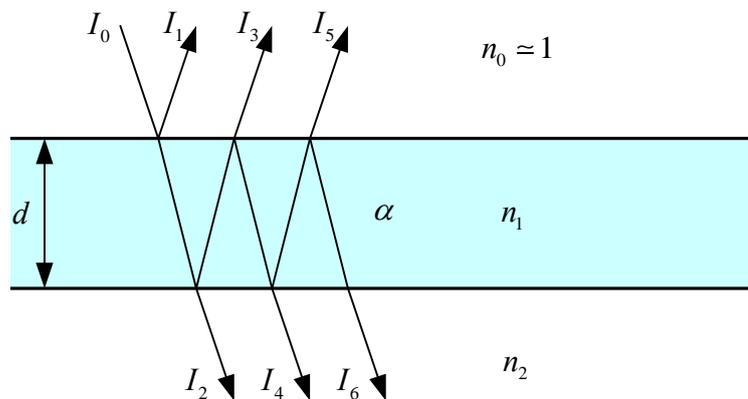


図 7-14 : 薄膜の光干渉

界面における反射と透過を考える．反射を R ，透過を T とし，入射光エネルギーを 1 とすると，エネルギー保存則より，

$$R + T = 1 \quad (7.6)$$

である．界面より手前の媒質の屈折率を n_i ，界面より後方の媒質の屈折率を n_t とすると， n_i および n_t が実数ならば，

$$R = \left(\frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \right)^2 \quad (7.7)$$

$$T = \frac{4n_t n_i}{(n_t + n_i)^2} \quad (7.8)$$

となる．簡単のため I_2 の位相を 0 とすると， I_4 の位相は $\varphi = \cos(4\pi n_1 d / \lambda)$ であるから I_2 及び I_4 は，

$$I_2 = I_0 \frac{4n_1 n_0}{(n_1 + n_0)^2} \frac{4n_2 n_1}{(n_2 + n_1)^2} \exp(-\alpha d) \quad (7.9)$$

$$I_4 = I_0 \frac{4n_1 n_0}{(n_1 + n_0)^2} \frac{4n_2 n_1}{(n_2 + n_1)^2} \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \cos \frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \exp(-3\alpha d) \quad (7.10)$$

となる．透過光強度 I_t は，非コヒーレント近似ではこれらの和となり，

$$I_t = I_0 \frac{4n_1 n_0}{(n_1 + n_0)^2} \frac{4n_2 n_1}{(n_2 + n_1)^2} \times \exp(-\alpha d) \left[1 + \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \cos \frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \exp(-2\alpha d) \right] \quad (7.11)$$

で表される．式 (7.11) において， I_0 ， n_0 ， n_2 はそれぞれ，光照射強度，大気屈折率，基板の屈折率であり，時間変化しない定数である．時刻 t における吸収係数 $\alpha(t)$ ，薄膜の厚さ $d(t)$ ，薄膜の屈折率 $n_1(t)$ は，それぞれ光照射による時間的変化のモデル関数を，拡張指数関数として，

$$\alpha(t) = \alpha_0 \left[1 - A_1 \text{Exp} \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{\beta_1} \right\} \right] \quad (7.12)$$

$$d(t) = d_0 \left[1 - A_2 \text{Exp} \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_2} \right)^{\beta_2} \right\} \right] \quad (7.13)$$

$$n_1(t) = n_{10} \left[1 - A_3 \text{Exp} \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_3} \right)^{\beta_3} \right\} \right] \quad (7.14)$$

