



Title	イオン伝導性アモルファス半導体における粒子線照射効果
Author(s)	吉田, 憲充
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第4137号
Issue Date	1997-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3122295
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51420
Type	doctoral thesis
File Information	000000307486.pdf



イオン伝導性アモルファス半導体
における粒子線照射効果

吉田 憲 充

目次

序

1.1 アモルファス半導体

1.2 アモルファス半導体におけるイオン伝導

1.3 本論文の目的と論文の構成

イオン伝導性アモルファス半導体
における粒子線照射効果

2.1 実験方法

2.1.1 試料作製

2.1.2 実験装置の構成

2.1.3 測定装置の調整

2.1.4 測定結果

2.1.5 測定結果の解析と議論

2.1.6 結論

2.1.7 参考文献

2.1.8 謝辞

2.1.9 脚注

2.1.10 索引

2.1.11 参考文献

2.1.12 謝辞

2.1.13 脚注

2.1.14 索引

2.1.15 参考文献

2.1.16 謝辞

2.1.17 脚注

2.1.18 索引

吉田憲充

目次

1 序論	4
1.1 アモルファス半導体	4
1.2 カルコゲナイドガラスにおける Ag の移動	5
1.3 本研究の目的と本論文の構成	8
2 光誘起化学修飾	11
2.1 はじめに	11
2.2 実験方法	11
2.2.1 試料作製	11
2.2.2 光照射および組成分析	13
2.2.3 光起電圧の測定	16
2.3 実験結果	17
2.3.1 薄膜試料における光誘起化学修飾	17
2.3.1.1 時間依存性	17
2.3.1.2 x 線回折測定	18
2.3.1.3 スペクトル依存性	20
2.3.1.4 光強度依存性	21
2.3.1.5 温度依存性	21
2.3.1.6 可逆性および安定性	22
2.3.2 バルク試料における光誘起化学修飾	25
2.3.2.1 組成依存性	25
2.3.2.2 温度依存性	27
2.3.2.3 x 線回折測定	28
2.3.2.4 可逆性および安定性	30
2.3.3 Ag-As-S ガラスにおける光起電圧	31
2.4 光誘起化学修飾における Ag 移動のメカニズム	34

2.4.1	Ag-As-S ガラスの光学的・電気的特性	34
2.4.2	光 - 正孔 (電子) - イオン相互作用	34
2.4.3	熱力学的考察	42
2.5	まとめ	45
3	電子線誘起化学修飾	47
3.1	はじめに	47
3.2	実験方法	47
3.2.1	試料作製	47
3.2.2	電子線照射および組成分析	48
3.3	実験結果	49
3.3.1	薄膜試料における電子線誘起化学修飾	49
3.3.1.1	顕微鏡観察	49
3.3.1.2	可逆性および安定性	53
3.3.2	バルク試料における電子線誘起化学修飾	54
3.3.2.1	組成依存性	54
3.3.2.2	電子線電流密度依存性	55
3.3.2.3	電子線加速電圧依存性	56
3.4	電子線誘起化学修飾における Ag 移動のメカニズム	58
3.4.1	電子 (正孔) - イオン相互作用	58
3.4.2	照射損傷	69
3.4.3	熱力学的考察	70
3.5	まとめ	71
4	コロナ放電による Ag の移動	72
4.1	はじめに	72
4.2	実験方法	72
4.2.1	試料作製	72
4.2.2	コロナ放電および組成分析	72
4.3	実験結果	74
4.3.1	Ag の移動	74
4.3.2	x 線回折測定	77
4.4	コロナ放電による Ag 移動のメカニズム	78
4.5	まとめ	80

5	ガラス中の原子（イオン）の粒子線照射による移動	81
5.1	光誘起化学修飾と電子線誘起化学修飾	81
5.1.1	Agの移動量の比較	81
5.1.2	Agの移動量の違いに関する現象論的考察	84
5.1.3	Ag-As(Ge)-S(Se)ガラスにおける粒子線照射によるAg移動の微視 的描像	86
5.1.4	諸特性の比較・検討	90
5.2	カルコゲナイドガラスにおける粒子線照射によるAgの移動	91
5.3	酸化物ガラス中の原子（イオン）の移動	93
5.4	まとめ	95
6	Ag-As(Ge)-S(Se)ガラスの応用	96
6.1	はじめに	96
6.2	固体光化学電池～Ag-As-Sガラスにおけるベクレル効果～	96
6.3	Ag-As-Sガラスにおける電子線照射によるレリーフパターンの直接書き込み	103
6.4	まとめ	111
7	総括	112
8	参考文献	114
9	謝辞	123
10	付録	124

第 1 章

序論

この章では、まずアモルファス半導体について結晶半導体を念頭に置きながら、基礎・応用両面において概観し(1.1)、次に本研究で扱う Ag を含むカルコゲナイドガラスについて、研究の現状を述べる(1.2)。最後に(1.3)本研究の目的を述べ、さらに本論文の構成を示す。

1.1 アモルファス半導体

アモルファス物質を結晶と比較すると、次の 2 つの違いが指摘できる [1,2]。1. アモルファス物質は構造的に長距離秩序がない、すなわち原子が周期的に配列していない(図 1-2. 参照)。2. アモルファス物質は、熱力学的に非平衡な材料である。これらのことから、アモルファス物質では、次のような結晶には無い性質が出てくる。例えば、材料の組成を、ある程度自由に变化させることができるようになる(図 2-1. 参照)。また、外部からの刺激(光や熱など)で、容易に材料の状態を变化させることができる(図 1-2. 参照)。したがって、アモルファス物質では応用上あるいは技術的な面で、結晶と対照的な次のような特性が得られる [1,2]。まず、材料の物性を連続的に变化させることができる。また、大面積のものを作ることができる。

アモルファス物質の中でも、アモルファス半導体は、以下に述べるように基礎・応用の両面から特に重要な材料である。

アモルファス半導体は、材料の観点から次の代表的な 2 種類のことを挙げることができる。ひとつは、周期律表 IV 族の元素(Si, Ge など)を主成分とするテトラヘドラル系であり、もうひとつは、VI 族の元素(S, Se, Te など)を主成分とするカルコゲナイド系である。この他に、周期律表 V 族の元素(P, As など)を主成分とするニクタイト系がある。

材料の違いにより、アモルファス半導体は、それぞれに固有の特性を有する。テトラヘ

ドラル系材料の代表例として、水素化アモルファスシリコン ($a\text{-Si:H}$, a - は、「アモルファス」を意味する) を挙げる事ができる。この材料において基礎・応用上の重要な成果は、1975年、Spear と LeComber が $a\text{-Si:H}$ において pn 制御に成功した [3] ことである。一方、カルコゲナイド系材料の代表例として $a\text{-Se}$ や $a\text{-As}_2\text{S}_3$ を挙げる事ができる。カルコゲナイド材料では pn 制御は難しいが、テトラヘドラル系では見られない様々な光誘起現象を呈することが知られている [4, 5]。

上で述べたような特性の違いにより、各材料は応用の面で、それぞれ独自の歴史をたどった。 $a\text{-Si:H}$ では、上で述べた pn 制御の成功が契機となり、薄膜トランジスタ (TFT) [6] や太陽電池 [7] などが開発され、実用化されている。一方、カルコゲナイドガラスでは、主に光誘起現象を利用した光デバイスへの応用を目指した開発が盛んである。古くは、Ovshinsky による Te-As-Si-Ge 系材料を用いたスイッチ素子やメモリ素子 [8] に関する研究が良く知られている。これは最近、 Ge-Sb-Te 系相変化型光メモリ [9] として実用化された。また、 Ag-Ge-Se 系における光ドーピング現象 (1.2) を利用した高分解能リソグラフィ [10] も開発されている。また、光誘起現象とは直接関係しないが、カルコゲナイド材料は 1950 年代に開発された $a\text{-Se}$ を用いたゼログラフィ [2] をはじめ、 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ を用いた赤外領域の光ファイバ [11] や、 $a\text{-Se}$ のアバランシェ増倍現象を利用した撮像デバイス [12] としても利用されている。

以上のように、アモルファス半導体は物理・化学的に興味があるだけでなく、応用上も重要な材料であることがわかる。しかしながら、アモルファス半導体に関する基礎的な理解は、結晶のそれと比較して到底及ばない。これは、はじめに述べたように、原子が規則正しく配列していないことに起因している。つまり、物質の構造が一義的に決められないので、結晶において行われているような数学的取扱いが非常に困難であり、たとえば電子物性ひとつ考えてみても、明確な事が言えないのが現実である。したがって、アモルファス半導体に関する研究を進めて行くことは、学術的に意義があるばかりでなく、新しい技術や産業を生み出すためにも重要と思われる。

1.2 カルコゲナイドガラスにおける Ag の移動

カルコゲナイドガラスの中でも、Ag を ~ 10 at.% 以上含む Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスでは、電氣的に Ag^+ イオンによるイオン伝導性が発現することが知られている (文献 [13-17] および 2.4.1)。つまり、電場下において Ag^+ イオンがカルコゲナイドガラス中を動くことができる。このような材料は、「イオン伝導性アモルファス半導体」と呼ぶことができる [18]。

一方 (Ag)-As(Ge)-S(Se) ガラスでは、以下に挙げる 2 つの現象のように、粒子線照射によって Ag に関する光化学反応が誘起されることが知られている [19] (本論文では今後、「粒子線」は光・電子線やコロナ放電により生じるイオン流を意味することとする。 γ 線などの高エネルギー粒子は考えない)。ひとつは「光ドーピング現象」と呼ばれるもので、金属 Ag とカルコゲナイドガラス As(Ge)-S(Se) の二層系に光を照射すると、Ag が異常な速さでカルコゲナイドガラス中に拡散する現象である (図 1-1.(a), 図 1-2. および文献 [19, 20])。この現象では Ag がドーピングした後の物質もガラスであり、その組成は As-S 系でほぼ $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ である。また、Ag が全てドーピングした後で光照射を続けても、もはや何の変化も起こらない。(図 1-1.(a) 右) もうひとつは「光析出現象」と呼ばれるもので、Ag を多量 ($\geq 30 \text{ at.}\%$) に含む Ag-As(Ge)-S ガラスに光を照射すると、試料表面に金属 Ag が堆積する現象である (図 1-1.(b) および文献 [19-21])。なお、これらと同様な現象は、光の代わりに電子線を照射することによっても発現する (6.2 および文献 [19, 22] 参照)。

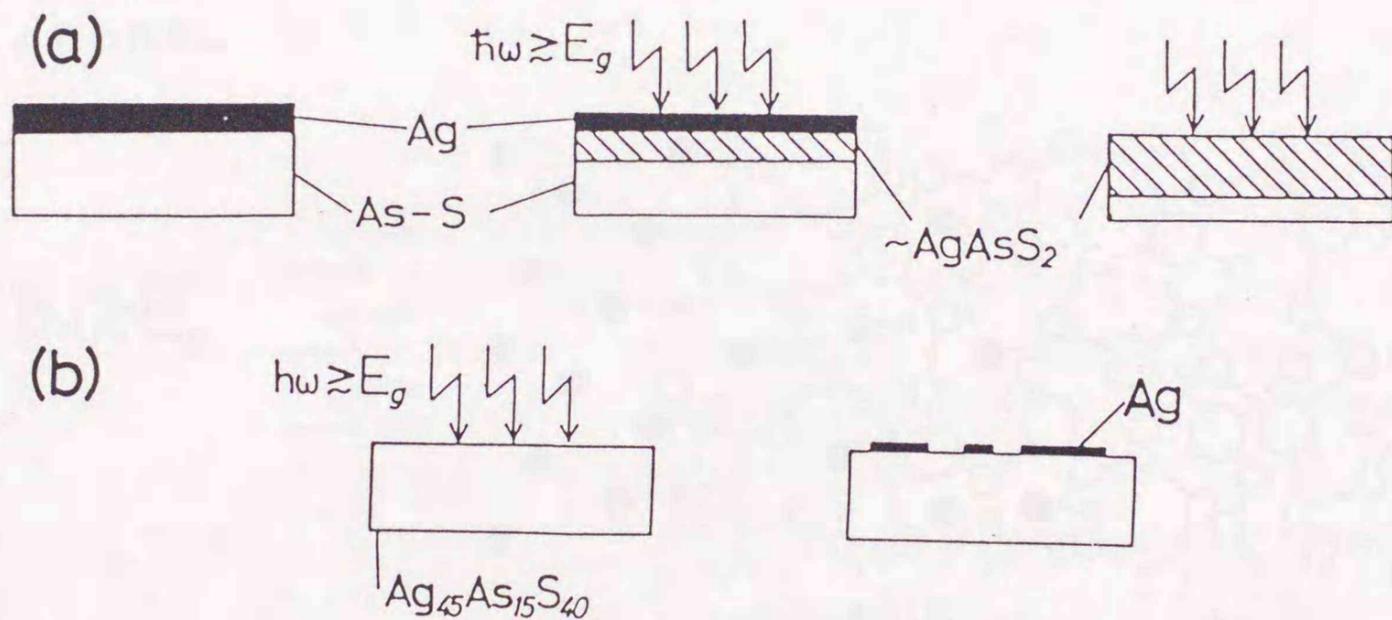


図 1-1.: (a) 光ドーピング現象および (b) 光析出現象。図は試料の断面図を模式的に示したもので、現象は左から右へ進行する。

光照射による Ag の「ドーピング」および「析出」現象は、Ag 移動の観点から一見全く逆の現象であることがわかる。しかしながら、詳しくは述べないが、これらの現象に関するメカニズムとして、次のような統一的なモデルが提案されている。光電的には、「光励起された正孔の拡散が Ag^+ イオンの移動を誘起する」、と考えられている。詳しくは文献 [20, 21, 23, 24] と、本論文 2.4 を見ていただきたい。また、熱力学的には次のように考える

ことができる [20]。光ドーピング現象では、Ag と As-S ガラスの二層系が光照射をトリガーとして光化学反応を起こし、結果として安定な $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスになる。($\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の組成のガラスが安定である理由は 2.4.3 にゆずる)。光析出現象では Ag を多量に含むため不安定であったガラスが、光照射により金属 Ag と安定な (例えば) $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスに相分離する。つまり、どちらの現象も光照射によって安定な $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスを生成する、と考えることが鍵である。

一方、電子線照射による Ag 移動については、基礎的な研究 [22] がほとんどなされていないため、そのメカニズムについては推測の域を出ていない。

いずれにせよ、カルコゲナイドガラスにおける粒子線照射による Ag の移動のメカニズムについて、定量的に評価した研究 [24] は、現在までにほとんどなされていない。ましてや、カルコゲナイドガラス中での Ag^+ イオンの移動に関する微視的な描像 (図 1-2.) については、推測の域を出ていない [16, 25] のが実情である。したがって、上で述べたような「粒子線照射による固体内の原子の移動」についての研究をすすめることは、学術的に「粒子線と物質の相互作用」に関する理解が深まるだけでなく、技術上も意義のあることと思われる。

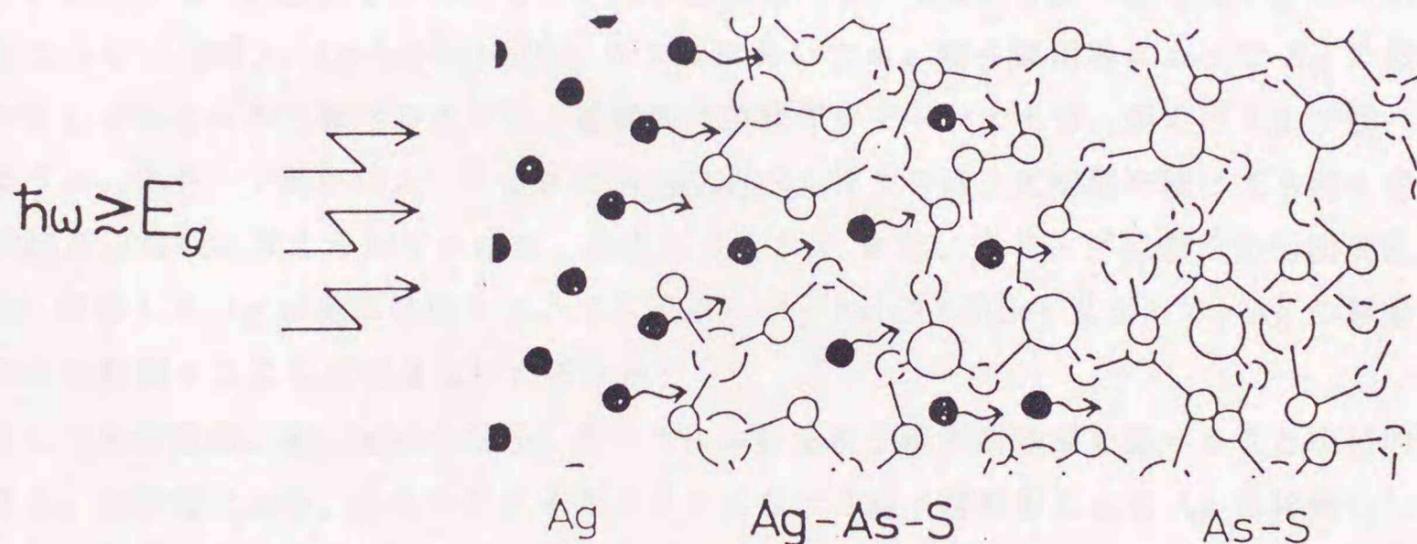


図 1-2.: 光ドーピング現象における、カルコゲナイドガラス As-S 中への Ag 移動の様子 (微視的描像の模式図)。図中の \bigcirc で、2, 3 配位のは、それぞれ As, S を表し、 \bullet は Ag を表す。

次に、粒子線照射による Ag の「ドーピング」または「析出」現象を利用した、応用について概観する。Ag のドーピングを利用した応用例として、リソグラフィにおけるレジストが挙げられる [10, 19, 26-29]。これは、カルコゲナイドガラスが Ag を含むか含まないかで、

アルカリなどに対する耐食性が変化する [23] ことを利用したものである。現在までのところ、分解能として $\sim 300 \text{ \AA}$ が得られている [27]。一方、Ag の析出を利用した応用例として、光メモリが挙げられる [30]。これは、Ag が試料表面に析出することによって、光の透過率（または反射率）が変化することを利用したものである。最後に、粒子線照射とは直接関係ないが、Ag を含むカルコゲナイドガラスにおける重要な応用例を挙げておく。それは、走査型トンネル顕微鏡を用いた高分解能リソグラフィ [31, 32] である。詳細は文献 [31, 32] にゆずるが、分解能として $\sim 100 \text{ \AA}$ が得られている。

1.3 本研究の目的と本論文の構成

まず、本研究を行うに至った背景を述べる。前節 1.2 では、金属 Ag とカルコゲナイドガラスの二層系、及び多量 ($\geq 30 \text{ at.}\%$) の Ag を含む Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける粒子線照射効果について述べた。しかし、Ag を 10 - 30 at.% 含む Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスの粒子線照射効果については、ほとんど調べられてはいない [33, 34] (今後、特に断らずに「Ag-As(Ge)-S(Se) ガラス」というときは、Ag 濃度が 10 - 30 at.% のガラスを指す。このような Ag 濃度のガラスでは、粒子線照射によって 1.2 で述べた金属 Ag の析出は起こらない [21])。Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおいても、粒子線照射によって Ag の移動が生じるかどうかを調べることは、基礎的に興味深いテーマである。例えば 1.2 で述べたように、光ドーピング現象によってできた $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスは、光照射を続けても何も変化が起こらないと考えられてきたが、本当だろうか？ また、光ドーピング現象や光析出現象では、移動した Ag は元には戻らない (不可逆)。Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスで、Ag の移動を自由に制御することはできないだろうか？

そこで本研究は、Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける粒子線照射効果を調べることを目的とする。本研究により、カルコゲナイドガラスにおける粒子線照射による Ag の移動について知見が得られるだけでなく、ランダム系物質と粒子線 (特に光) との相互作用の一側面について理解が深まることが期待される。

次に、本論文の構成を述べる。論旨の流れをわかりやすくするため、図 1-3. に章単位のフローチャートを示す。図に示したように、本論文は 7 つの章から構成されている。以下に、各章の内容について簡単に述べる。

