

氏名（本籍）	池田 豊（京都府）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 319 号
学位授与日付	平成 19 年 3 月 25 日
専攻	電子情報システム工学専攻
学位論文題目	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)
学位論文審査委員	(主査) 教授 嶋川 晃一 (副査) 教授 岡崎 靖雄 教授 山家 光男 助教授 近藤 明弘 教授 田中 啓司

論文内容の要旨

カルコゲナイドガラスに光学バンドギャップ近傍のエネルギーをもつ光を照射すると、さまざまな変化を誘起することが知られている。光誘起体積変化（PVE）と光黒化（PD）はそれらの変化の代表的なものであるが、変化を引き起こす機構は未だに不明であり、議論の対象になっている。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と分光分析システムを組み合わせた、PD・PVE 同時その場観測システムを試作開発し、同じ試料の同じ場所で同一時間軸上の PD および PVE の観測を世界で初めて実現した。

位相シフト干渉計の干渉計部分には Twyman-Green 干渉計を採用し、参照ミラーを PZT アクチュエータにより光軸に沿った方向に微動させる構造とした。PZT アクチュエータを調整し、 $\pi/2$ ずつ位相がシフトした干渉縞画像を 7 枚取得して、それぞれの画像の同じ位置の画素の強度データ同士の演算を行うことにより、強度分布の影響を受けずにすべての画素の高さを計測することができる。Twyman-Green 干渉計はビームスプリッタによりプローブ光が分けられた後、比較的長い共通でない光路をもつため、周囲温度の変化により無視することができない大きさの誤差を生じる。このため、あらかじめ判っている変化しない領域に平面を近似し、計測結果からこの平面をキャンセルすることによって誤差をゼロに近づける方法を考案した（特許出願中）。分光分析システムは、十分細くした可視・近赤外光を試料の光照射領域を通過するように狙いを定めて照射し、試料を通過した成分を回折格子により分光し、CCD 面に照射することにより CCD の画素の位置と光の波長とが対応付けされるので、CCD カメラから得た画像を処理することによって試料の光吸収特性を高速計測することができる。これら二つの計測システムを一つの PC により制御し、最大で 1 秒間に 4 回の PVE

及び PD の計測を行うことができる一つのシステムとして統合した。

このシステムのうち PVE 計測を行う位相シフト干渉計は、試料表面の高さを計測するので、照射により生ずる基板の熱膨張が誤差要因となるため、熱伝導率が大きい基板材料を使用する必要がある。照射により生ずる熱による基板温度の上昇と、それに伴う熱膨張の大きさを確かめておく必要があると判断し、有限要素法による熱解析プログラムを制作してシミュレーションを行った結果、熱膨張による誤差を十分に小さくすることができる基板材料として、サファイアを採用することに決めた。試料は、サファイア基板上に熱蒸着法により約 500 nm の厚さに堆積させ、さらにガラス転移温度より少し低い温度でアニールして作製した。

この結果 $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ において、PVE が指数関数 (Exponential Function) に良く一致することに対し、PD は拡張指数関数 (Stretched Exponential Function) に良く一致することを見出した。この結果から、PD と PVE は 1 対 1 の相関関係をもたないことが明らかになった。 $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ および $\alpha\text{-Se}$ の PVE その場計測において、過渡 PVE (Transient PVE) と準安定 PVE (Metastable PVE) の存在を確認し、 $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ は過渡 PVE が小さく準安定 PVE が大きいことと比較し、 $\alpha\text{-Se}$ では過渡 PVE が大きく、準安定 PVE が著しく小さいことを見出した。また $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ の PVE その場計測において、反応時間 τ は照射光強度 I_0 の対数 $\log I_0$ に反比例し、飽和高さは $\log I_0$ に比例することが判った。これは PD の大きさが $\log I_0$ に比例するとされていることと、良く一致する。

PD の計測において光吸収特性を計測するとき、試料の表面と試料と基板の界面との複数反射で生じる光干渉が影響する。光の吸収が小さい長波長領域では光干渉が大きいですが、光の吸収が大きい短波長領域では光干渉が極めて小さくなる。光干渉は試料の厚さと屈折率に依存するから、PVE 及び光誘起屈折率変化に依存することになり、光干渉が大きいと光吸収特性の計測結果の信頼性が低下する。そこでモデル関数を用いたシミュレーションにより、バンドギャップが約 1.8 eV である $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ の場合、吸収係数が 5000 cm^{-1} を超える 1.95 eV 以上のエネルギーをもつ波長領域について、計測結果が十分な信頼性をもつことを明らかにした。