とする。但し、 α_0 , d_0 , n_{10} は、それぞれ α , d , n_1 の光照射時の飽和値、 A_1 , A_2 , A_3 は、それぞれ α , d , n_1 の光照射による変化期待値、 τ_1 , τ_2 , τ_3 は、それぞれ α , d , n_1 の実効的緩和時間、 β_1 , β_2 , β_3 は、それぞれ α , d , n_1 の分散パラメータである。光照射による時間的変化を考慮した光透過強度 $I_t(t)$ は、

$$I_t(t) = I_0 \frac{4n_1(t)n_0}{\{n_1(t) + n_0\}^2} \frac{4n_2n_1(t)}{\{n_2 + n_1(t)\}^2} \exp\{-\alpha(t)d(t)\} \times \left[1 + \left\{ \frac{n_2 - n_1(t)}{n_2 + n_1(t)} \right\}^2 \left\{ \frac{n_1(t) - n_0}{n_1(t) + n_0} \right\}^2 \cos \frac{4\pi n_1(t)d(t)}{\lambda} \exp\{-2\alpha(t)d(t)\} \right] \quad (7.15)$$

となる。

透過光強度測定による吸収係数計算モデルを考える。物質の自由電子の状態密度 (DOS) が、電子のエネルギーの平方根に比例すると考え、

$$\sqrt{\alpha h\nu} = \sqrt{P} \cdot h\nu \quad (7.16)$$

が成り立つものとする。但し、 α は吸収係数、 h はプランク定数、 ν は光の周波数、 \sqrt{P} は比例定数とする。式 (7.16) より、吸収係数 α のモデルを、

$$\begin{cases} \alpha = \frac{P(E_g - h\nu)^2}{h\nu} & (h\nu \geq E_g) \\ \alpha = 0 & (h\nu < E_g) \end{cases} \quad (7.17)$$

で与えた。但し、バンドギャップ E_g を1.8 eV、定数 P を 5×10^5 [eV⁻¹ cm⁻¹]とする。また、プローブ光のスペクトル強度 I_0 を、実測スペクトルと近似した、

$$I_0 = \frac{1}{2} \left[1 + \cos \frac{2\pi(700 \times 10^{-9} - \lambda)}{600 \times 10^{-9}} \right] \quad (7.18)$$

とした。

まず、光照射前の時刻 $t=0$ における、光干渉の影響を調べる。緑色のプロットがモデル式 (7.17) による α 、青色のプロットがモデル式 (7.18) による I_0 である。薄膜の厚さ d を 500 nm、薄膜の屈折率 n_1 を 3.2、透明基板の屈折率 n_2 を 1.77、時刻 t を 0 としたとき、式 (7.15) により得られる透過光強度スペクトル $I_t(0)$ は、図 7-15 の赤色プロットのようになる。これは実際の観測結果と、よく一致している。