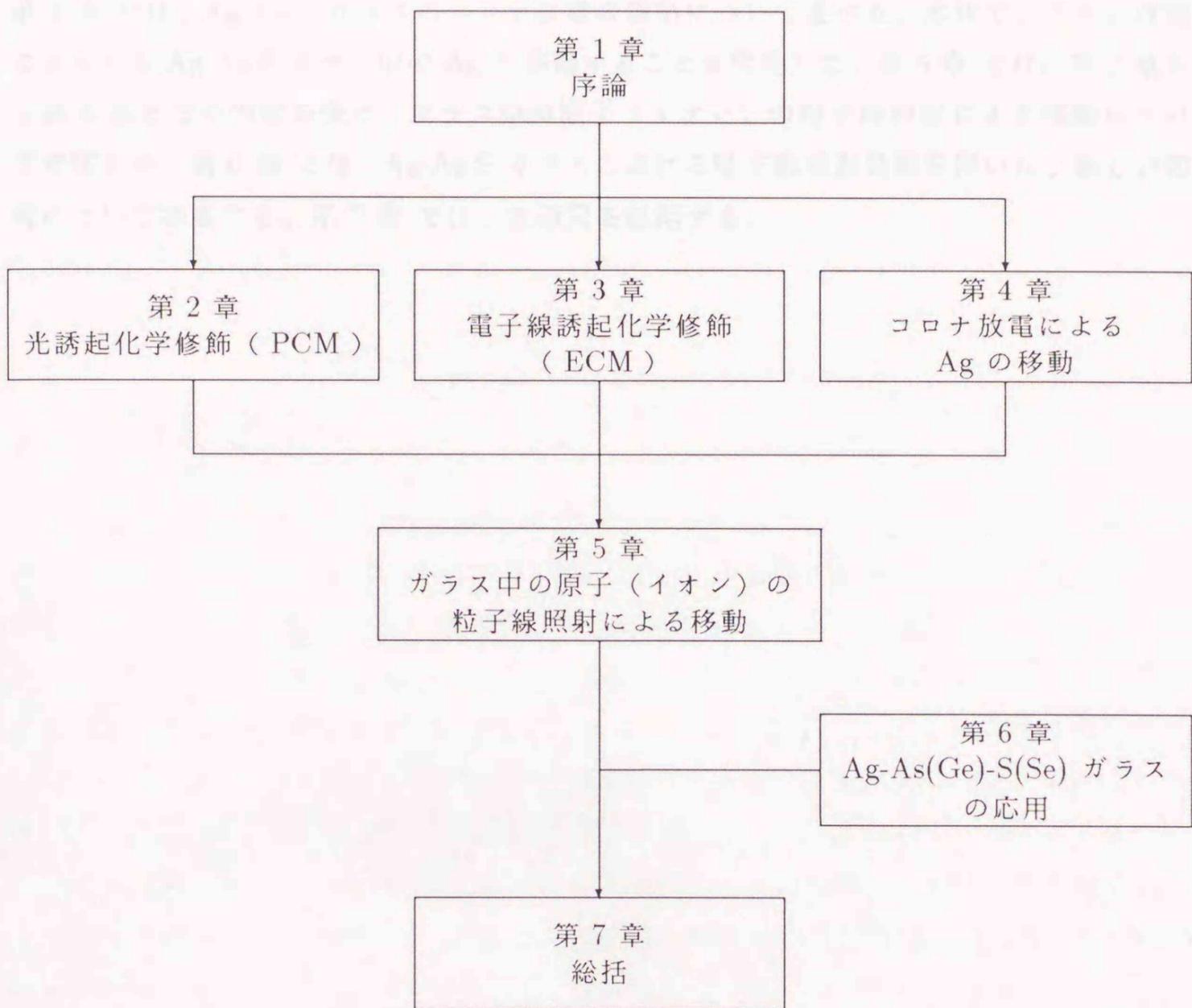


図 1-3.: 本論文の構成。

第1章（本章）では、本研究の背景と目的を述べた。第2章では、Ag-As-S(Se) ガラスの光照射効果として、光誘起化学修飾という新しい Ag の移動現象を発見した [35] ことを述べる。さらに、様々な実験から得られたデータから、光誘起化学修飾における Ag 移動のメカニズムを考察する。第3章では、Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける電子線照射効果について述べる。本章で、電子線照射によっても Ag の移動が誘起されていること

が、初めて明らかとなった。また、電子線照射による Ag 移動のメカニズムを考察する。第 4 章では、Ag-As-S ガラスのコロナ放電の効果について述べる。本章で、コロナ放電によっても Ag-As-S ガラス中の Ag が移動することを発見した。第 5 章では、第 2 章から第 4 章までの内容を受け、ガラス中の原子（イオン）の粒子線照射による移動について考察する。第 6 章では、Ag-As-S ガラスにおける粒子線照射効果を用いた、新しい応用について提案する。第 7 章では、本研究を総括する。

光誘起化学移動

第 1 章 はじめに

この書では、Ag-As-S ガラス中の Ag の移動に関する研究について述べる。Ag-As-S ガラスは、光誘起化学移動の研究に用いられる。Ag-As-S ガラスは、Ag-As-S ガラス中の Ag が移動することを発見した。第 2 章では、Ag-As-S ガラスの合成方法について述べる。第 3 章では、Ag-As-S ガラス中の Ag の移動に関する研究について述べる。第 4 章では、Ag-As-S ガラスのコロナ放電の効果について述べる。第 5 章では、Ag-As-S ガラス中の Ag が移動することを発見した。第 6 章では、Ag-As-S ガラスにおける粒子線照射効果を用いた、新しい応用について提案する。第 7 章では、本研究を総括する。

2.1 実験方法

2.2 結果と考察

この章では、Ag-As-S ガラス中の Ag の移動に関する研究について述べる。Ag-As-S ガラスは、光誘起化学移動の研究に用いられる。Ag-As-S ガラスは、Ag-As-S ガラス中の Ag が移動することを発見した。第 2 章では、Ag-As-S ガラスの合成方法について述べる。第 3 章では、Ag-As-S ガラス中の Ag の移動に関する研究について述べる。第 4 章では、Ag-As-S ガラスのコロナ放電の効果について述べる。第 5 章では、Ag-As-S ガラス中の Ag が移動することを発見した。第 6 章では、Ag-As-S ガラスにおける粒子線照射効果を用いた、新しい応用について提案する。第 7 章では、本研究を総括する。

この章では、Ag-As-S ガラス中の Ag の移動に関する研究について述べる。Ag-As-S ガラスは、光誘起化学移動の研究に用いられる。Ag-As-S ガラスは、Ag-As-S ガラス中の Ag が移動することを発見した。第 2 章では、Ag-As-S ガラスの合成方法について述べる。第 3 章では、Ag-As-S ガラス中の Ag の移動に関する研究について述べる。第 4 章では、Ag-As-S ガラスのコロナ放電の効果について述べる。第 5 章では、Ag-As-S ガラス中の Ag が移動することを発見した。第 6 章では、Ag-As-S ガラスにおける粒子線照射効果を用いた、新しい応用について提案する。第 7 章では、本研究を総括する。

第 2 章

光誘起化学修飾

2.1 はじめに

この章では、Ag-As-S ガラスにおける光照射効果について述べる。序論（第 1 章）で述べたように、我々は Ag-As-S ガラスにおいて、光誘起化学修飾と名付けた現象を発見した。以下に、光誘起化学修飾について記述する [36]。まず 2.2 で実験方法について述べる。2.3 では、光誘起化学修飾がどのような現象であるのかを示す。最初に Ag-As-S 薄膜試料についての実験結果を示し（2.3.1）、次にバルク試料についての実験結果を示す（2.3.2）。さらに 2.3.3 では、Ag-As-S ガラスにおける光起電圧についての実験結果を示す。2.4 では、以上の内容を受けて光誘起化学修飾における Ag 移動のメカニズムについてのモデルを詳述する。最後に、2.5 でまとめを行う。なお今後、光誘起化学修飾のことを、その英語名 Photo-induced Chemical Modification の頭文字をとって、PCM と記述する [36]。

2.2 実験方法

2.2.1 試料作製

試料として主に、その基礎的な物性が比較的良好に調べられている Ag-As-S 系 [13-17] を用いた。PCM における Ag 移動のメカニズムを調べるために、1.2 で述べた光ドープ現象を利用して作製した薄膜 [37, 38] を用いた。また、PCM における組成依存性などを調べるためにバルク試料を用いた。何故ならば、光ドープ現象で作製できる均質な試料の組成は、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ に限られるからである [19, 39]。

はじめに、光ドープ薄膜の作り方を述べる [36, 40]。手順のおおまかな流れは、次の通りである。まず最初に基板を洗浄し、次に $\alpha\text{-As}_{33}\text{S}_{67}$ および Ag の薄膜二層系を真空蒸着法により作製する。その後ただちに、この薄膜二層系に光を照射して、Ag をカルコゲナ

イドガラス中に光ドーピングした。以下では、各手順についてもう少し詳しく述べる [40]。

基板として、スライドガラス (MATSUNAMI: Micro Slide Glass S-1225) を用いた。基板は、クロム硝酸混液および蒸留水中で超音波洗浄した後、蒸留水中で煮沸してただちに乾燥させた。

$As_{33}S_{67}$ および Ag の蒸着は、抵抗加熱法 [36] によって行った。ただし、 $As_{33}S_{67}$ 薄膜の原料として $As_{25}S_{75}$ の組成のバルクを用いた。何故ならば、As-S 系材料では蒸着薄膜における As の S に対する組成比が、バルクにおけるそれと比べて大きくなることが知られている [42] からである。また、 $As_{33}S_{67}$ と Ag の膜厚は、それぞれ $\sim 5000 \text{ \AA}$ 、 $\sim 700 \text{ \AA}$ となるように [40] 蒸着した。何故ならば、 $As_{33}S_{67}$ と Ag の膜厚の比が上のように $\sim 1:7$ のとき、光ドーピングによって作製される試料の組成が、 $\sim Ag_{25}As_{25}S_{50}$ となることが経験的にわかっている [43] からである。

この薄膜二層系を光ドーピングするための光源として、500 W キセノン灯 (USHIO: UXL-500D-O) および 250 W 超高圧水銀灯 (USHIO: USH-250D) を用いた。光照射は、光が試料全体を一様に照射するように行い、室温・空气中で約 1 時間行った。

以上の手順を経て作製した薄膜試料の、予備的な評価について以下に述べる。まず、試料の x 線回折測定を行った。結晶ピークは認められず (ハローパターンのみ)、この試料はアモルファス状態であることがわかった。膜厚の測定は多重干渉顕微鏡 [41] を用いて行った。膜厚は、場所により多少の膜厚むら ($\pm 0.1 \mu\text{m}$) はあるものの、およそ $0.6 \mu\text{m}$ であった。また、試料の組成を x 線マイクロアナライザ (2.2.2) によって調べた。試料の組成は、場所によらずほぼ $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ ($\pm 1 \text{ at.}\%$) であった (2.3.1.1)。この組成分析の結果は、過去の文献 [19, 39] のそれと一致した。

バルク試料は、融液凍結法を用いて作製した [17]。ここで図 2-1. に、今回の実験で用いたバルク試料の組成を示す。また、As-As-S ガラスのガラス化領域 [13, 44, 45] もあわせて示す。図からわかるように今回用いた試料は、 $Ag_2S - As_2S_3$ の組成を結ぶ線上に位置しており、Ag 濃度は 2, 15, 20, 25, 30, 35 at.% である。

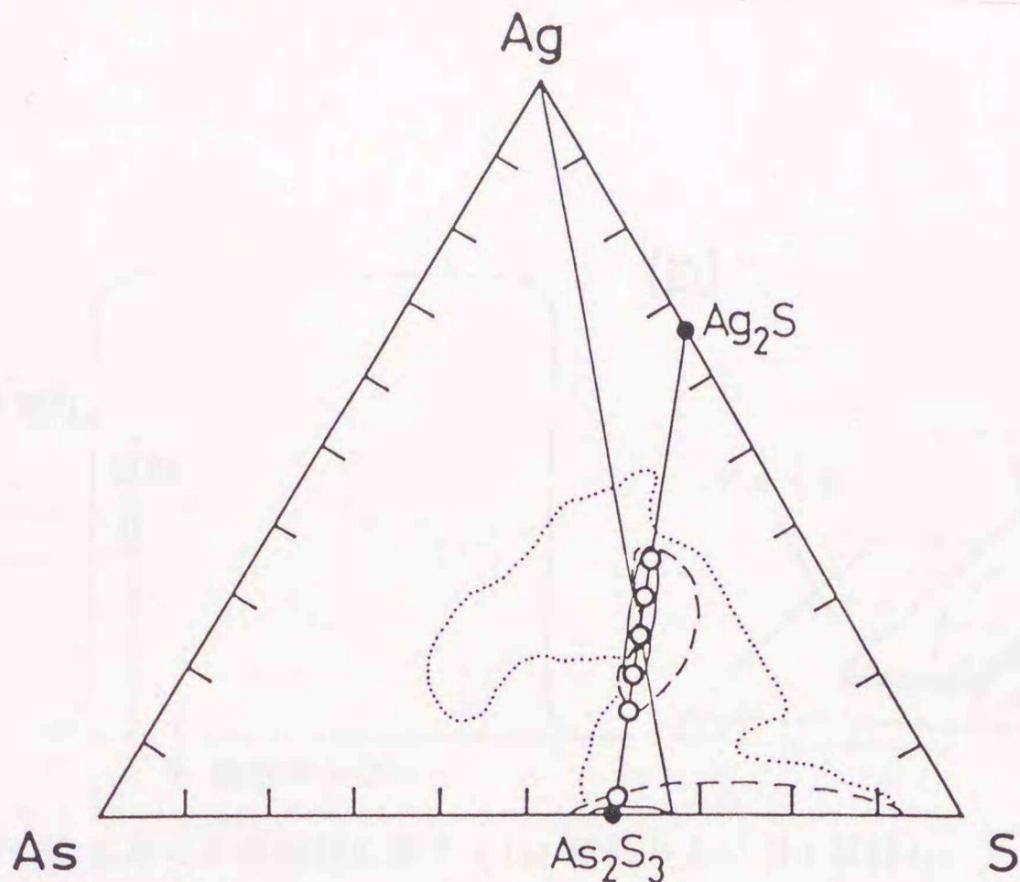


図 2-1. : 実験で用いた Ag-As-S ガラスの組成 (○ 印) と、Ag-As-S ガラスのガラス化領域。ガラス化領域は、3 つの文献からのものをすべて記した (破線は文献 [13]、点線は文献 [44]、実線は文献 [45] による)。

2.2.2 光照射および組成分析

まず、試料の加工について述べる。光ドーピング薄膜はガラス基板ごと切り取り、大きさを $\sim 3 \times 5 \text{ mm}^2$ とした。バルク試料は、最初に大きさ $\sim 5 \times 5 \text{ mm}^2$ 、厚さ 0.5 - 1 mm に加工した後、アルミナ粉末で片面を鏡面に研磨した。

次に、光照射の方法を述べる。光源には 250 W 超高圧水銀灯を用い、光強度を $\sim 50 \text{ mW/cm}^2$ とした。この光強度の場合、空气中で光照射を行うと As_2O_3 が析出する可能性があり [42] 危険であるので、光照射は $\sim 10^{-1} \text{ Pa}$ の真空中 (室温) で行った (図 2-2. 参照)。水銀灯の光は白色のまま使い、光強度はサーモパイル (SCIENTECH: LASER POWER METER and power energy meter 362) を用いて測定した。試料は図 2-2.(b) に示すように、半分をマスク (アルミ箔と黒色の紙を重ねたもの) で覆った。以下では、試料の光照射側を「光照射領域」、マスクで覆った領域を「マスク領域」と記すことにする。

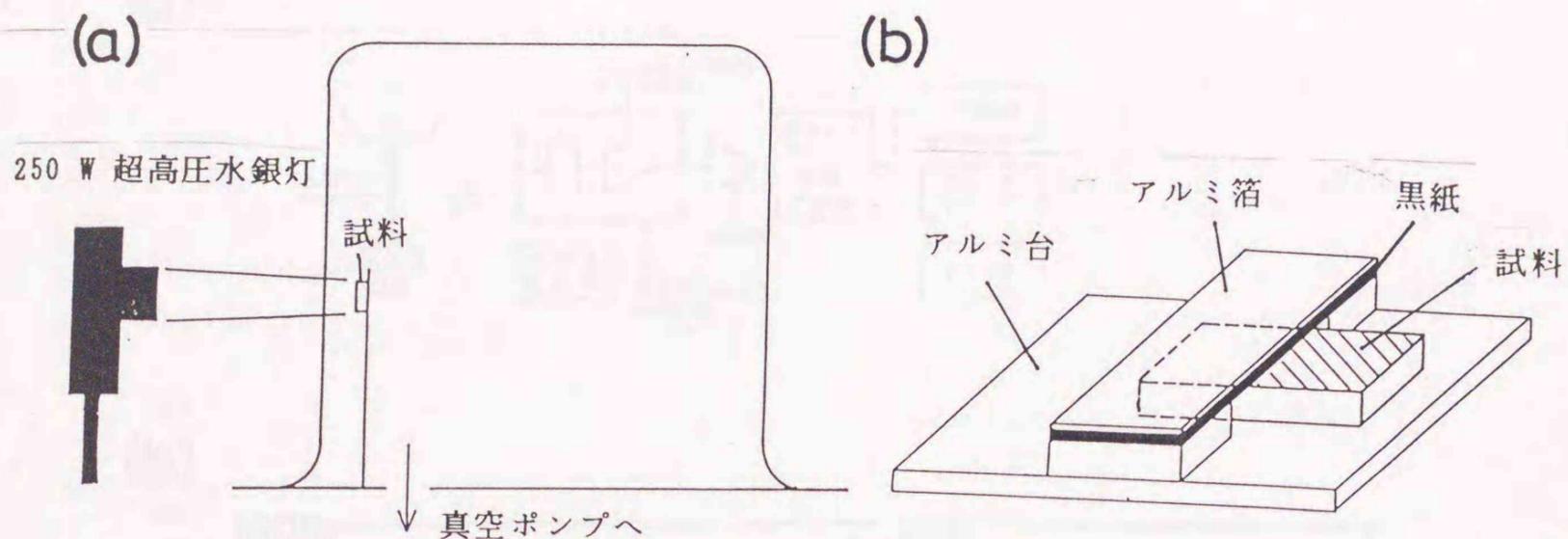


図 2-2. : PCM における光照射の様子 ((a) 概観および (b) 試料)。

試料の光照射は、次のような条件下でも行った (より詳細な記述は、実験結果の節 (2.3) で行う)。スペクトル依存性を調べるにあたっては、以下の光源を用いた: Ar^+ イオンレーザー (NEC: GLG 3200)、He-Ne レーザ (NEC: GLG 5600)、半導体レーザー各種 (NEC: NDL 3215, MITSUBISHI: 6413A-01, MITSUBISHI: 5415N-01)。また、光強度依存性を調べるにあたっては、ND フィルタ (KENKO: PRO ND-2, -4, -8) を用いて光強度を調節した。温度依存性を調べるにあたっては、光導入用の窓がついているクライオスタットあるいは電気炉を用いた。

次に、試料の組成分析について述べる。組成分析は、x 線マイクロアナライザ (X-ray Microanalyser: 以後、XMA と記す) を用いて行った。本研究で用いた XMA は、具体的には走査型電子顕微鏡 (SEM; AKASHI: ISI DS-130) に x 線分光装置 (PHILLIPS: EDAX-9100) を取り付けたものである。x 線分光装置は、本研究ではエネルギー分散型 [46, 47] のものを用いた。

XMA の原理 [40, 46, 47] についてごく簡単に触れておく (図 2-3.)。物質に加速した電子を衝突させると、x 線が発生する。ここで、物質を構成する元素に固有の波長 (あるいはエネルギー) を有する x 線を、特性 x 線という。試料が多元系化合物の場合、各元素からの特性 x 線の強度は、1 次近似のもとで、その元素の含有率に比例する [46, 47]。したがって、試料の組成を知るには、特性 x 線を適当な方法で分光 (図 2-3.(b)) し、特性 x 線間の強度比を計算 [40] すれば良い。