以上により、本研究で行った PD 及び PVE のその場同時観察の結果は十分な信頼性をもつことを示した。

論文審査結果の要旨

カルコゲナイドガラスに光学バンドギャップ近傍のエネルギーをもつ光を照射すると、さまざまな変化を誘起することが知られている。光誘起体積変化 (PVE) と光黒化 (PD) はそれらの変化の代表的なものであり、変化を引き起こす機構をめぐるさまざまな議論がある。

本研究では位相シフト干渉計と分光分析システムを組み合わせ、PD・PVE 同時その場観測システムを試作開発した。これら二つの計測システムを一つの PC により

制御し、最大で 1 秒間に 4 回の PVE 及び PD の計測を行うことができる一つのシステムとして統合した結果、同じ試料の同じ場所で同一時間軸上の PD および PVE の観測を世界で初めて実現した（特許出願中）。

光照射により生ずる基板の熱膨張が誤差要因となるため、熱伝導率が大きい基板材料を使用する必要がある。光照射により生ずる熱による基板温度の上昇と、それに伴う熱膨張の大きさを確かめておく必要があると判断し、有限要素法による熱解析プログラムを制作してシミュレーションを行った結果、熱膨張による誤差を十分に小さくすることができる基板材料として、サファイアを採用することに決めた。試料は、サファイア基板上に熱蒸着法により約 500 nm の厚さに堆積させ、さらにガラス転移温度より少し低い温度でアニールして作製した。

この結果アモルファス As_2Se_3 薄膜 (a- As_2Se_3) において、PVE が指数関数 (Exponential Function) に良く一致することに対し、PD は拡張指数関数 (Stretched Exponential Function) に良く一致することを見出した。この結果から、PD と PVE は 1 対 1 の相関関係をもたないことを明らかにした。a- As_2Se_3 およびアモルファス Se (a-Se) 薄膜の PVE その場計測において、過渡 PVE (Transient PVE) と準安定 PVE (Metastable PVE) の存在を確認し、a- As_2Se_3 は過渡 PVE が小さく準安定 PVE が大きいことと比較し、a-Se では過渡 PVE が大きく、準安定 PVE が著しく小さいことを見出した。また a- As_2Se_3 の PVE その場計測において、反応時間 τ は照射光強度 I_0 の対数 $\log I_0$ に反比例し、飽和高さは $\log I_0$ に比例することが判った。これは PD の大きさが $\log I_0$ に比例するとされていることと、良く一致する。

これまでよくわからなかった PD と PVE の相関が明確にとらえられたことは、今後のこの分野の理論的、実験的な研究にも大きな影響を及ぼすことが期待できる。

最終試験結果の要旨

カルコゲナイドガラスで発現する上記の光誘起体積変化 (PVE) と光黒化 (PD) についての歴史的経緯と研究の目的が明確に発表され、位相シフト干渉計と分光分析システムを組み合わせた、PD・PVE 同時その場観測システムの試作開発過程とその装置を用いた、同じ試料の同じ場所で同一時間軸上の PD および PVE の世界初観測の様子が良くわかるように発表されていた。

測定にかかわる問題点など、質疑応答は明快で正確になされていた。たとえば、本研究で採用されている、Twyman-Green 干渉計はビームスプリッタによりプローブ光が分けられた後、比較的長い共通でない光路をもつため、周囲温度の変化により無視することができない大きさの誤差を生じる。このため、あらかじめ判っている変化しない領域に平面を近似し、計測結果からこの平面をキャンセルすることによって誤差をゼロに近づける方法などの考案過程など、わかりやすい説明がなされていた。これまでの研究で無視されていた温度の影響に関しても、熱解析プログラムを制作してシミュレーションを行った結果の説明も明瞭になされた。

これまでよくわからなかった PD と PVE の相関がないことを明らかにし、今後のこの分野の展望も明快にしめしており、最終試験も合格である。