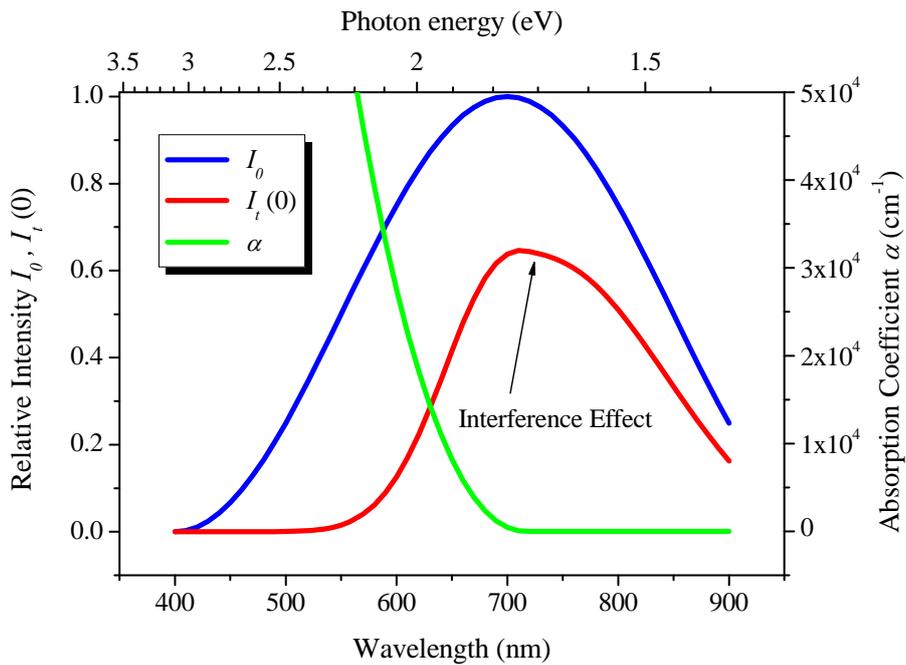


図 7-15 : 干渉の影響による透過光の変化

図 7-15 を観察すると、透過光強度スペクトルのピーク近傍に、干渉による影響が見られる。ここで、プローブ光のスペクトル I_0 、及び透過光強度スペクトル I_t 、薄膜厚さ d から、時刻 t の吸収係数 α' を計算で求めると、

$$\alpha'(t) = \frac{\log \left[I_0 \frac{4n_1(t)n_0}{\{n_1(t)+n_0\}^2} \frac{4n_2n_1(t)}{\{n_2+n_1(t)\}^2} \right] - \log I_t(t)}{d} \quad (7.19)$$

となる。時刻 $t=0$ と $t=\infty$ の吸収係数 $\alpha(0)$ および $\alpha(\infty)$ のモデルと、式 (7.19) による時刻 $t=0$ と $t=\infty$ の計算結果 $\alpha'(0)$ と $\alpha'(\infty)$ を重ねてプロットし、 α が 0 から $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ までの範囲を拡大表示したものを図 7-16 に示す。

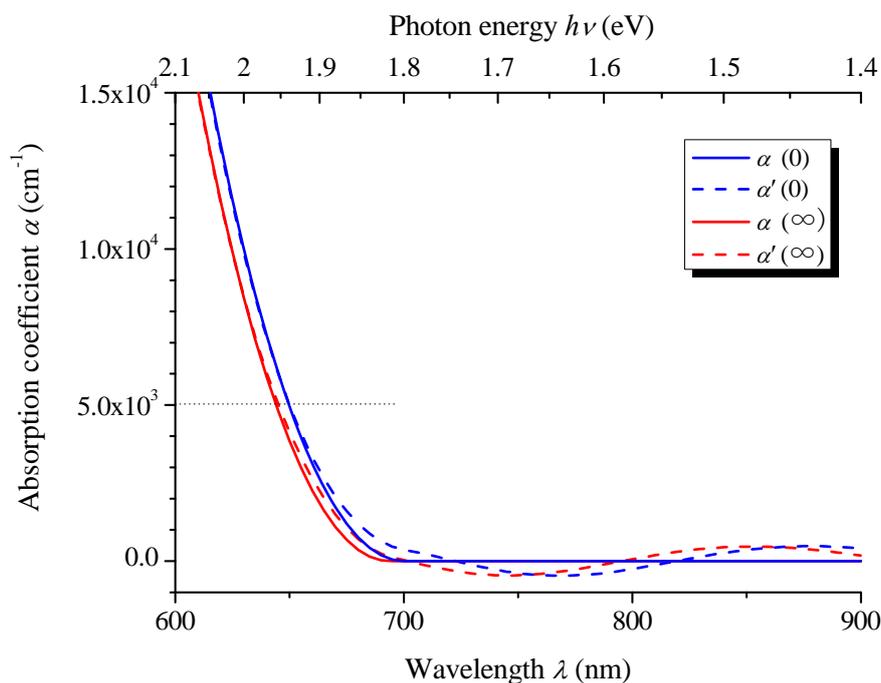


図 7-16 : 干渉の影響による吸収係数 α の誤差

図 7-16 によると、上記条件において吸収係数 $\alpha(0)$ および $\alpha(\infty)$ が概ね $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以下の領域で、干渉の影響による吸収係数計算値の誤差が、大きく現れることがわかる。干渉は、薄膜の厚さ、及び屈折率に強く依存するから、これらが同時に変化する光誘起変化実験において、この領域の吸収係数 α の変化を使用して PD を評価すべきではない。すなわち、バンドギャップが 1.8 eV、薄膜の厚さが 500 nm 内外の場合、吸収係数 α が $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以上となる、プローブ光の光子エネルギーが約 1.95 eV 以上の領域において、式 (7.15) の第 2 項が十分小さくなるので、吸収係数 α または初期の吸収係数との差分 $\Delta\alpha$ を、PD の評価に使用することが可能である。逆に、これより低いエネルギーのプローブ光領域では、光干渉および PVE による膜厚変化、光誘起屈折率変化による影響を少なからず受けることを留意することが必要である。