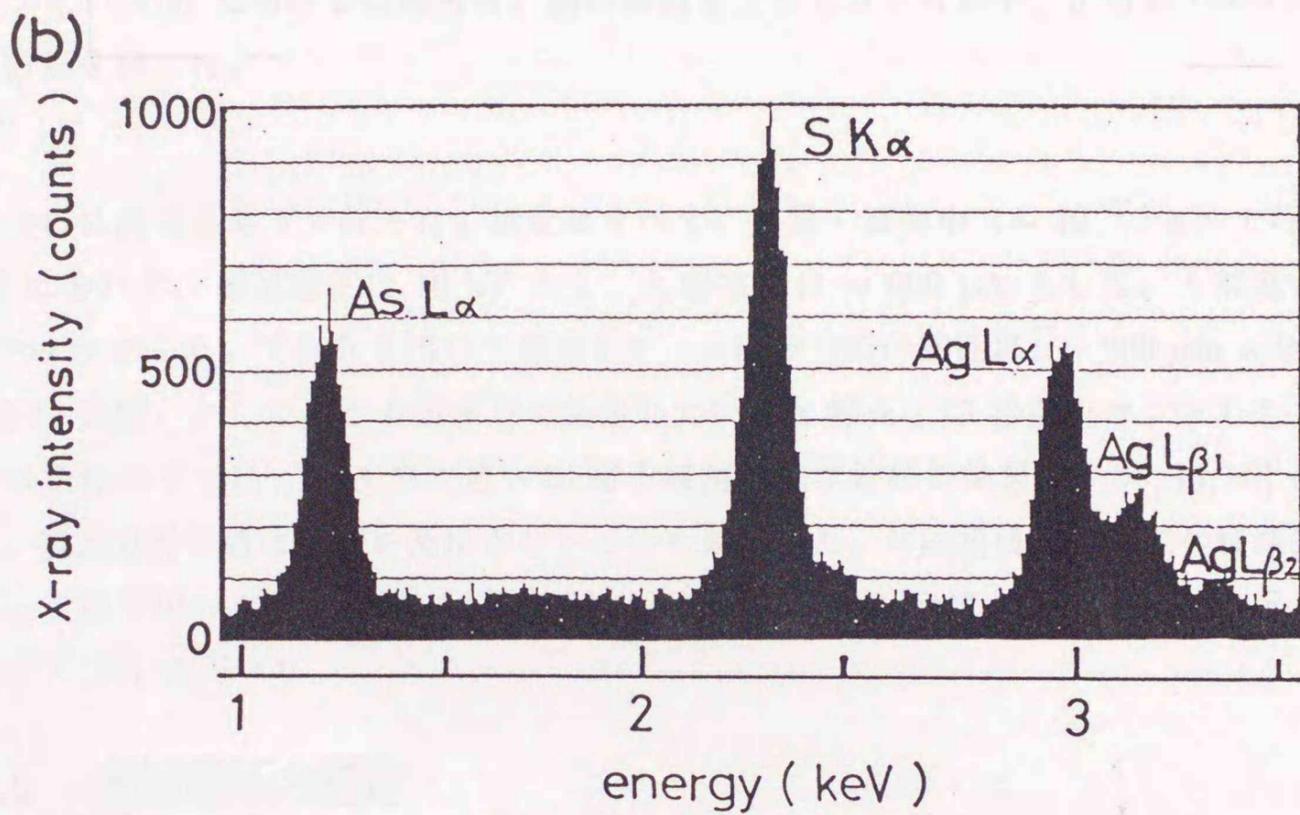
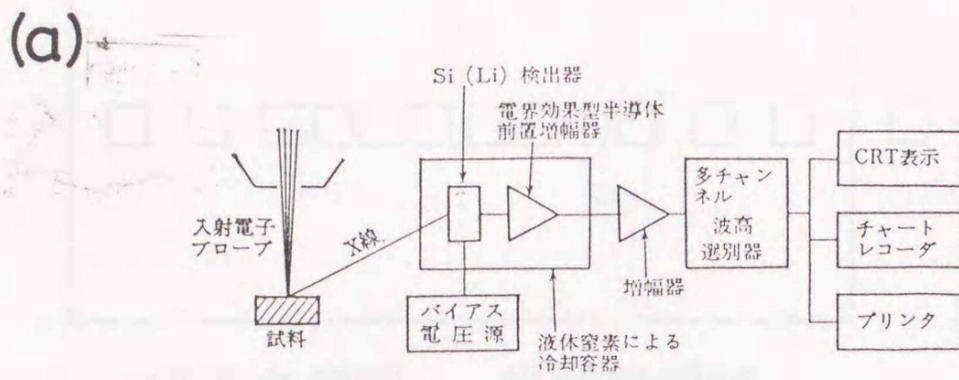


図 2-3.: XMA の (a) 概念図 (文献 [47] より引用) および (b) $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の XMA チャート。(b) において、横軸は x 線のエネルギーで、縦軸は x 線の強度である。また図中に、特性 x 線の種類を記した。

実際に組成分析を行う際の条件 [36, 48] について述べる。試料の組成は、光照射領域とマスク領域について 1 次元的に調べた (図 2-4.)。このような測定により、試料の組成の空間分布がわかる。



図 2-4. : PCM における組成分析。図は試料を上から見たもので、正方形の印の単位で組成分析を行った。

組成分析は次の条件下で行った。測定はすべて、室温・真空中 ($\sim 10^{-3}$ Pa) で行った。SEM において、加速電圧は 10 kV とし、入射電流は ~ 600 pA とした。入射電流の値は、ファラデーカップ [46] を用いて測定した。一回の分析の範囲は、 $\sim 200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ (図 2-4. 参照) とした。この条件下で発生している x 線を、75 秒間カウントした。このような条件の下では、第 3 章で述べる 電子線誘起化学修飾の効果 [33, 34, 49, 50] は無視でき、組成分析の値に影響を及ぼさないことを確認した。なお組成分析の際の標準試料として、実験で用いた試料 (図 2-1. 参照) の他に、 $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ 薄膜および $\text{Ag}_{40}\text{As}_{20}\text{S}_{40}$ バルクガラス [44] を用いた。

2.2.3 光起電圧の測定

Ag-As-S ガラスにおける光起電圧の測定方法について述べる。まず、起電圧測定用の装置について概説する。光起電圧を測定するときの電極配置は、デンバー型 [51] を用いた。図 2-5. に、光起電圧の測定系の概念図を示す。試料は、大きさ $\sim 1 \times 1 \text{ mm}^2$ 、厚さ $\sim 100 \mu\text{m}$ の $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラスを用いた。試料表面は、アルミナで鏡面に研磨した。電極は、光照射側に透明電極 (NE-SA ガラス) を用い、反対側の電極にアルミニウム板を用いた。絶縁用のマイカは厚さ $\sim 100 \mu\text{m}$ とした。温度は、直径 $\sim 100 \mu\text{m}$ の熱電対 (銅 - コンスタント) で測定し、アルミ電極の温度を試料温度とみなした。また、起電圧の測定は振動容量型微小電流電位計 (TAKEDA RIKEN: TR-84M、入力インピーダンスは $10^{15} \Omega$ 以上) を用いて行った。このとき、アルミ電極をアースに落とした (図 2-5.) ので、光照射側の透明電極での値で起電圧を評価した (2.3.3)。

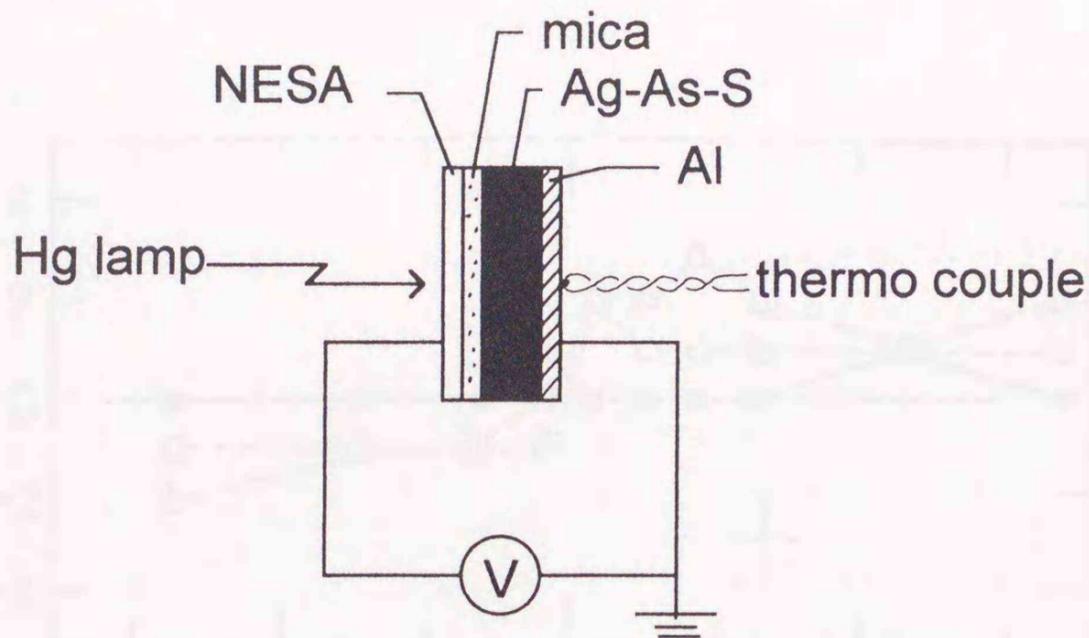


図 2-5. : 光起電圧測定装置の概念図

次に、光照射の方法を述べる。光源として、250 W 超高圧水銀灯を用いた。光照射時間は 1 時間とし、光照射をやめた後も必要に応じて起電圧を測定した。光強度は主に $\sim 50 \text{ mW/cm}^2$ とし、必要に応じて ND フィルタ (KENKO: PRO ND-2, -4, -8) を用いて光強度を調節した。試料温度はドライヤまたは電気炉中で調節し、温度範囲は室温から 150°C とした。ただし、試料温度が 100°C 以上の場合、光照射は Ar ガス中で行った。試料温度が 150°C 以上での実験は、装置の耐熱性の関係で行わなかった。

2.3 実験結果

2.3.1 薄膜試料における光誘起化学修飾

以下に、薄膜試料における光誘起化学修飾 (PCM) に関する実験結果を掲げる。また、2.2 で触れなかった詳細な実験方法についても随時述べる。

2.3.1.1 時間依存性

図 2-6. に、PCM の時間依存性に関する実験結果を示す。横軸は試料の位置を表し、 $X=0$ が光照射領域とマスク領域の境界 (以後、光照射エッジと記す) であり、 $X \geq 0$ に光を照射した。また縦軸 ΔAg は、Ag 濃度が 25 at.% ($\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$) からのずれを表す。まず、図からわかるように光照射時間 $t=0$ (●と実線) では、試料の Ag 濃度は誤差の範囲 ($\pm 1 \text{ at.}\%$) で、ほぼ一様に 25 at.% であることがわかる (2.2.1)。

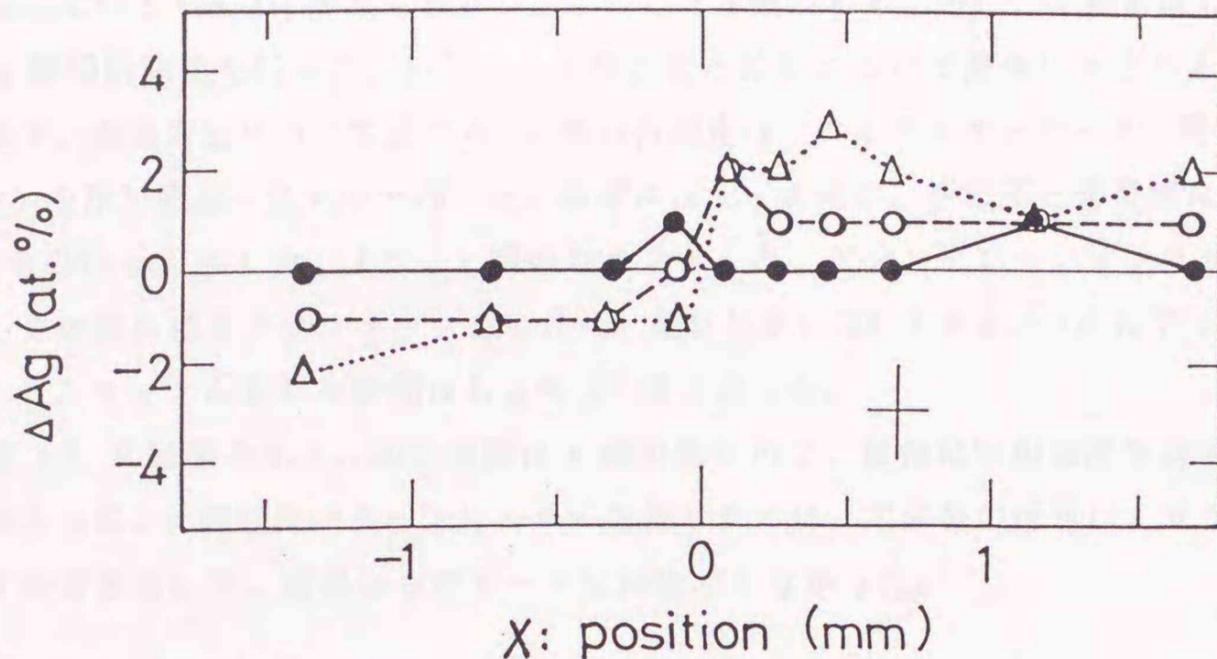


図 2-6. : 光誘起化学修飾。●と実線は、光照射前のデータで、○と破線および△と点線は、それぞれ光照射 15 分、1 時間後のデータである。誤差は、図中右下に示した。データ点間の線は、単にデータ点を結んだだけである。

次に、2.2.2 で述べた方法で光照射 (○と破線 : 15 分、△と点線 : 1 時間) した試料については、以下のことが言える。図からわかるように、光照射領域では Ag 濃度が増加し、マスク領域では Ag 濃度が減少している。そして、これら Ag 濃度の増減は光照射エッジ前後 ~ 1 mm で、ほぼ互いに相補的であることがわかる。また、光照射前後で As と S の組成比 (1 : 2) は変化していなかった。

以上の実験事実から、Ag-As-S ガラスを局部的に光照射すると、マスク領域から光照射領域への Ag の移動を誘起できることがわかった [36]。この現象をもって、光誘起化学修飾 (PCM) と名付けた [36]。なお今後特に断らない限り、PCM の大きさ ΔAg を、光照射領域近傍における Ag 濃度の増加量の最大値とマスク領域近傍における Ag 濃度の減少量の最大値の差で評価する。例えば、図 2-6. で光照射 1 時間後における光誘起化学修飾の大きさ ΔAg は 5 at.% である。

2.3.1.2 x 線回折測定

光照射前後における、試料の構造について述べる。PCM は「試料の光照射領域に Ag が集まる」現象であるが、このことだけでは 1.2 で述べた金属 Ag の光析出現象 [19, 21] と定性的に同じと言える。したがって、試料の光照射領域では、集まってきた Ag が結晶

となっている [19, 21] かもしれない。このことを確かめるために、光照射後の試料について x 線回折測定を行った。以下に、実験方法と結果について簡単にまとめる。

まず、実験方法について述べる。x 線回折測定は、ディフラクトメータ（理学電機: RU-300）を用い室温・空気中で行った。線源には Cu を用い、管電圧と管電流はそれぞれ 50 kV と 250 mA にした。また、x 線のカウンターとしてシンチレーションカウンターを用い、その前にはモノクロメータをつけた。測定は主に 2θ スキャン (θ は 5° に固定) で行い、1 スキャンに要した時間はおよそ 20 分であった。

図 2-7. に結果を示す。図で横軸は x 線の回折角で、縦軸は回折強度を表す。図からわかるように、x 線回折パターンはハローを示しただけ（大部分の信号は、ガラス基板からのものである）で、結晶からのピークは検出できなかった。

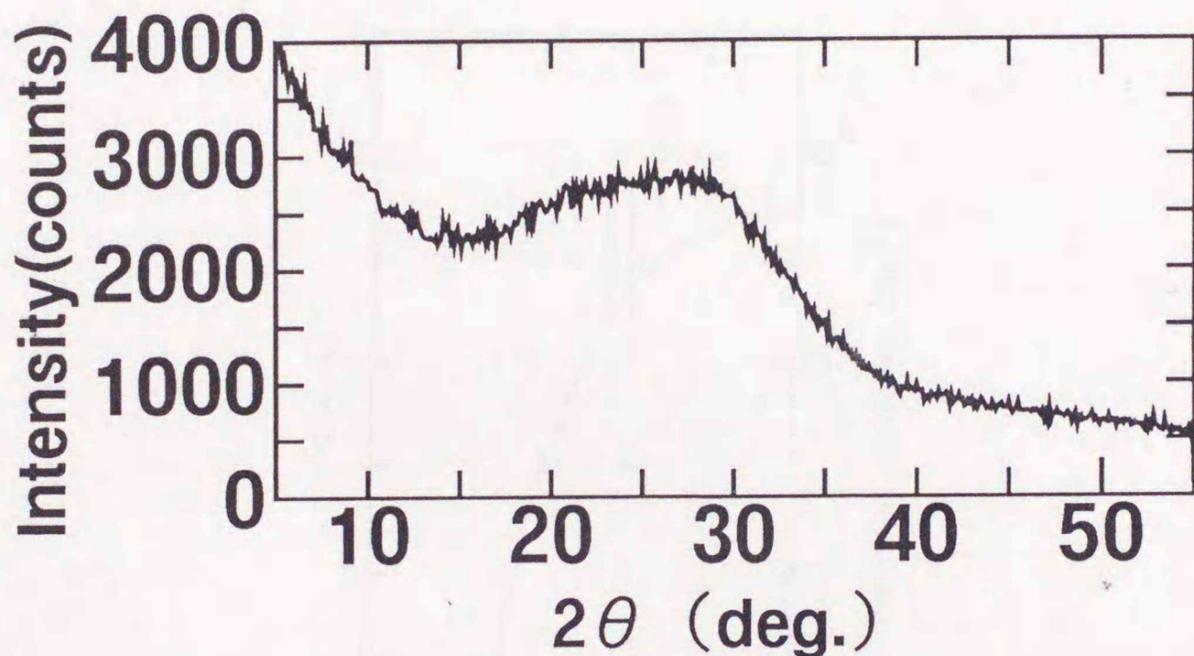


図 2-7. : PCM を起こした試料の、x 線回折測定の結果。

また、光照射前後の試料表面を光学顕微鏡または SEM で観察したが、試料は平らで均質であるように見えた。これらの結果は、一例を除いてすべての薄膜試料で再現した。唯一の例外は、後で述べる PCM の温度依存性 (2.3.1.5) において、温度を 150°C にして光照射した試料であった。この試料では、ASTM カード [52] によれば proustite (Ag_3AsS_3) と smithite (AgAsS_2) という結晶ができていたことがわかった。

以上のことから、PCM では Ag が移動しても、試料はガラスのままであることがわかる。つまり PCM は光析出とは明らかに異なる現象であることがわかった。

2.3.1.3 スペクトル依存性

PCM のスペクトル依存性について述べる。まず、実験方法の補足を述べる。光源は、2.2.2 で述べた通りである。スペクトルとして、 Ar^+ イオンレーザーでは、波長 $\lambda = 458, 488, 515 \text{ nm}$ (光子エネルギーにして、それぞれ $\hbar\omega = 2.7, 2.5, 2.4 \text{ eV}$) の光、He-Ne レーザーでは $\lambda = 633 \text{ nm}$ ($\hbar\omega = 2.0 \text{ eV}$) の光、半導体レーザーでは $\lambda = 673, 779, 821 \text{ nm}$ ($\hbar\omega = 1.8, 1.6, 1.5 \text{ eV}$) の光をそれぞれ用いた。光強度は $\sim 200 \text{ mW/cm}^2$ とし (入射光子数は、ほぼ一定となる) [53]、光照射時間は約 15 分とした。

結果を図 2-8. に示す。横軸は光子エネルギー、縦軸左側 ΔA_g は PCM の大きさを表す。また $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の吸収係数 $\alpha(\text{cm}^{-1})$ も、縦軸右側に示す。図からわかるように、 $\hbar\omega \geq 2 \text{ eV}$ の光でのみ PCM が発現していることがわかる。

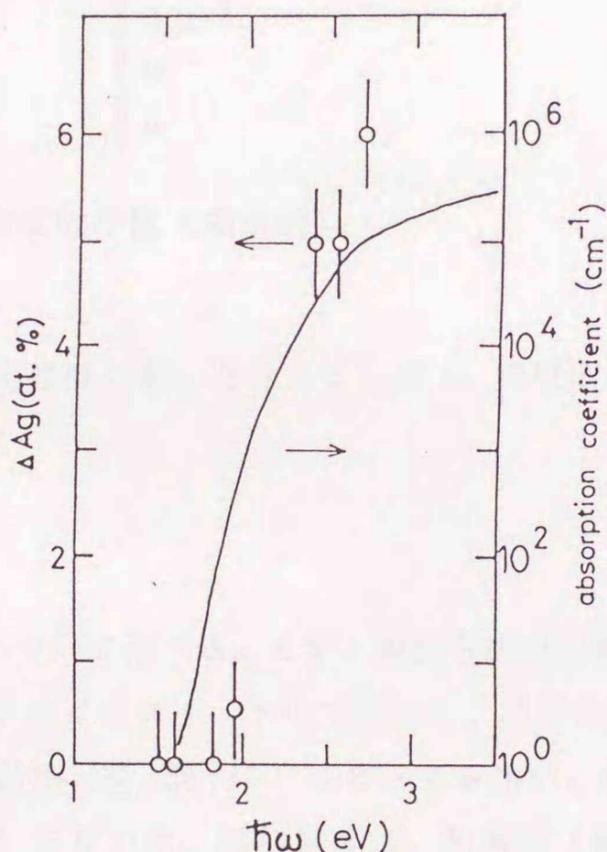


図 2-8. : PCM のスペクトル依存性。PCM のデータを \bigcirc 印で、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の吸収スペクトル [17] を実線で表す。

ここで、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ のバンドギャップエネルギーが約 2 eV である [17] を考えると、PCM の発現には光励起されたキャリア (電子・正孔対) が関与していることが考えられる。

2.3.1.4 光強度依存性

PCM の光強度依存性について述べる。はじめに、実験方法について補足する。2.2.2 で述べたように、光強度の調整は ND フィルタを用いた。光照射時間は、(光強度) × (光照射時間) が一定になるように調節した (表 2-1.)。つまり、光強度と光照射時間に関する相反則が、PCM で成り立っているかどうかを調べた。以後、 $\sim 50 \text{ mW/cm}^2$ の光強度を I_0 とおく。

結果を表 2-1. に示す。

光強度	照射時間 (h)	ΔAg (at.%)
I_0	1	3 ± 1
$I_0/2$	2	3 ± 1
$I_0/4$	4	0
$I_0/8$	8	0

表 2-1. : PCM の光強度依存性 (相反則)。

表からわかるように、光強度が弱いとき ($\leq I_0/4$)、相反則が成り立っていないことがわかる。

2.3.1.5 温度依存性

PCM の温度依存性について述べる。まず、実験方法の詳細を述べる。試料の光照射は、光導入用の窓のついたクライオスタット中で行った。試料の温度調整は、次のようにして行った。室温よりも高温側 ($\leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$) はヒータを用い、低温側は適当な寒剤 (氷、ドライアイス、液体窒素) を用いた。試料温度は、熱電対 (銅 - コンスタントン: 直径 $\sim 0.5 \text{ mm}$) を用いて測定した。光照射は、真空中で 1 時間行った。

結果を図 2-9. に示す。横軸は試料温度、縦軸左側に PCM の大きさ ΔAg を示す。PCM の大きさ ΔAg は、温度と共に増加していることがわかる。このことから、PCM における Ag の移動が熱的に活性化されていることがわかる。参考までに、縦軸右側に $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクにおける Ag の拡散係数 [54] を合わせて示す。

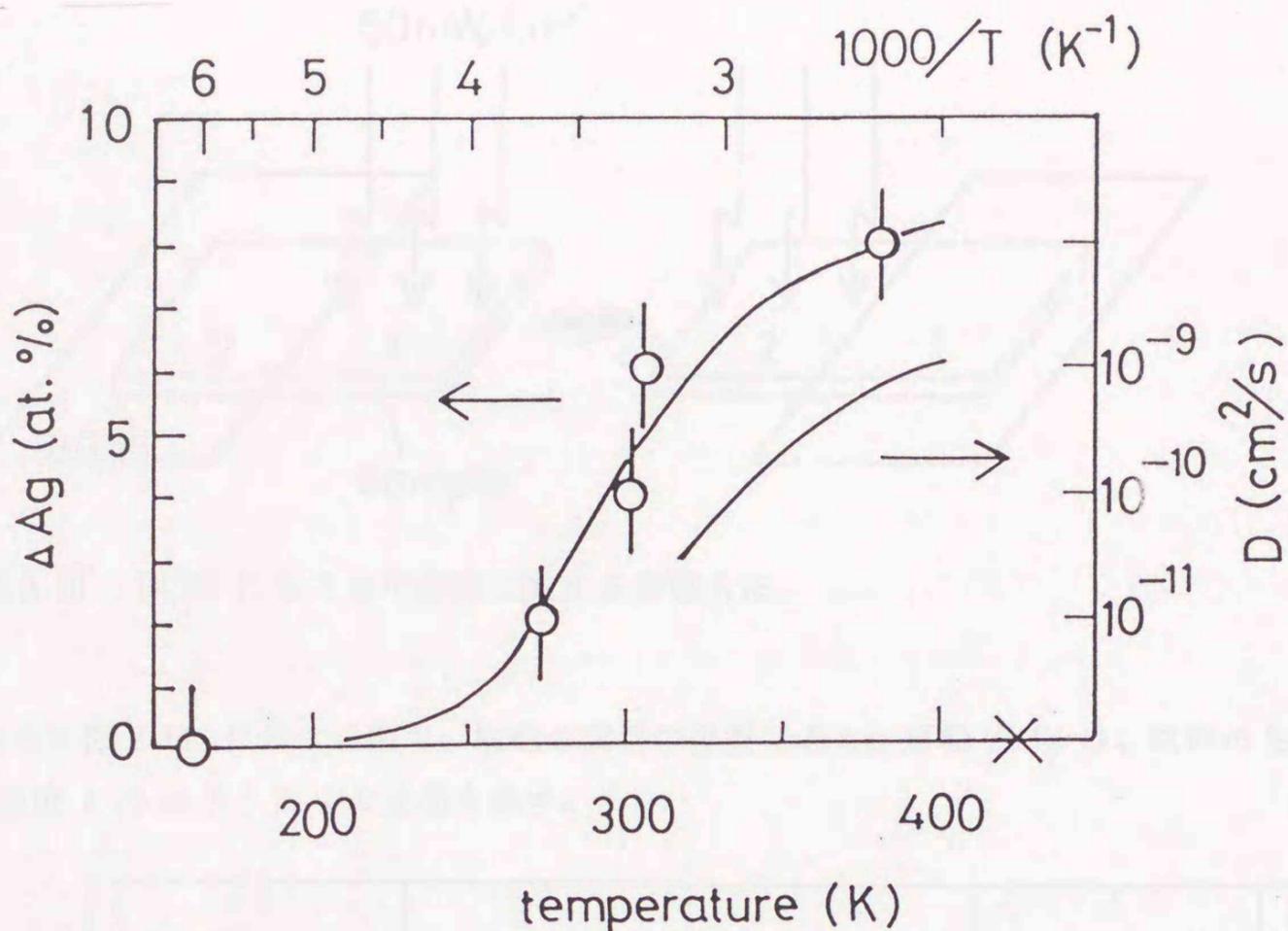


図 2-9. : PCM の温度依存性。

なお、 $\sim 150^\circ\text{C}$ における \times 印は、試料は一部結晶化しており、proustite (Ag_3AsS_3) と smithite (AgAsS_2) の混晶ができていることを示す。

2.3.1.6 可逆性および安定性

ここでは、PCM における Ag の移動に関して、その可逆性と安定性を調べた。はじめに、可逆性について述べる。

実験は以下のようにして行った。図 2-10. に示すように、光照射を試料の半面にして組成分析した後、他の半面について(つまり、光照射領域とマスク領域を逆にして)同じことをした。これを 2, 3 度繰り返した。最後に、試料の全面に光照射をした。光照射時間は、それぞれ 1 時間行った。

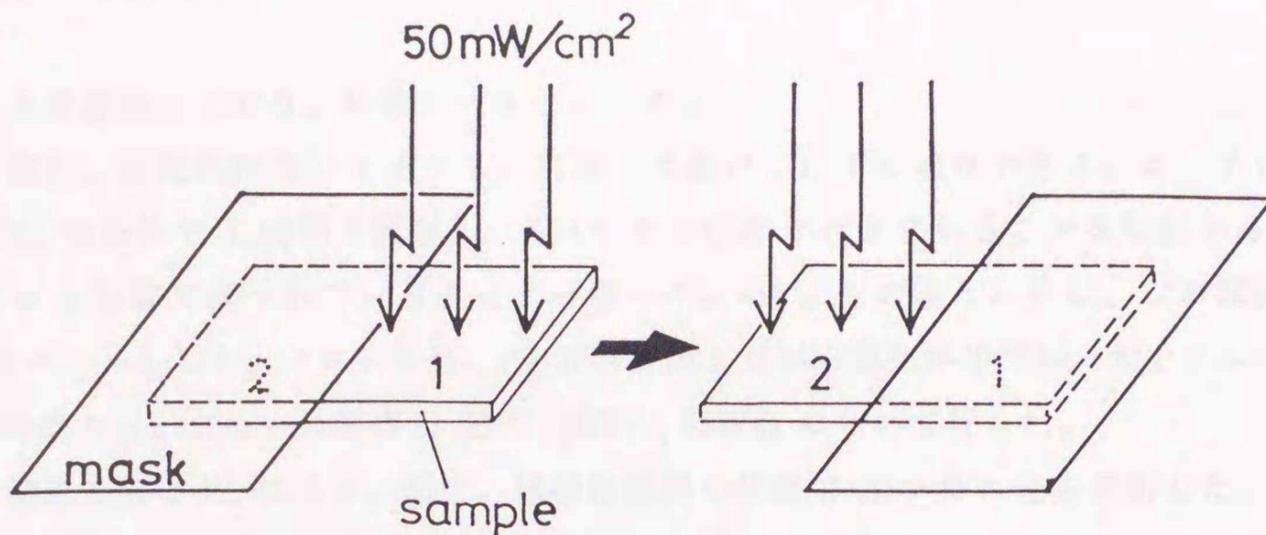


図 2-10. : PCM における可逆性に関する実験方法。

結果を図 2-11. に示す。図で、横軸は試料の位置である。縦軸 ΔAg は、試料のもとの Ag 濃度 (25 at.%) からの変化を表す。

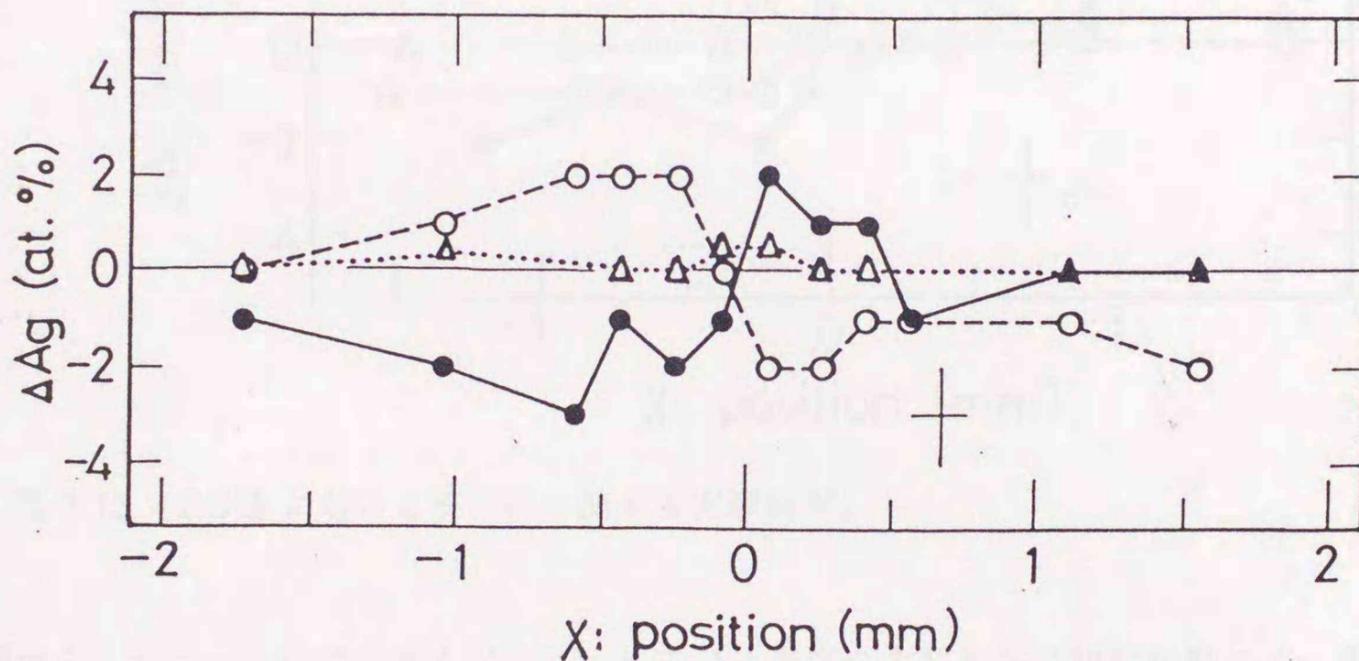


図 2-11. : PCM における、可逆性に関する実験結果。

図で、●と実線は、試料の右半分 ($X \geq 0$) を光照射したときの分析結果、○と破線は、その後試料の左半分 ($X \leq 0$) を光照射したときのものである。また図には示さなかったが、もう一度試料の右半分 ($X \geq 0$) に光照射をすると、●と実線で表されているデータとほぼ同じ結果が得られた。以上の結果より、PCM において Ag は必ず試料の光照射領域に移動している、つまり、Ag の移動は可逆的であるということがわかる。なお、△と点線は、最後に試料を全面照射したときの分析結果である。Ag 濃度は、場所によらず一定となったことがわかる。PCM における可逆性は、「Ag の移動を自由に制御できる」

ことを意味しており、特筆すべきことである。

次に、安定性について述べる。実験の手順は、以下の通りである。はじめに、試料を 2.2.2 の条件で 1 時間光照射し、XMA で PCM が起きていることを確認する（図 2-12. の ● と実線で表されているデータと見てよい）。その後ただちに、この試料を熱処理（アニール）した。アニールは、Ar ガスを流しながら電気炉中で行った。アニール時間は 1 時間とし、アニール温度は 50°C, 100°C, 150°C について行った。

結果を図 2-12. に示す。図で、横軸は試料の位置で $X \geq 0$ に光を照射した。縦軸 ΔAg は、試料のもとの Ag 濃度（25 at.%）からの変化を表す。データで、● と実線、○ と破線、△ と点線は、それぞれ 50°C, 100°C, 150°C でアニールした後の分析結果である。

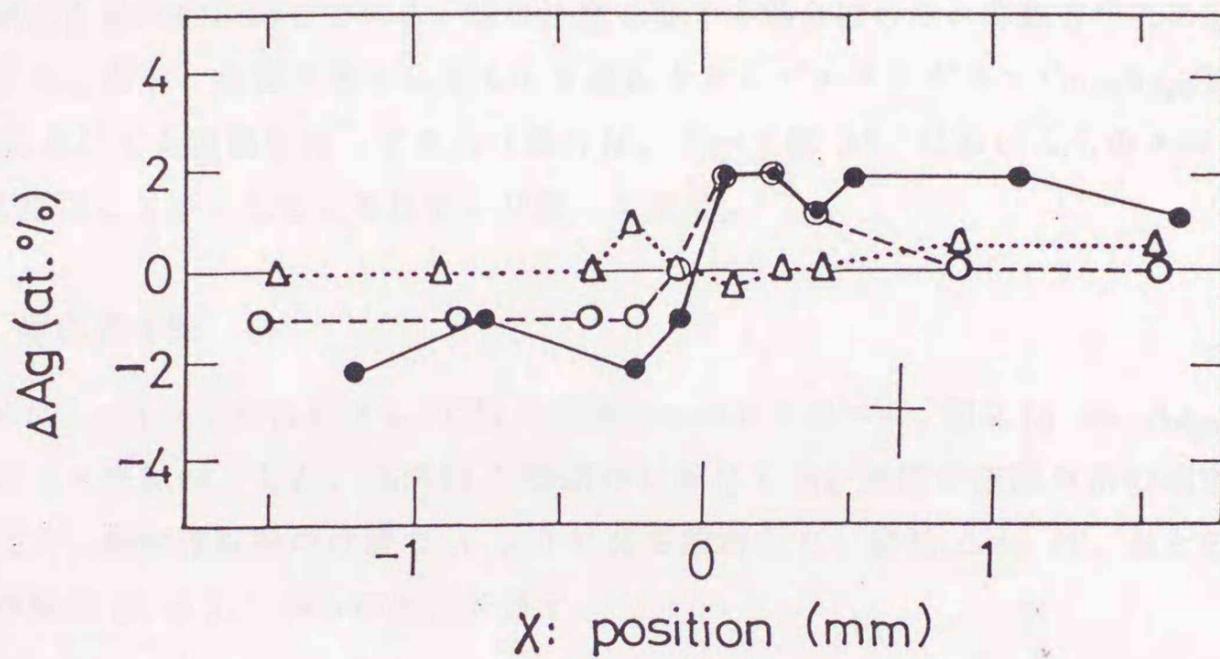


図 2-12. : PCM における安定性に関する実験結果。

図から、アニール温度が高くなるにつれて Ag 濃度の空間分布は初期状態（Ag 濃度は場所によらず一定）に戻っていくことがわかる。50°C でアニールしたものは、ほとんど変化していなかったが、150°C でアニールしたものは、完全に初期状態に戻った。なお、PCM を起こして室温・暗中で保存しておいた試料では、最低でも 3 ヶ月間その Ag 濃度分布が保たれていたことを確認した。

ここで、Ag-As-S ガラスにおける Ag の拡散について触れておく。Ag₂₅As₂₅S₅₀ バルクでは、100 - 150 °C における Ag の拡散係数 D は、 $\sim 10^{-9}$ cm²/s [54] である。よって、この温度で 1 時間アニールしたときの Ag の拡散長 l は $l = (Dt)^{1/2}$ から、約 20 μm と計算できる。 t は、この場合アニール時間である。しかし図 2-12. の結果は、数 % の Ag が 150 °C, 1 時間のアニールで約 1 mm も拡散したことを示しており、上の見積りと一

致しない。この原因として、次の2つのことが考えられる。ひとつは、Ag-As-S ガラス中の Ag の拡散係数が、試料の作製法に依存する可能性である。文献 [54] では試料としてバルクを用いていたのに対し、本実験では光ドーピングを利用して作製した試料を用いた。もうひとつの可能性は、Ag-As-S ガラス中の Ag は動きやすいものと動きにくいものがある [16]、ということである。いずれにせよ、本実験結果に対する理解は、すっきりしていない。

2.3.2 バルク試料における光誘起化学修飾

ここでは、Ag-As-S 系バルク試料における PCM について記述する。実験方法は、薄膜試料の場合と基本的に同じである。特に注意を要する場合にのみ、実験方法その他について補足する。なお、金属元素として Cu を含むカルコゲナイドガラス $\text{Cu}_{30}\text{As}_{28}\text{Se}_{42}$ バルク [13] においても実験を行ってみた（条件は、すべて図 2-6. におけるものと同じ）が、PCM は発現しなかったことをはじめに断っておく。

2.3.2.1 組成依存性

はじめに、バルク試料における PCM の評価法について述べる。図 2-13. は、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラスを試料とした、光照射 1 時間後における Ag 濃度の空間分布の測定結果である。図で、横軸は試料の位置で $X \geq 0$ に光を照射した。縦軸 ΔAg は、もとの Ag 濃度（この場合 25 at.%）からの変化を表す。