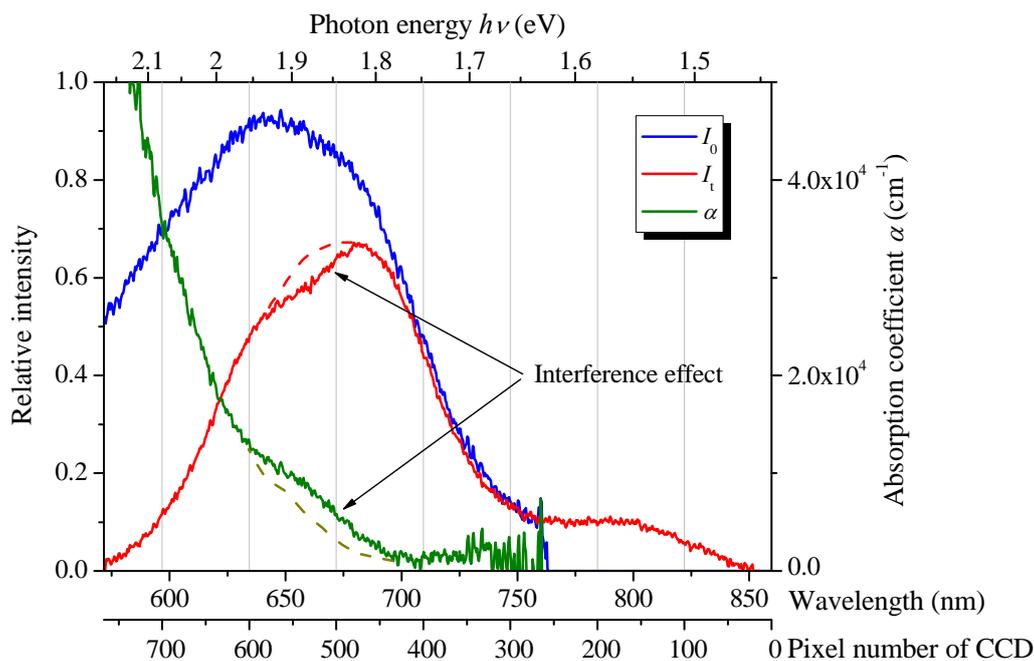


図 7-17 : a-As₂Se₃ 薄膜の透過分光分析による吸収係数計測の例

図 7-17 は、実際に PD・PVE 同時その場観測システムにより、膜厚 500 nm バンドギャップ 1.78 eV の a-As₂Se₃ 薄膜の、透過分光分析を行い、得られた吸収係数の波長分布を表している。波長で約 630 nm より長い領域（エネルギーで約 1.95 eV 以下）で、干渉の影響が見られる。おそらく、図 7-17 の破線で示す曲線が、本来の透過光強度と吸収係数であると考えられる。したがって実際の実験結果においても、前述のように、プローブ光のエネルギーが 1.95 eV 以上の領域の、吸収係数 α または吸収係数変化 $\Delta\alpha$ については信頼性が高く、これ以下の領域では、光干渉および PVE による膜厚変化、光誘起屈折率変化による影響を受けているため、信頼性に乏しい。