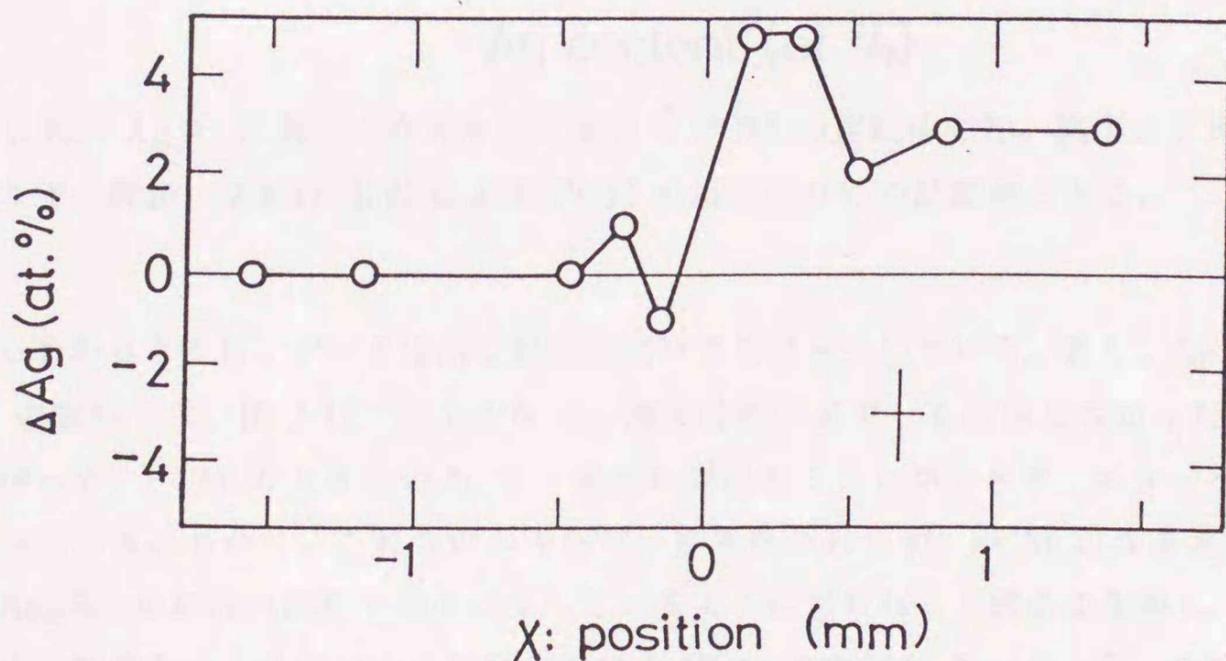


図 2-13. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラスにおける PCM。

図からわかるように、光照射領域では Ag 濃度が増加しているが、マスク領域では Ag 濃度がほとんど変化していないことがわかる。このことからバルク試料の PCM では、Ag は試料の深い部分から表面へ移動している、と考えることができる。この結果は、薄膜試料における PCM の結果と明らかに異なる（その原因については、2.4.2 で触れる）が、現象のメカニズムの本質（2.4.2）は、薄膜試料の場合と同じであると考えている。したがって、以後特に断らない限り、バルク試料における PCM の大きさ ΔAg を、光照射領域での Ag 濃度の増加量で評価する。例えば図 2-13. の場合、 ΔAg は 6 at.% となる。

PCM の組成依存性について述べる。試料は図 2-1. に ○ 印で示した 6 個のものを用い、光照射は 1 時間行った。結果を図 2-14. に示す。横軸は、試料のもとの Ag 濃度を表し、縦軸は PCM の大きさ ΔAg を表す。

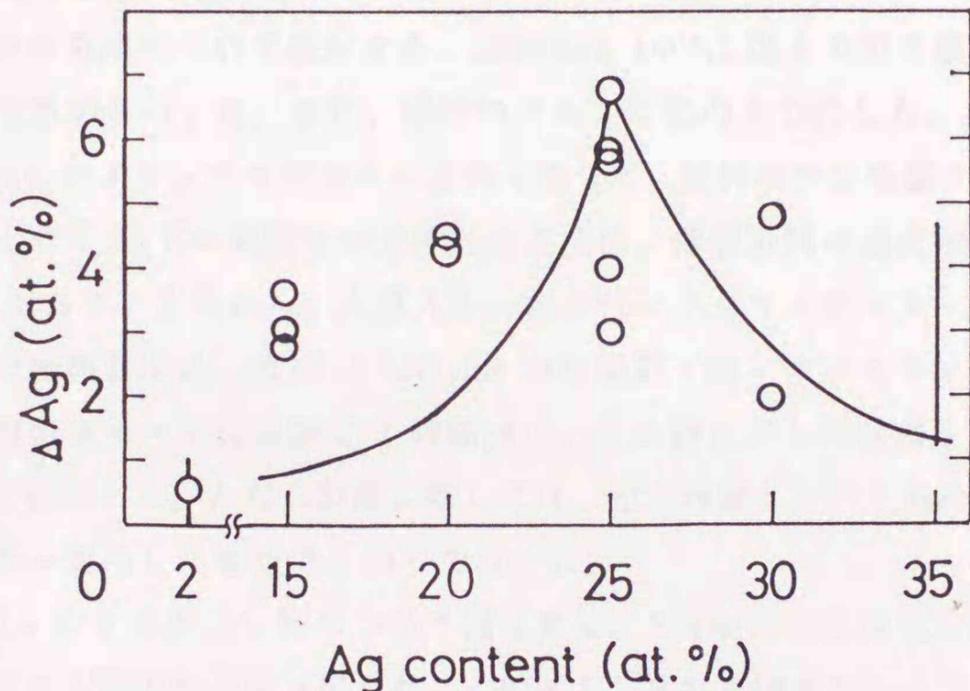


図 2-14. : Ag-As-S 系バルクガラスにおける PCM の組成依存性。図中の実線は、自由エネルギー仮説（2.4.3）[36] による PCM の組成依存性の計算値である。

図からわかるように、データは同じ組成の試料でもばらついている。また、Ag 濃度が 35 at.% の試料では、図 2-13. のような Ag 濃度分布が必ずしも再現しなかった [36, 55]。したがって、PCM の大きさ ΔAg を一義的に評価することができず、エラーバーが大きくなっている。しかし、これらのエラーバーにもかかわらず、PCM の大きさ ΔAg は、 $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ の組成の試料で最大になっているように思われる（図中の実線）。

以上の結果から、今後バルク試料における PCM の実験は $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ の組成のみを用いることにした。何故ならば、Ag 濃度変化量が最大であり、他の組成を用いたときよりも現象の評価がしやすいと思われるからである。

2.3.2.2 温度依存性

バルク試料 ($\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$) における PCM の温度依存性について述べる。試料温度は、室温から $\sim 700^\circ\text{C}$ までとした。これは、融液状態の Ag-As-S における光照射効果についても調べるためである。

試料作製法について補足する。試料温度 100°C 以上での実験には、次のような方法で作製した試料を用いた。試料は、パイレックスガラス中に封入したものをを用いた。直径 $0.5 - 1 \text{ mm}$ に細工したパイレックスガラス管に、粉末にした $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクを入れ、 10^{-1} Pa で真空封入した。これを、電気炉中 $\sim 600^\circ\text{C}$ で 2 時間処理した後、空中あるいは氷水の中に入れて急冷した。一方、試料温度 100°C 以下の実験で用いた試料は、組成依存性 (2.3.2.1) の場合と同じように加工したものをを用いた。

次に、光照射の方法について補足する。試料温度 100°C 以上での実験では、光導入用の窓が付いた電気炉を用いた。また、試料のマスクは次のようにした。Ag ペーストを、試料が封入されたパイレックスガラスの上から塗って、試料の半分を覆うようにした。一方、試料温度 100°C 以下の実験での光照射の方法は、薄膜試料の温度依存性の場合と同じ (2.3.1.5) である。すなわち、光導入用の窓が付いたクライオスタットを用いた。なお、光照射時の試料温度は、直径 $\sim 100 \mu\text{m}$ の熱電対 (銅 - コンスタント) を用いて測定した。光照射はすべての温度で 1 時間行い、その後ただちに試料を空中あるいは氷水の中に入れて急冷した。ただし急冷に際しては、光を照射しながら急冷した場合と、光照射をやめてから急冷した場合の 2 通りを行った。

最後に、XMA による組成分析について補足する。XMA による組成分析の際、試料をパイレックスガラス管内から取り出した。このとき、試料を壊さないようにあるいは光照射した面を見失わないように充分注意した。

結果を図 2-15. に示す。横軸は光照射時の試料温度で、上側に $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ のガラス転移温度 T_g [44, 45]、結晶化温度 T_{c1} , T_{c2} [44]、融点 T_m [44] を示す。縦軸左側は PCM の大きさ ΔAg を表し、右側には $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の電気伝導度 [56] を表す。

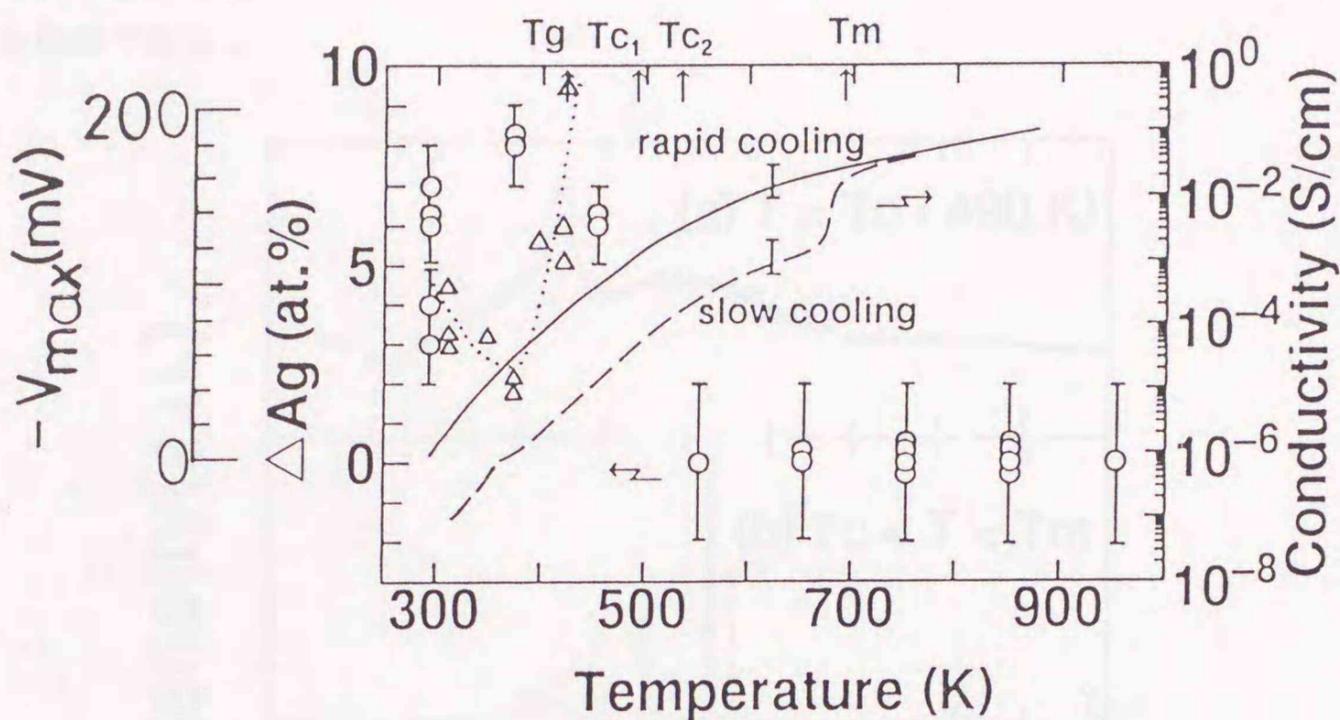


図 2-15. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ における PCM の温度依存性 (○ 印)。光起電圧 V の温度依存性 (2.3.3) の結果 (△ 印と点線) も、あわせて示す。

図から、結晶化温度 T_{c1} 以上の温度では PCM が発現しておらず、また、結晶化温度 T_{c1} 以下の温度では PCM が発現していることがわかる。図で、結晶化温度 T_{c1} 以上の温度で測定誤差が大きいのは、試料表面が湾曲していたりザラついていたためである。なお、試料温度が $T_{c1} \leq T \leq T_m$ の範囲において、暗中で 1 時間処理した試料 (2.3.2.4 で述べるが、このような処理をした試料は、proustite (Ag_3AsS_3) と smithite (AgAsS_2) の混晶として結晶化していた) を、室温で 1 時間光照射したが、今回の実験の精度では PCM は発現したようには見えなかった。

2.3.2.3 x 線回折測定

PCM の実験を行ったバルク試料についての、x 線回折測定について述べる。まず、実験方法について補足する。測定は、すべて室温で行った。このとき、温度 100°C 以下で光照射した試料はそのまま測定し、温度 100°C 以上で光照射した試料は、パイレックスガラス管から取り出したものを粉碎してから測定した。測定は、 $\theta - 2\theta$ スキャンで行った。他の実験条件は、薄膜試料の場合 (2.3.1.2) と同じである。なお、(2.3.2.2) で述べたすべての温度範囲において、暗中で 1 時間処理した (光照射をしていない) 試料についても同様の測定をした。

光照射した試料についての結果を図 2-16. に示す。図で横軸は x 線の回折角で、縦軸は回折強度である。

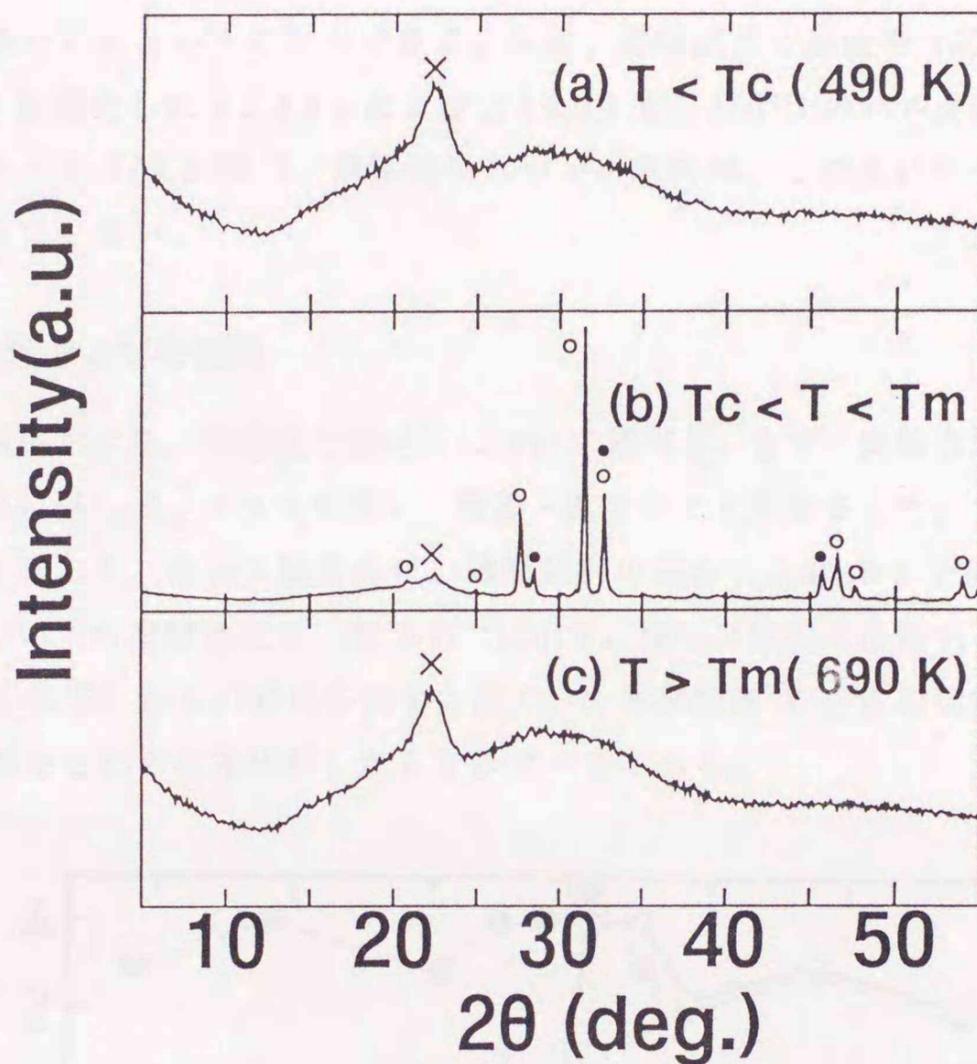


図 2-16. : PCM の実験を行ったバルク試料の、x 線回折パターン。図中 ●, ○ は、それぞれ Ag_3AsS_3 (proustite), AgAsS_2 (smithite) によるピークであることを示す。また × 印は、試料を固定するための両面テープによるピークである。温度範囲 (a) - (c) については本文を参照のこと。

図より、次のことがわかる。(a) 室温から結晶化温度 T_{c1} までの温度範囲と、(c) 融点 T_m 以上の温度で光照射した試料では、ハローパターンしか観測できず、試料はガラスのままである。なお、 $2\theta \simeq 22^\circ$ のピーク (図中の × 印) は、試料を固定するための両面テープによるものである。一方、(b) 結晶化温度 T_{c1} から融点 T_m までの温度範囲で光照射した試料では、結晶によるピークが観測された。これらのピークは、ASTM カード [46] によれば、主に proustite (Ag_3AsS_3 , 図中 ● 印) と smithite (AgAsS_2 , 図中 ○ 印) という結晶によるものであった。また、試料の光照射領域とマスク領域、あるいは光照射表面に

ついて別々に測定を試みたが、今回の測定の精度では特に違いは認められなかった。なお、熱処理のみで光照射していない試料についても、図 2-16. と全く同様の結果が得られた。このことから、試料の構造に関して $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ に対する光照射効果は、すべての試料温度で皆無であるということが出来る。なお、薄膜試料で温度を 150°C にして光照射した試料は、結晶化した (2.3.1.2 および 2.3.1.5) が、 180°C のバルク試料ではこのようなことはなかった (図 2-16.)。薄膜試料とバルク試料の、この違いについて今のところ原因はわかっていない。

2.3.2.4 可逆性および安定性

バルク試料における、可逆性と安定性について述べる。まず、実験方法について補足する。試料は $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスを用い、室温・真空中で光照射をした。また、アニールは 150°C でのみ行った。他の実験条件は、薄膜試料の場合 (2.3.1.6) と同じである。

可逆性についての実験結果を、図 2-17. に示す。横軸は試料の位置で、縦軸は、もとの Ag 濃度 (25 at.%) からの変化を表す。図で、○と実線は $X \geq 0$ の領域を、●と破線は $X \leq 0$ の領域をそれぞれ光照射したときのデータである。