上記結果から、7.4.1 で述べた「同一時間軸上での光誘起体積変化と光黒化」における、吸収係数変化 $\Delta\alpha$ は、プローブ光エネルギーが 2.1 eV であるから、この計測結果は上記影響がなく信頼性が高いと考えてよい。また、7.4.2 で述べた、「吸収係数変化 $\Delta\alpha$ のプローブ光波長依存性」における計測結果は、プローブ光エネルギーが 1.85 eV の場合のみ、光干渉に関わる影響を受けていると考えられる。しかし、7.4.2 で述べている定性的な事象は、2.0 eV, 2.1 eV, および 2.21 eV の計測結果から十分説明ができると考える。

7.6 結論

以上述べてきたように、プローブ光による影響、熱による影響、光干渉による計測誤差などに細心の注意を払い、PD および PVE の同時その場観測を行った。その結果、PD と PVE の時間変化は先に報告された図 2-2 の違いとは異なるものの、図 7-11 に示すように PVE は指数関数によく一致した変化であることと比較し、PD は拡張指数関数 (Stretched Exponential) によく一致した変化であることが判り、これらの時間的変化の違いは明らかで、PVE が飽和した後も PD が緩やかに続くことを見出した。この結果は、PD と PVE が直接的な 1 対 1 の関係ではないことを意味する。

参考文献

- [1] A. Ganjoo, K. Shimakawa, K. Kitano, and E. A. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 917 (2002).
- [2] S. Rajagopalan, K.S. Harshavardhan, L.K. Malhotra, and K.L. Chopra, *J. Non-Cryst. Solids* **50**, 29 (1982) .
- [3] C. A. Spence and S. R. Elliot, *Phys. Rev. B* **39**, 5452 (1989) .
- [4] Ke. Tanaka, *Rev. Solid State Sci.* **4**, 641 (1990).
- [5] W. H. Press, S. A. Teukosky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C++ Second Edition*, (Cambridge University Press) p. 688.
- [6] K. Shimakawa, A.V. Kolobov, and S.R. Elliott, *Adv. Phys.* **44**, 475 (1995).

第 8 章 総括

8.1 本研究により得られた成果

位相シフト干渉計とコンピュータ解析分光分析システムを 1 つに組み合わせた PD・PVE 同時その場計測システムを考案・開発し、これまで成し得なかった同一試料、同一箇所での PD と PVE の同一時間軸での光照射中および光照射後のその場観測を行うことに成功した。

これまでに行った a-As₂Se₃ および a-Se 薄膜において、PVE その場計測および PD・PVE 同時その場計測で得られた結果およびシミュレーションにより、それら計測結果の信頼性を検討した結果を以下に列挙する。

- (1) a-As₂Se₃ の PD・PVE 同時計測で、PVE が指数関数で近似することができるのに対し、PD は Stretched Exponential 関数に良く一致することを見出した。
- (2) 上記結果より、PD と PVE は一対一の相関関係をもたないことを明らかにし、PD と PVE に付きまっていた謎のひとつが解明された。
- (3) a-As₂Se₃ の PVE 計測で、過渡 PVE と準安定 PVE の存在を確認した。
- (4) a-Se の PVE 計測では、a-As₂Se₃ の場合と比較して過渡 PVE の割合が大きく、準安定 PVE の割合が小さいことを見出した。
- (5) a-As₂Se₃ の PVE 計測で、PVE の実効的応答時間 τ は照射光強度 I_0 の対数 $\text{Log}(I_0)$ に反比例し、飽和高さは照射光強度の対数に比例する(但し、光強度が 100 mW/cm² 以下の領域) ことを見出した。
- (6) 光吸収係数変化 $\Delta\alpha$ 計測における薄膜の光干渉の影響をシミュレーションで検討し、本研究の実験で明らかになった事象は信頼性が高いことを確認した。
- (7) 熱解析シミュレーションプログラムを開発し、光照射による試料の熱上昇と基板材料の熱膨張を詳しく調べ、透明基板材料としてガラスの代わりにサファイアを採用することにより、PVE 計測誤差および試料の熱誘起変化問題を回避することができることを明らかにした。