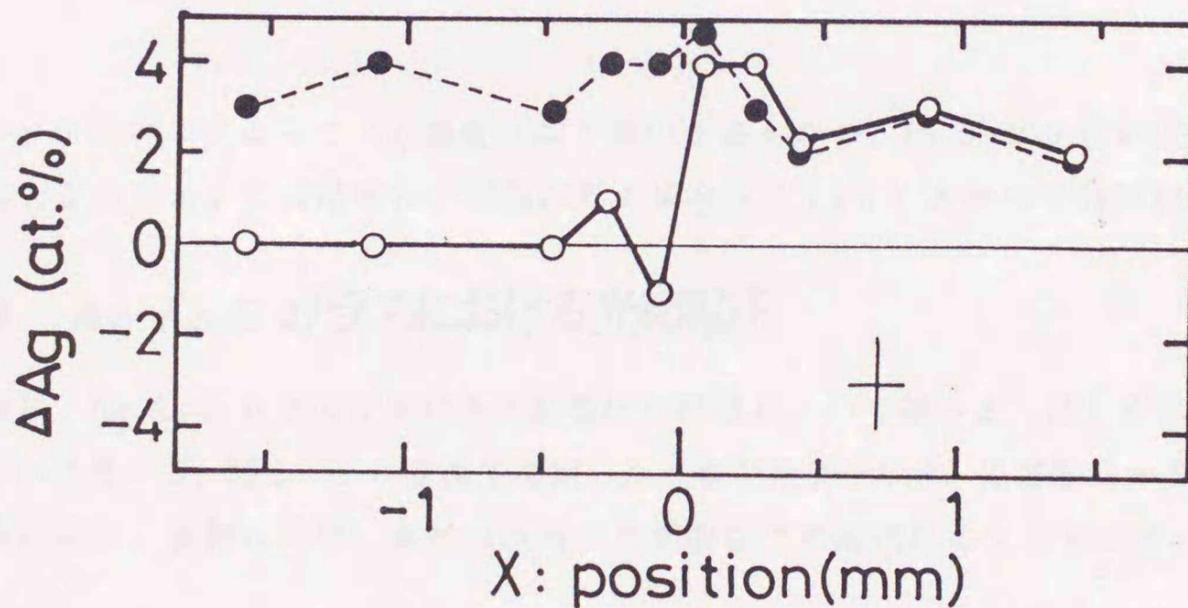


図 2-17. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラスにおける可逆性に関する実験結果。

図より、バルクガラスでは光照射領域で Ag 濃度が増加するのみであることがわかる。薄膜試料の場合のように、マスク領域の Ag 濃度が減少することはなかった。このことから、バルク試料では Ag 濃度変化に関する可逆性はない、ということが出来る。薄膜試料とバルク試料における、可逆性の有無についての原因は、2.4.2 で述べる。

次に、安定性についての実験結果を図 2-18. に示す。横軸は試料の位置で、縦軸は、もとの Ag 濃度 (25 at.%) からの変化を表す。図で、○と実線は $X \geq 0$ に 1 時間の光照射をしたときのデータで、●と破線は、その後 150°C で 1 時間のアニールをした後のデータである。

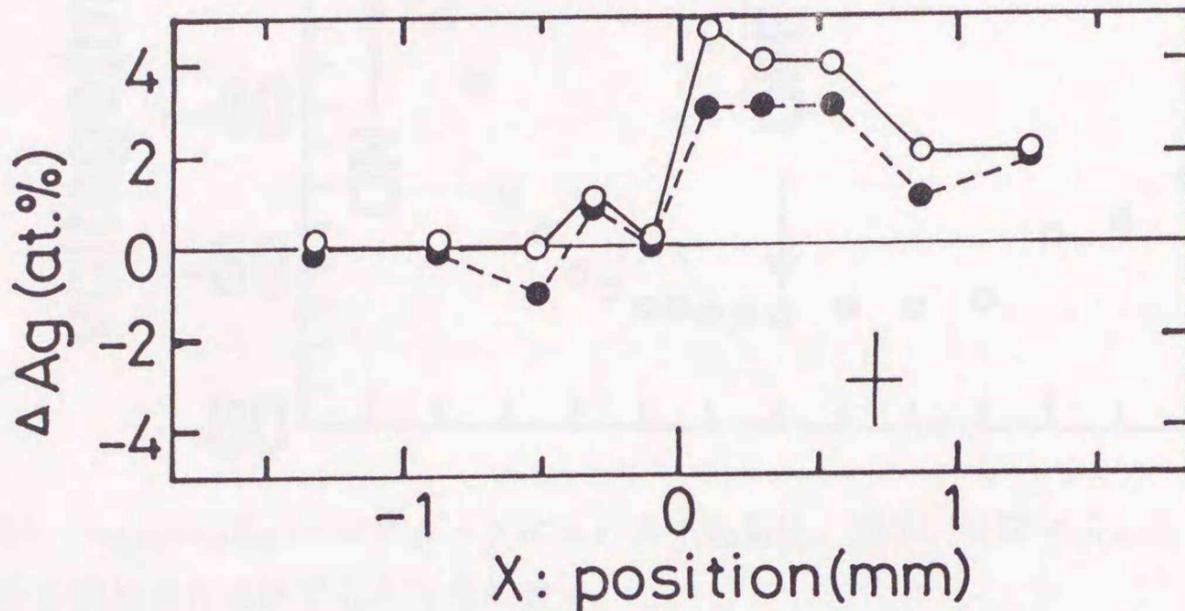


図 2-18. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラスにおける安定性に関する実験結果。

図より、アニールによって Ag 濃度は若干減少するものの、PCM は比較的安定に残っていることがわかる。この結果は、薄膜試料の場合 (2.3.1.6) と比べて対照的である。

2.3.3 Ag-As-S ガラスにおける光起電圧

最後に、Ag-As-S ガラスにおける光起電圧の結果について述べる。はじめに、時間依存性について述べる。図 2-19. に室温で測定したときの結果を示す。光強度は $\sim 50 \text{ mW/cm}^2$ である。図で、横軸は時間、縦軸は試料の光照射側での起電圧の大きさを表す。

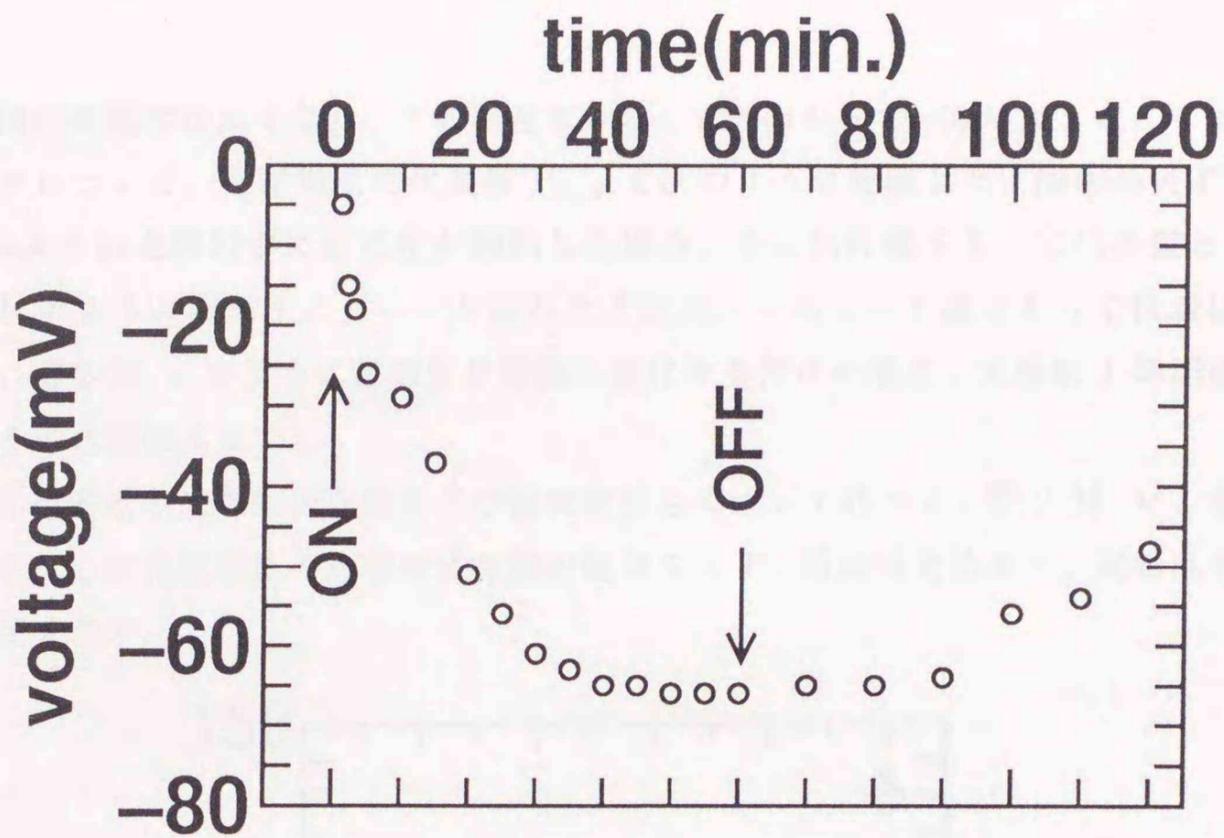


図 2-19. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラスにおける光起電圧。図中、矢印で示した ON, OFF は光照射を開始または終了した時点を表す。

図より起電圧の符号は負であり、時間とともに起電圧の絶対値が増加していることがわかる。また、光照射をやめた後も起電圧は残っており、時間とともにその絶対値が減少していることがわかる。このような光起電圧の振る舞いは、すべての実験で再現した。

ここで、光起電圧の大きさの評価法について述べる。光起電圧の実験を進めていく（光強度依存性や温度依存性：後述）うちに、光起電圧の時間依存性は、図 2-20. に示すような 3 つのパターンに分けることができた。

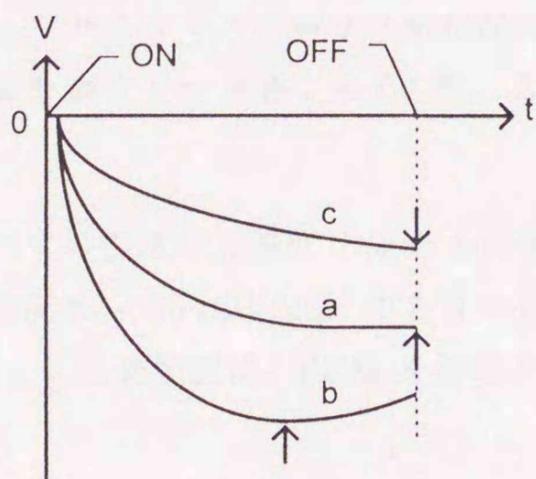


図 2-20. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラスにおける光起電圧の時間依存性（模式図）。図中で矢印は、各パターンにおける起電圧の代表値を表す。

これらの間の再現性は良くなく、その原因は今のところわかっていないが、ここでは3つのパターンについて、光起電圧の代表値 V_{max} を次のように定義した（図中の矢印）。図 2-20. a のように光照射中に起電圧が飽和した場合、その飽和値をもって代表値とした。図 2-20. b のように起電圧にピークが現れたときは、そのピーク値をもって代表値とした。また、図 2-20. c のように起電圧が単調に変化するだけの場合、光照射 1 時間後での起電圧をその代表値とした。

次に、光起電圧の光強度依存性および温度依存性について述べる。図 2-21. に、温度をパラメータとした光起電圧の光強度依存性の結果を示す。横軸は光強度で、縦軸は光起電圧の絶対値を表す。

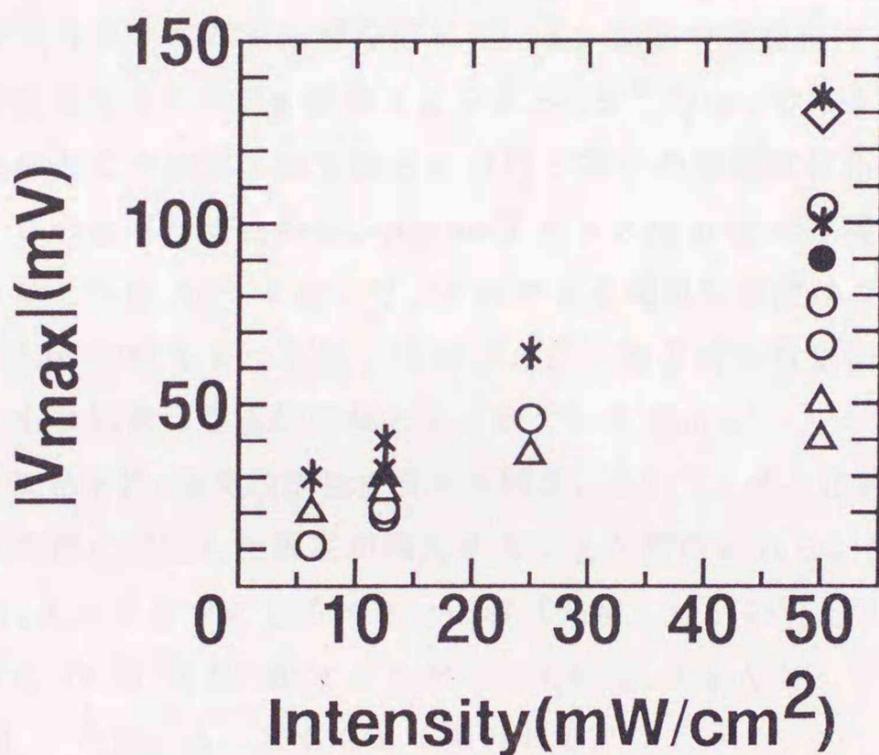


図 2-21. : $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ バルクガラスにおける光起電圧の光強度依存性。図中で各印は、それぞれ以下の試料温度を表す：○: 室温、●: 60 度、△: 100 度、◇: 125 度、*: 150 度。

図より、光起電圧はすべての温度で光強度 I とともに単調に増加し I に比例しているように見える。なお、光強度が $\sim 50 \text{ mW/cm}^2$ のときの光起電圧の温度依存性を、図 2-15. に Δ 印であわせて示す。この光強度は、PCM を発現させるのに主に用いた値（2.3.1 および 2.3.2）である。

図 2-19., 2-21 の結果から $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ ガラスのキャリアの符号は正 [57]、つまり、キャリアは正孔であることが推測できる。

2.4 光誘起化学修飾における Ag 移動のメカニズム

2.4.1 Ag-As-S ガラスの光学的・電気的特性

Ag-As-S ガラスにおいて光照射下で発現する光誘起化学修飾 (PCM) のメカニズムを考える前に、Ag-As-S ガラスの基礎的な物性について述べる。

まず、光学的な物性について述べる。Ag を 10 - 30 at.% 含む Ag-As-S ガラス (図 2-1. 参照) は、バンドギャップエネルギー (Tauc ギャップ [2]) E_g が約 2 eV [17] である。この観点から、Ag-As-S ガラスは半導体であるといえることができる。

次に、電気的な物性について述べる。Ag を 10 - 30 at.% 含む Ag-As-S ガラスは、以下の 2 つのキャリアが電気伝導を担っている。ひとつは正孔 (2.3.3) で、これのみによる電気伝導度はガラスの Ag 濃度によらず $\sim 10^{-8}$ S/cm である [17]。また、電子による伝導は現在のところ検出されておらず [17]、電子の移動度は正孔よりも充分小さいと考えられる。このような観点から、Ag-As-S ガラスは p 型の半導体であるといえることができる。もうひとつは Ag^+ イオンで、これによる電気伝導度はガラスの Ag 濃度により 10^{-7} - 10^{-4} S/cm の値をもつ [15]。このように、電子的な電気伝導とイオンによる電気伝導をあわせもつ物質は混合伝導体とよばれている [58]。

以上のような光学的・電気的物性を有する物質において、光と正孔 (および電子) と Ag^+ イオンの相互作用に起因した現象が発現することが期待される。なお、Cu-As-Se 系ガラスにおいては、Cu イオンによるイオン伝導は発現しない [13]。以下に述べる、Ag-As-S ガラスにおける PCM 発現に関するモデルによれば、Cu-As-Se ガラスで PCM が発現しない (2.3.2) ことは、もっともらしく思われる。

2.4.2 光 - 正孔 (電子) - イオン相互作用

2.3 で述べた Ag-As-S ガラスでの、PCM における Ag 移動のメカニズムについて考察する。試料として、主に薄膜試料を想定する。はじめに定性的なモデルについて記述し、後に定量的な記述を試みる。

定性的なモデル

まず、Ag 移動のメカニズムを考える際、光照射による試料の温度上昇の効果は、以下の理由により無視して良い。試料の温度が上昇すると Ag-As-S ガラス中の Ag の拡散定数は増加する [54]。したがって、PCM における実験のように試料を局所的に光照射した場合、Ag はその領域から拡散し Ag 濃度は減少するはずである。しかし実際には、光照射領域で Ag 濃度が増加している (図 2-6., 2-11.)。ちなみに、光照射中の温度上昇は

10°C 以下であった。

次に、2.4.1 で触れたような光 - 正孔 (電子) - イオン相互作用を仮定して Ag 移動のメカニズムについての議論を進める。図 2-22. に、PCM における Ag 移動のメカニズムに関する定性的なモデルの模式図を示す。図は薄膜試料の断面図を表し、● は電子、○ は正孔、⊕ は Ag^+ イオンを表す。図には、As と S は描かれていない。また、 Ag^+ イオンと電気的中性を満たすために S は S^- イオンとなっていると仮定する [51]。

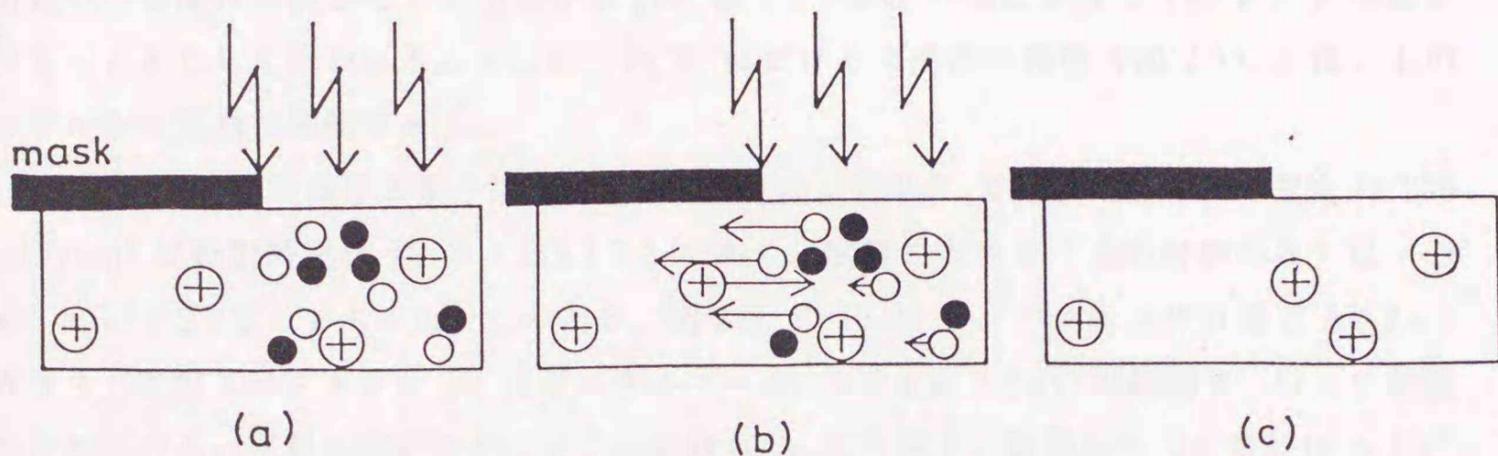


図 2-22. : Ag-As-S ガラスでの PCM における Ag 移動のメカニズムに関する定性的なモデル (薄膜試料)。図は試料の断面図を表し、● は電子、○ は正孔、⊕ は Ag^+ イオンを表す。

PCM における Ag 移動のメカニズムをひとことと言うと、「光励起された正孔が拡散することによって試料内部に電圧が発生し、この電圧により Ag^+ イオンが移動する」となる。以下、順を追って説明する。本実験では、光源として主に超高圧水銀灯 (2.2.2) を用いた。また、2.4.1 で述べたように、Ag-As-S ガラスはバンドギャップエネルギー E_g が約 2 eV である。したがって、試料 (Ag-As-S ガラス) に光照射すると、試料内部に電子・正孔対が励起されると考えられる (図 2-22.(a))。このとき、用いた試料の膜厚は $\sim 0.6 \mu\text{m}$ (2.2.1) であり、一方、バンドギャップエネルギー以上の光子エネルギーに対する光の侵入長 α^{-1} (cm) は、 $0.1 - 1 \mu\text{m}$ である (図 2-8.) ので、電子・正孔対は試料の膜厚方向に、ほぼ一様に励起されていると考えられる。ここで、図のように試料が一部マスクされている、言い換えれば光照射が局所的に行われている場合、光照射領域とマスク領域の境界では、光励起キャリアの濃度勾配が生じる。Ag-As-S ガラスは移動度に関して p 型 (2.4.1) であるので、正孔のみがこの濃度勾配によって光照射領域からマスク領域へと拡散する (図 2-22.(b)) と考えられる。すると、試料内部に左から右に向かう電場が発生し、この電場によって Ag^+ イオンがマスク領域から光照射領域に移動する (図