8.2 今後の計画

図 8-1 は、本研究で開発した PD および PVE 同時その場計測装置を基本として、真空チャンバに組み込んだ、現在開発中の真空中・低温での PD・PVE 同時その場計測システムである。

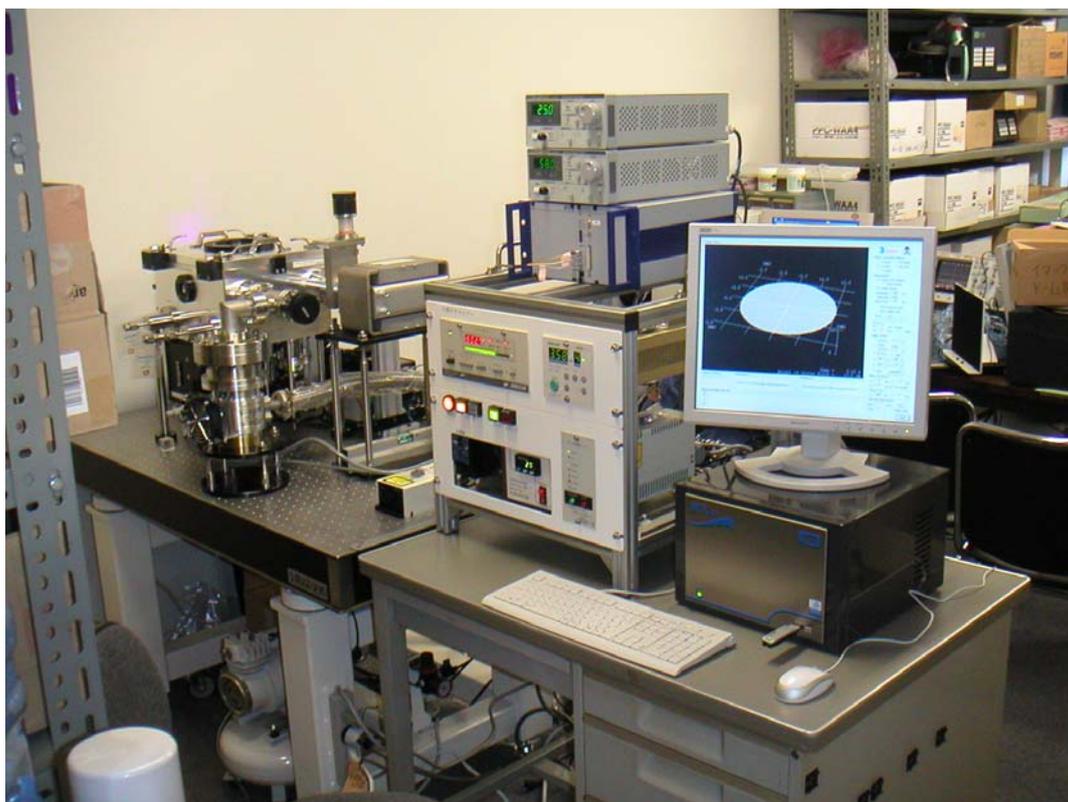


図 8-1：開発中の真空中・低温での PD・PVE 同時その場計測システム

現在のところ、振動と周囲温度変化の影響などで、所定の計測精度を得ることができていない。この装置が完成すると、真空中・低温での PD・PVE 同時その場観測のほか、計測サイクル時間が現在の 1/4 秒から 1/15 秒まで短縮されるため、光照射オン直後の早い変化についても観測することが可能になる。

今後は、この新しい計測システムを用いて、新たな発見のための研究を継続したい。

発表論文リスト

I. 原著論文

1. Y. Ikeda and K. Shimakawa, "Real-time in situ measurements of photoinduced volume changes in chalcogenides glasses",
Journal of Non-Crystalline Solids **338-340**, 539-542 (2004).
2. Y. Ikeda and K. Shimakawa,
"In-situ simultaneous measurement of photoinduced volume and bandgap changes in amorphous As_2Se_3 films",
Chalcogenide Letters **2**, 127-132 (2005).
3. Y. Ikeda and K. Shimakawa, "In-situ simultaneous measurements of photodarkening and photoinduced volume change in chalcogenides glasses",
Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 1582-1586 (2006).

II. 原著論文 (参考)

1. Ashtosh Ganjoo, Y. Ikeda, and K. Shimakawa,
"In situ photoexpansion measurements of amorphous As_2S_3 films: Role of photocarriers",
Applied Physics Letters **74**, 2119-2121 (1999).
2. Ashtosh Ganjoo, Y. Ikeda, and K. Shimakawa,
"In situ measurements of photo-induced volume changes in amorphous chalcogenides films",
Journal of Non-Crystalline Solids **266-269**, 919-923 (2000).
3. K. Shimakawa, Y. Ikeda, and S. Kugler,
"Fundamental optoelectronic processes in amorphous chalcogenides" (Review),
Optoelectronic Materials and Devices, edited by M. Popescu (INOE Publishing Home, Bucharest, 2004) p. 103-p.130.

4. K. Shimakawa and Y. Ikeda,
“Transient responses of photodarkening and photoinduced volume change in amorphous chalcogenide films” (Review)
Festschrift Grigorovici-95 (Prof. R. Grigorovich Memorial), J. Optoelectronics and Advanced Materials, 8, 2097-2100 (2006) .

III. 国内学会および国際会議における発表

1. 池田 豊, 嶋川晃一,
a-As₂Se (S)₃ 光生成キャリア分布：光誘起現象に関連して
2002 年秋季応用物理学会学術講演会, 神奈川大学
2. Y. Ikeda and K. Shimakawa,
“Real-time in situ measurements of photoinduced volume changes in chalcogenides glasses”,
20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors,
Sao Paulo, Brazil (August 2003).
3. Y. Ikeda and K. Shimakawa,
“In-situ Simultaneous measurements of photodarkening and photoinduced volume change in chalcogenides glasses”,
21th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors ICANS21, Lisbon, Portugal (September 2005).
4. Y. Ikeda and K. Shimakawa,
”In-situ Real-Time Simultaneous Measurements of Photoinduced Bandgap and Volume Changes in Amorphous Chalcogenide Films”
International Conference on Optical and Optoelectronic Properties of Materials and Applications, Darwin, Australia (July 2006).

謝辞

本研究を行うにあたり，国立大学法人岐阜大学工学部電気電子工学科 嶋川晃一教授には，懇切なご指導とご協力を賜りました．社会人学生として時間的制限がある中，本研究が十分に行うことができるよう多大なるご協力と援助を賜り，この論文をまとめることができました．心からお礼申し上げます．

田中啓司教授（国立大学法人北海道大学大学院工学研究科）には，光誘起現象，光計測などに関し，また国際会議発表などを通じ，多大なるご指導ご助言を賜りました．また，この論文の外部審査員（副査）としてご指導いただき，厚く御礼申し上げます．

岡崎靖雄教授（国立大学法人岐阜大学工学部機能材料工学科），山家光男教授（国立大学法人岐阜大学工学部数理デザイン工学科），近藤明弘助教授（国立大学法人岐阜大学工学部電気電子工学科）には，この論文の副指導教員としてご指導賜りました．ここに厚く御礼申し上げます．

Sandor Kugler 教授（Budapest University of Technology and Economics）には，光誘起現象に関し，ご指導ご助言を賜りました．厚く御礼申し上げます．

また，嶋川研究室に所属した大学院生，学部学生の多くの方々には，試料作製などで大変お世話になりました．御礼申し上げます．

本研究に使用した，光誘起体積変化その場計測システムの基礎となる高速三次元計測システムの開発には，経済産業省 地域創造研究開発補助事業を，また高速三次元計測システムの大幅な性能向上のための開発には，独立法人科学技術振興機構 産学共同事業 独創モデル化委託開発プロジェクトの援助を受けました．本研究には，これらの援助が必要不可欠であり，厚く感謝いたします．