2-22.(b)) と考え得る。以上の結果、試料の照射領域では Ag 濃度が増加し、マスク領域では Ag 濃度が減少する (図 2-22.(c)) と考えられる。

2.3.1 の実験結果のいくつかは、上のモデルで説明できる。まず、光励起されたキャリアが PCM の発現に関与しているという仮定は、PCM のスペクトル依存性の結果 (図 2-8.) からもっともらしい。また、照射によって試料内部に電場が発生することは、2.3.3 から明らか (薄膜試料では実験を行っていない) である。また、 Ag^+ イオンの移動による電気伝導度は温度とともに増加する [15] ので、PCM の温度依存性 (図 2-9.) の結果はもっともらしく思われる。さらに、PCM における可逆性の発現 (図 2-11.) は、上のモデルから容易に理解できる。

ここで、PCM における量子効率について触れる。図 2-8. で実験条件は、光強度は 200 mW/cm^2 で照射時間は 15 分 (2.3.1.3) であり、試料の大きさ (照射側のみ) は $\sim 3 \times 3 \text{ mm}^2$ (2.2.2) であった。このとき、図 2-8. の PCM のスペクトル依存性と Ag-As-S ガラスの吸収スペクトルから、光子エネルギー $\hbar\omega = 2.4 \sim 2.7 \text{ eV}$ の範囲で、以下の数値が求められる。試料に吸収された光子の総数は $\sim 10^{19}$ 個で、移動した Ag の数は $\sim 10^{16}$ 個 [45, 59, 60] である。以上より、PCM における量子効率 (吸収された光子数に対する移動した Ag の数という意味での) は、 $\sim 10^{-3}$ である。

バルク試料での PCM における Ag 移動のメカニズムについて触れておく。図 2-6. と図 2-13. からわかるように、バルク試料と薄膜試料では、明らかに Ag 濃度変化の空間分布が異なる。しかしながら、Ag 移動のメカニズムは本質的に上で述べた薄膜試料の場合と同じであると考えている。図 2-23. にバルク試料における PCM の、定性的なモデルを示す。

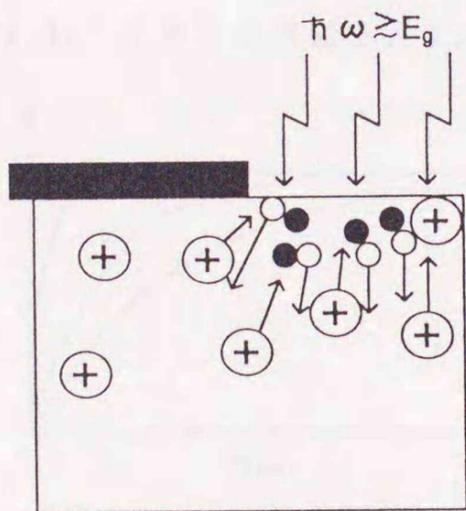


図 2-23. : Ag-As-S ガラスでの PCM における Ag 移動のメカニズムに関する定性的なモデル (バルク試料)。図は試料の断面図を表し、● は電子、○ は正孔、⊕ は Ag^+ イオンを表す。

薄膜試料の場合と決定的に異なるのは、試料の厚さである。バルク試料は厚さ 0.5 - 1 mm のものを用いた。これは、光の侵入長 $\alpha^{-1} (\leq 1 \mu\text{m})$ よりも十分に大きい。このような場合、正孔の拡散は主に試料の光照射表面から試料の内部に向かって起こる [36] と考えられる。したがって、試料内部に発生する電場の向きは、試料の内部から光照射表面（図では下から上）へ向くと考えられる。よって、マスク領域では Ag 濃度はほとんど変化せず、光照射領域で Ag 濃度が増加するのみ（図 2-13.）となる。

定量的な記述

次に、PCM における Ag 移動のメカニズムについて、定量的な記述を試みる。上の定性的なモデルは、現象論的に次のように定式化できる。すなわち、正孔と電子、また Ag^+ イオンについてそれぞれ連続の式をたて、さらに、電場について各キャリア密度を用いてポアソンの方程式をたてる。これら 4 本の微分方程式を連立させて解けば良い [51]。しかしながら、これらの式を解析的に解くことは無理であった。また、計算機を用いた数値計算を試みようとしたものの、いくつかのパラメータ（例えば、光励起キャリアの再結合時間や正孔の拡散定数など）すなわち、Ag-As-S ガラスの基礎的な物性定数のいくつかが未知である [51] ため、これも断念した。その代わりに、以下のような近似的な記述を試みた。

まず、PCM に関わると思われる基本的な現象の時定数について考える。ここで基本的な現象として、電子・正孔対の励起、正孔の拡散および内部電場の形成、 Ag^+ イオンの移動、が考えられる。図 2-24. に、その時間依存性の模式図 [20] を示す。横軸は時間で、縦軸は個々の現象の立ち上がりを表す。図で 1 は電子・正孔対の励起、2 は正孔の拡散および内部電場の形成、3 は Ag^+ イオンの移動を表す。

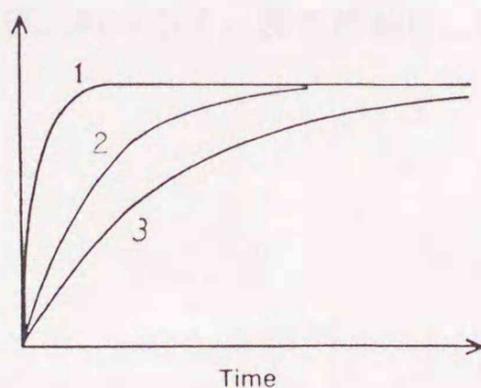


図 2-24. : PCM に関わる基本的な現象の時間依存性。

ここで、これら 3 つの時定数をそれぞれ t_1, t_2, t_3 とすると $t_1 \leq t_2 \ll t_3$ となる [20] と仮定する。すると、光励起された正孔が拡散し、試料内部に電場が発生した充分後で、 Ag^+

イオンが動くという描像が成り立つ。したがって、PCM における Ag の移動を扱うには、最初に光照射によって発生する試料内部の電場（Ag⁺ イオンからの寄与は考えない）を定常状態のもとで計算し、続いてその電場による Ag⁺ イオンの移動を計算すればよい。

次に、計算を行うにあたって、具体的な状況を以下のように想定する。試料は薄膜を考える。また、計算は簡単のために 1 次元で行う。このことは、以下の理由により妥当である。ひとつには、試料の膜厚が光の侵入長と同程度であり、電子・正孔対は膜厚方向に一樣に励起されると考えられるからである。もうひとつには、試料の光照射は光照射領域において一樣（図 2-25.(a)）に行われているため、正孔の拡散の方向として光照射領域からマスク領域のみを考えればよいからである。試料は無限に長いとし、 $X \geq 0$ に光照射している（図 2-25.(a)）と考える。このような状況下で光照射によって発生する定常的な試料内部の電場（または電圧）の空間分布を、以下で計算する。

はじめに、光照射による試料内部の定常的な正孔および電子の空間分布を計算する。計算にあたっては、図 2-21. の結果より一分子再結合を仮定した [57]。詳しい計算過程は文献 [57] に譲るが、光励起された正孔の空間分布 $\Delta p(X)$ は、最終的に次のように表される。 $X \geq 0$ （光照射領域）では、

$$\Delta p(X) = \frac{\alpha \eta I_0 \tau (2 - e^{-X/l_p})}{4p_0}, \quad (2.1)$$

$X < 0$ （マスク領域）では、

$$\Delta p(X) = \frac{\alpha \eta I_0 \tau e^{X/l_p}}{4p_0}, \quad (2.2)$$

となる。ここで、 α , η , I_0 , τ , l_p および p_0 はそれぞれ吸収係数、（内部）量子効率、光強度、再結合時間、スクリーニング距離および熱平衡状態における正孔の数密度である。この様子を、図 2-25.(b) に模式的に示す。図で横軸は、試料の位置を表す。

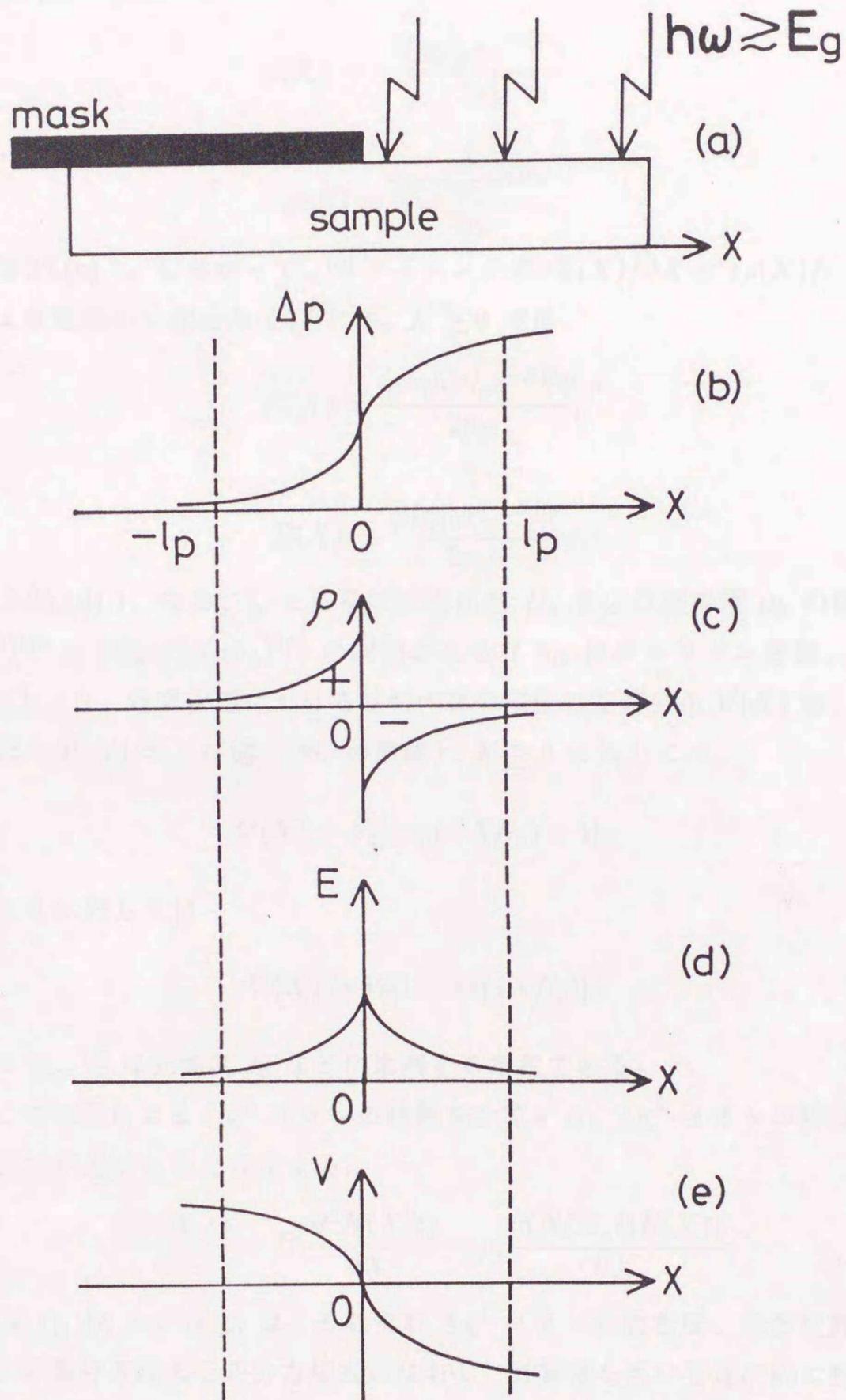


図 2-25. : p 型半導体における光照射下における (a) 試料の断面図、(b) 光励起された正孔 p 、(c) 空間電荷 ρ 、(d) 電場 E および (e) 電圧 V の空間分布の模式図。

これより、空間電荷 $\rho(X) = q(\Delta p(X) - \Delta n(X))$ (q , $\Delta n(X)$ は、電荷素量および光励起された電子 [57] の空間分布) は、 $X \geq 0$ では、

$$\rho(X) = -\frac{q\alpha\eta I_0 \tau e^{-X/l_p}}{2p_0}, \quad (2.3)$$

$X < 0$ では、

$$\rho(X) = \frac{q\alpha\eta I_0 \tau e^{X/l_p}}{2p_0}, \quad (2.4)$$

となる (図 2-25.(c))。したがって、ポアソンの式 $\partial E(X)/\partial X = e\rho(X)/\epsilon$ (ϵ は、試料の誘電率) より電場の空間分布 $E(X)$ は、 $X \geq 0$ では、

$$E(X) = \frac{q\alpha\eta I_0 \tau l_p e^{-X/l_p}}{2p_0\epsilon}, \quad (2.5)$$

$X < 0$ では、

$$E(X) = \frac{q\alpha\eta I_0 \tau l_p e^{X/l_p}}{2p_0\epsilon}, \quad (2.6)$$

となる (図 2-25.(d))。なお、 l_p と正孔の拡散係数 D_h および移動度 μ_h の間には、 $l_p = (\epsilon k_B T / 2p_0 q^2)^{1/2} = (D_h \epsilon / 2p_0 q \mu_h)^{1/2}$ の関係がある (k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度) [57]。以上より、定常状態における試料内部の電圧の空間分布 $V(X)$ は、次のように表される (図 2-25.(e) および図 2-26. の破線): $X \geq 0$ に対しては、

$$V(X) = V_0[\exp(-X/l_p) - 1], \quad (2.7)$$

となり、 $X < 0$ に対しては

$$V(X) = V_0[1 - \exp(X/l_p)], \quad (2.8)$$

となる。ここで、 V_0 は光強度 I_0 などに比例する定数である。

続いて、この電圧による Ag^+ イオンの移動を計算する。 Ag^+ イオンの移動は、次のような連続の式で記述できると仮定する。

$$\frac{\partial N(X,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 N(X,t)}{\partial X^2} - \mu_i \frac{\partial(N(X,t)E(X))}{\partial X}, \quad (2.9)$$

ここで、 $N(X,t)$, D_i および μ_i は、それぞれ Ag^+ イオンの数密度、拡散定数および移動度である。この微分方程式を差分方程式になおし、計算機を用いて逐次的に数値計算をして解いた (参考までにプログラムを、付録に掲げる)。初期条件として、 $N(X,0) = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ を用い、各定数については Ag-As-S ガラスの室温における以下の値を用いた: $D_i = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (文献 [54]), $\mu_i = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。さらに、 $E(X)$ を定めるにあたって、2.3.3.の結果を考慮して (2.7), (2.8) 式の V_0 の値を 0.5 V とした。

計算結果を、図 2-26. に示す。横軸は試料の位置で、 $X \geq 0$ に光照射したものと考えている。縦軸左側が Ag 濃度変化で、縦軸右側が試料内部の電圧を表す。

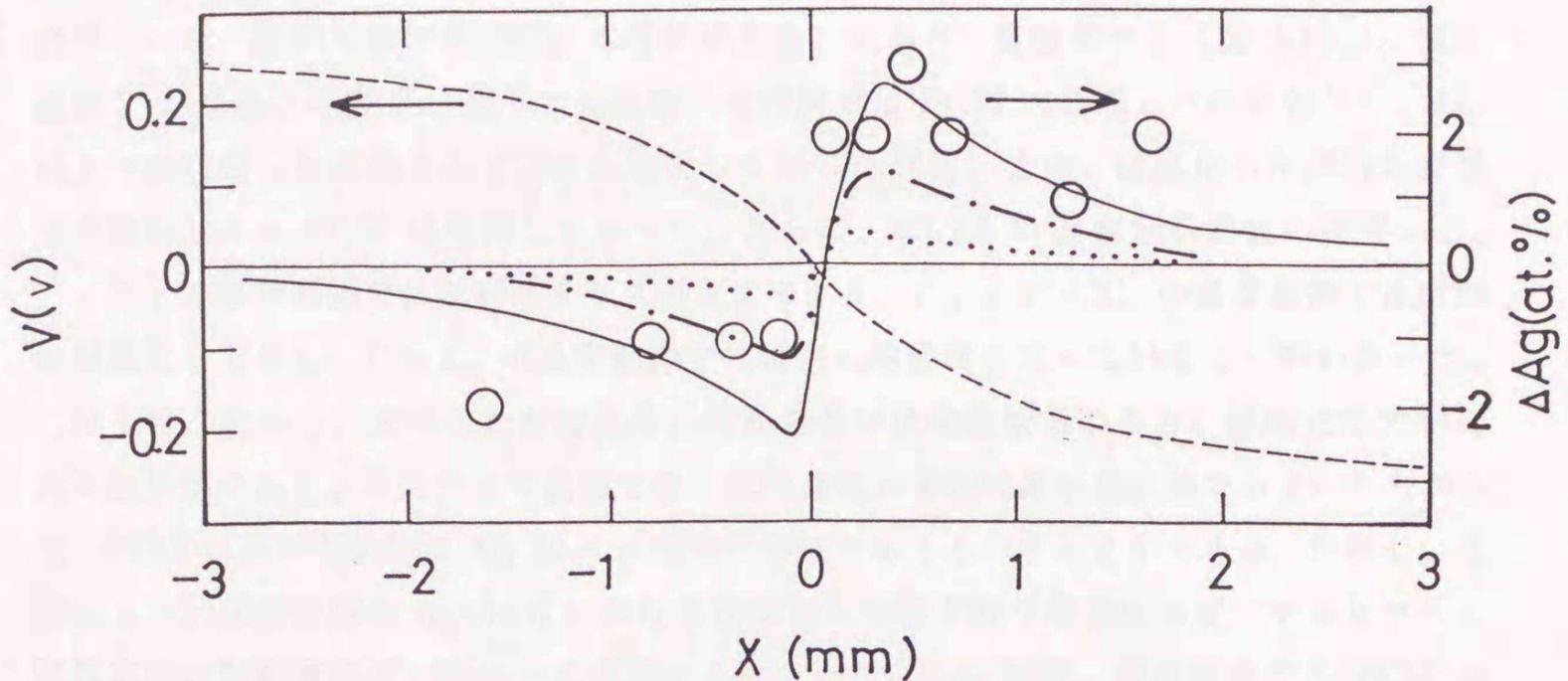


図 2-26. : 光照射によって発生した試料内部の電圧の空間分布 (破線) と、その電圧によって移動した Ag の空間分布 (点線は 10 分後、一点鎖線は 30 分後、実線は 1 時間後)。図 2-6. における光照射 1 時間後の実験結果も、○ であわせて示す。

図より、光照射領域では Ag 濃度が増加し、マスク領域では Ag 濃度が減少していることがわかる。さらに、光照射領域とマスク領域の境界近傍における Ag の濃度差は、光照射 1 時間後で 5-6% であることがわかる。この計算結果は、PCM の実験結果 (図 2-6. および図 2-26. の Δ 印) を定量的にはほぼ再現しているといえることができる。なお、図 2-26. における Ag 濃度変化の空間分布 (実験結果および計算結果) は、直感的に次のように理解することができる。すなわち、図 2-25.(c) で示した光励起キャリアによる空間電荷分布を、 Ag^+ イオンが埋める形となっていると考えることができる。以上の近似的な計算結果から、PCM における Ag の移動が、光照射によって試料内部に発生した電場で誘起されている、つまり、光 - 正孔 (電子) - イオン相互作用によって発現している、というモデルで説明できたことになる。また、2.3.1 で述べた PCM のいくつかの特性も、この近似的な計算で定性的に再現することもわかった。たとえばスペクトル依存性 (2.3.1.3) に関しては、光子エネルギー $\hbar\omega$ に対し、Ag 濃度変化 ΔAg は単調に増加した。さらに温度依存性 (2.3.1.5) に関しては、光照射時の試料の温度 T に対し、Ag 濃度変化 ΔAg は単調に増加した。

2.4.3 熱力学的考察

まず、PCM という現象の熱力学的な特異性について述べる。ここで、2.3.2.2 の実験結果（バルク試料における PCM の温度依存性）をもう一度整理する（図 2-15.）。試料温度 T が結晶化温度 T_{c1} 以下で照射した試料では PCM が発現したのに対して、 T_{c1} 以上で照射した試料では PCM は発現しなかった [61]。また、結晶化した試料を室温で照射しても PCM は発現しなかった。さらに、2.3.2.3 の x 線回折測定の結果から、 $T < T_{c1}$ の温度範囲では試料はガラスのままであり、 $T_{c1} < T < T_m$ の温度範囲では試料が結晶化しており、 $T > T_m$ の温度範囲では試料は融液状になっていることがわかった。

以上のことから、次のことが言える。結晶あるいは融液状態のとき、試料は熱力学的に平衡状態にある。一方ガラス状態では、試料は熱力学的に非平衡状態である。したがって、PCM は非平衡状態の Ag-As-S に固有の現象であるということが出来る。ただし、結晶あるいは融液状態の Ag-As-S における基礎的な物理定数（電気伝導度、キャリアの拡散定数や移動度など）はほとんど調べられていないので [56]、現在のところ PCM の温度依存性（図 2-15.）を、試料の光電的な性質の温度依存性から 2.4.2 のように説明するのは難しいのが現状である。

次に、バルク試料における PCM の組成依存性の結果（2.3.2.1）について考える。PCM における Ag の移動のメカニズムは、2.4.2 のような光電的なモデルで説明できた。しかしながら、組成依存性の結果はそれだけでは説明できない。何故ならば用いた試料（図 2-1. 参照）において、正孔伝導度 [17] は組成に依らずほぼ一定 [17] であり、バンドギャップエネルギー E_g は Ag 濃度の増加とともにわずかに減少 [17, 62] し、一方、 Ag^+ イオンによる伝導度は Ag 濃度とともに指数関数的に増加 [15] するからである。つまり、Ag-As-S ガラスの基礎的な物性の組成依存性だけでは、Ag 濃度が 25 at.% の試料で PCM の大きさ ΔAg が最大値を持つという結果（図 2-14.）は、定性的に説明できないのである。

ここで、Owen らによって提案された Ag-As-S ガラスにおける自由エネルギー仮説 [36, 39, 64] を用いる。本来、自由エネルギーという熱力学的量は、ガラスのような熱的に平衡ではない物質では定義できないのであるが、近似的に、実験室における時間スケールでは平衡であると考えられることができる [63] と仮定する。Owen らによる自由エネルギー仮説とは、以下のようなもの [36, 39, 64] である。Ag-As-S 系ガラスでは、その組成がガラス化領域のほぼ中央（図 2-1.）にある $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ で、自由エネルギーが最小である。つまり、ガラスとなり得る組成で最も安定なものは、 $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ である。

PCM の組成依存性は、上で述べた自由エネルギー仮説を用いると、定性的に次のように説明できる。PCM は、照射によって試料の局所的な Ag 濃度が変化する現象である。

したがって Ag 濃度の変化に伴い、試料の自由エネルギーも変化すると思われる。よって、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の組成のガラスで自由エネルギーが最小であるなら、この組成での Ag 濃度変化が最大となり得ることが想像される。なお、このことから PCM は本質的に試料の自由エネルギーを増加させる現象であることが推測され、Ag の移動には可逆性がある (2.3.1.6) ことが定性的に理解できる。

以上のことを、もう少し定量的に扱う。Ag 濃度の変化を $(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ 擬二元系 (図 2-1. 参照) で考えることにする。系の自由エネルギー F を、Ag 濃度 $x \equiv 2y/(5-2y)$ の関数として次のように表す。

$$F(x) = U + k_B T_g [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (2.10)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数である。図 2-27. に、自由エネルギー $F(x)$ の形を模式的に示す。ここで、系のエントロピーとして $(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ 擬二元系の混合エントロピーを仮定した。このとき、 $x = 0.5$ でガラスの組成は $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ であり、自由エネルギー F は最小となる。また、内部エネルギー U は Ag 濃度に依らない定数と仮定した (この仮定の妥当性は現時点では評価できないが、ここでは仮定することにする)。温度 T として系のガラス転移温度 T_g を用いた。これは、試料の状態がガラス転移温度で凍結されていることを想定している。なおガラス転移温度は、Ag 濃度に依らずほぼ一定 (~ 420 K) である [45] ことがわかっている。

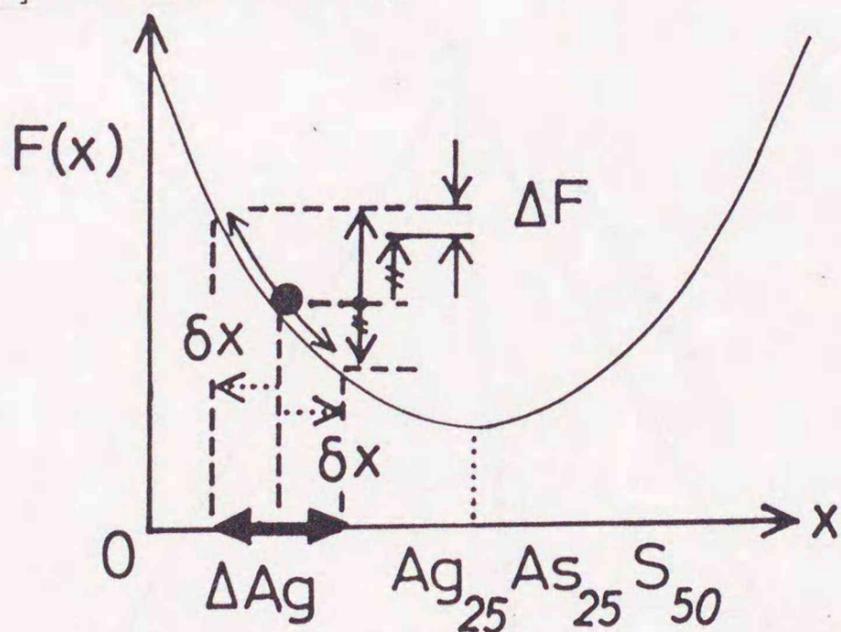


図 2-27.: $(\text{Ag}_2\text{S})_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-y}$ 擬二元系における自由エネルギー F の Ag 濃度 $x \equiv 2y/(5-2y)$ 依存性 (模式図)。PCM による Ag 濃度変化 δx に伴う自由エネルギー変化 $\Delta F(x)$ もあわせて示す。

ここで、PCM による Ag 濃度変化を δx とすると、系の自由エネルギー変化 $\Delta F(x)$ は

$$\Delta F(x) = [F(x + \delta x) - F(x)] + [F(x - \delta x) - F(x)]. \quad (2.11)$$

と、表すことができる (図 2-27. 参照)。[] 内の第 1 項は、光照射領域での Ag 濃度の増加による自由エネルギーの変化を表し、第 2 項はマスク領域での Ag 濃度の減少による自由エネルギーの変化を表す。いま、すべての組成において $\Delta F(x)$ が一定であると仮定する。これは、PCM における Ag の移動に関する駆動力が、一定であることを意味する。このときの Ag 濃度変化 δx を、計算機を用いて計算した。

結果を図 2-14. の実線で示す。計算値は、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ における PCM の大きさ ΔA_g の最大値で規格化した。図からわかるように、計算で求めた PCM の組成依存性は、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の組成で ΔA_g が最大となる。さらに、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の周りの組成における ΔA_g の減少の程度が、実験結果 (同図) をほぼ再現している。したがって、PCM の組成依存性は Ag-As-S ガラスにおける自由エネルギー仮説 [36, 39, 64] を用いて説明し得ることがわかった。

Ag-As-Se 系ガラスにおける PCM の組成依存性 [65, 66] についても、上と同様な説明ができる。実験方法 (試料作製、光照射、組成分析など) は、Ag-As-S 系ガラスの場合とすべて同じである。図 2-28. に Ag-As-Se ガラスのガラス化領域 [13, 67] と用いた試料の組成を示す。

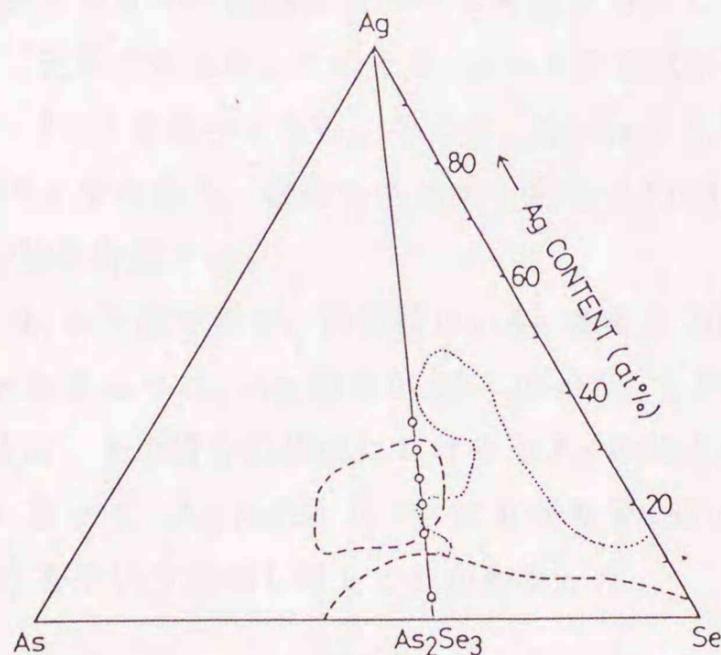


図 2-28. : Ag-As-Se 系のガラス化領域。破線は文献 [13]、点線は文献 [67] による。用いた試料の組成を \bigcirc で表す。

PCM の結果を、図 2-29. に示す。横軸は試料の元の Ag 濃度で、縦軸は Ag 濃度の変化量を表す。図からわかるように、PCM の大きさ ΔAg は、Ag 濃度が 20 at.% の試料で最大になっている。

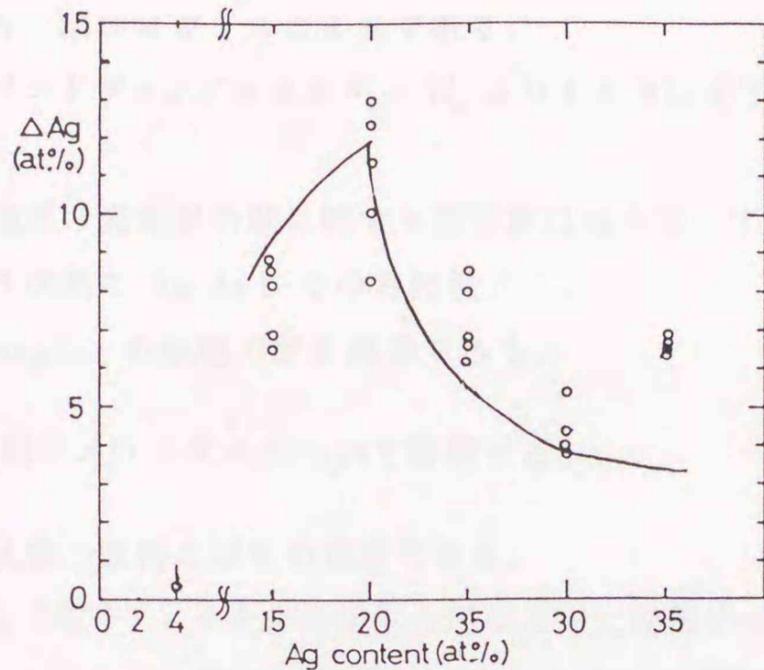


図 2-29. : Ag-As-Se 系のガラスにおける、PCM の組成依存性。実験結果を \circ で表し、自由エネルギー仮説 [36, 39, 64] に基づく計算値を実線で表す。

この結果も、自由エネルギー仮説に基づいて考察する。この場合、Ag 濃度の変化を $Ag_x(As_2Se_3)_{1-x}$ 擬二元系で考える。このとき、 $x = 0.5$ で試料の Ag 濃度は 17 at.% であり、自由エネルギー $F(x)$ は最小となる。ここで、Ag-As-S 系で行ったときと同じ計算を Ag-As-Se 系でも行う。すなわち、自由エネルギー変化 $\Delta F(x)$ を一定と仮定し、Ag 濃度変化 δx の組成依存性を計算する。

計算結果を図 2-29. の実線で示す。計算値は、Ag 濃度が 20 at.% における実験値で規格化した。図からわかるように、Ag 濃度が 15 - 20 at.% で PCM の大きさ ΔAg が最大になっている。さらに、その周りの組成における ΔAg の減少の様子は、実験結果をほぼ再現している。したがって、Ag-As-Se ガラスにおける PCM の組成依存性も自由エネルギー仮説 [36, 39, 64] を用いて説明し得ることがわかった。

2.5 まとめ

本章では、Ag-As-S ガラスの光照射効果について実験的に調べた。まず実験結果を整理する。

- ・ Ag-As-S ガラスにおいて、光誘起化学修飾 (PCM) と名付けた新しい現象を発見した。
- ・ PCM は、試料の光照射領域に Ag が移動してくるという現象である。
- ・ Ag は可逆的に移動できる。つまり、Ag は必ず試料の光照射領域に集まる。
- ・ Ag が移動しても、試料はガラスのままである。
- ・ PCM は試料のバンドギャップエネルギー E_g よりも大きい光子エネルギー $h\omega$ を有する光で発現する。
- ・ PCM では、光強度と光照射時間に関する相反則は成り立っていない。
- ・ PCM は、ガラス状態の Ag-As-S でのみ発現する。
- ・ PCM は、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の組成で最も顕著である。

次に、PCM 発現のメカニズムについて整理する。

- ・ PCM は非平衡状態の試料に固有の現象である。
- ・ PCM は光 - 正孔 (電子) - イオンの相互作用によって発現する。つまり、光励起された正孔が拡散することによって生じた電場が、 Ag^+ イオンの移動を誘起する。
- ・ PCM の組成依存性は、自由エネルギー仮説を用いることによって説明できる。

第 3 章

電子線誘起化学修飾

3.1 はじめに

この章では電子線誘起化学修飾について記述する。まず、本研究の背景を述べる。1.3 で触れたように、Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける電子線照射効果は、既に数件 [33, 34] 報告されている。文献 [33, 34] によれば、電子線照射領域では試料の Ag 濃度が変化する（この事実を、電子線誘起化学修飾と呼ぶことにする [49]）。しかしながら、この現象が発現するメカニズムについては推測の域を出ていない。したがって、電子線誘起化学修飾発現のメカニズムを調べるために、今回あらためて Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける電子線照射効果について実験を行った [49, 50]。結論を述べると、電子線誘起化学修飾とは電子線照射によって Ag の移動が誘起されて発現する現象であることが、本研究で初めて明らかになった。

次に、本章の構成を述べる。まず、3.2 で実験方法について述べる。3.3 では、最初に薄膜試料についての実験結果を示し（3.3.1）、次にバルク試料についての実験結果を示す（3.3.2）。3.4 では、以上の内容を受けて電子線誘起化学修飾における Ag 移動のメカニズムについてのモデルを詳述する。最後に、3.5 でまとめを行う。なお今後随時、電子線誘起化学修飾のことをその英語名 Electron-induced Chemical Modification の頭文字をとって、ECM と記述する [49]。

3.2 実験方法

3.2.1 試料作製

試料として、Ag-As-S, Ag-As-Se, Ag-Ge-S の 3 つの系を用いた。これらの使い分けは、以下の通りである。まず、ECM における Ag 移動のメカニズムを調べるにあたっては、PCM と同様 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜を用いた。また、ECM における組成依存性および電子線

電流密度依存性を調べるにあたって、Ag-As-S系バルクガラス（図2-1. 参照）を用いた。一方、ECMにおける加速電圧依存性を調べるために、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{30}\text{Se}_{45}$ [13]、 $\text{Ag}_{25}\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}$ [68] の3つのバルクガラスを用いた。なお、これら3つのバルク試料は、Ag濃度が25 at.%という点で共通している。

上記の試料の作製法は、すべて2.2.1で述べたものと同じである。すなわち、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜は光ドーピング現象 [19, 36] を利用して作製（膜厚は $\sim 0.6 \mu\text{m}$ ）し、すべてのバルク試料は融液凍結法 [13, 17, 36] を用いて作製した。ただし $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜については、基板としてスライドガラスと透明電極（NESA ガラス）を用いた。

3.2.2 電子線照射および組成分析

電子線照射における実験では、薄膜試料の加工について光照射の場合（2.2.2）と比較して、以下の点を変更した。第1に、薄膜試料は大きさが約 $10 \mu\text{m}$ から 1mm のものを選んで、基板に装着（図3-1. および文献 [50]）した。これは、試料の全景と電子線照射領域を、一度に観察できるようにするためである（電子線のスポット径は $\sim 0.2 \mu\text{m}$ ：後述）。なお、試料はカッターナイフなどで一度基板から剥し、所望の大きさのものをあらためて基板上に置いた。第2に、試料を置いたガラス基板は試料の周りをAgペーストで固めた後、このAgペーストをSEMのアースに落とした。また透明電極基板の場合は、その導電膜をアースに落とした。これは、電子線照射の際のチャージアップをなるべく避けるためである。なお、バルク試料はPCMの場合と同じで、まず大きさ $\sim 5 \times 5 \text{mm}^2$ に切り取った後、アルミナ粉末で表面を鏡面に研磨した。ただし、厚さに関しては装置の関係上（後述） $\sim 1 \text{mm}$ のものと $\sim 150 \mu\text{m}$ のものを用意した。

次に、電子線照射方法について述べる。電子線照射は、SEM（Elionix: ESM-3200 および AKASHI: ISI DS-130）および透過型電子顕微鏡（TEM, HITACHI: H-700H）を用いて行った。SEMは、ECMにおけるAg移動のメカニズムおよび組成依存性などを調べるために用い、TEMはECMにおける加速電圧依存性を調べるために用いた。なお、電子線の加速電圧は以下のように設定した。ECMにおけるAg移動のメカニズム、組成依存性および電子線電流密度依存性を調べるときは、10 kVに固定（SEMのみを用いた）し、ECMにおける加速電圧依存性は、10 - 200 kVの範囲（10 - 50 kVはSEM、50 - 200 kVはTEMを用いた）で調べた。また、電子線照射はすべて室温・真空中（ $\sim 10^{-3} \text{Pa}$ ）で行った。電子線の電流密度やスポット径などについては、実験結果（3.3）でその都度述べることにする。

最後に、試料の組成分析について述べる。組成分析はPCMと同様、x線マイクロアナライザ（XMA）を用いて行った。x線分光装置（エネルギー分散型 [46, 47]）は、上記

の SEM (AKASHI のみ) および TEM (XMA は HORIBA: EMAX-2000) に取り付けられている。また、組成分析は以下の条件下で行った。測定はすべて、室温・真空中 ($\sim 10^{-3}$ Pa) で行った。ECM における Ag 移動のメカニズムを調べるときは、電子線照射後に組成分析をし、ECM における組成依存性、電子線電流密度依存性および加速電圧依存性を調べるときは、電子線照射下において実時間で測定した。加速電圧は、電子線照射の際に用いたものと同じ加速電圧を用いた。測定時間は 30 - 75 秒間とした。なお、組成分析の際の標準試料として、Ag-As-S 系試料では $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ および $\text{Ag}_{40}\text{As}_{20}\text{S}_{40}$ バルクガラス、Ag-As-Se 系試料では $\text{Ag}_{15}\text{As}_{34}\text{Se}_{51}$, $\text{Ag}_{25}\text{As}_{30}\text{Se}_{45}$, $\text{Ag}_{35}\text{As}_{26}\text{Se}_{39}$ バルクガラス (図 2-28. 参照)、Ag-Ge-S 系試料では $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_{35}\text{S}_{55}$, $\text{Ag}_{25}\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}$, $\text{Ag}_{33}\text{Ge}_{17}\text{S}_{50}$ バルクガラス [68] を用いた。

3.3 実験結果

3.3.1 薄膜試料における電子線誘起化学修飾

3.3.1.1 顕微鏡観察

薄膜試料での ECM における実験結果を述べる [50]。ここでは、電子線電流を ~ 500 pA、電子線のスポット径を $\sim 0.2 \mu\text{m}$ とした。したがって電流密度にして、 $\sim 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ となる。

まず、電子線照射による試料の見た目の変化について述べる。図 3-1.(a,b) は、大きさが $\sim 90 \times 30 \mu\text{m}$ の、また図 3-1.(c,d) は、大きさが $\sim 150 \times 80 \mu\text{m}$ の、スライドガラス基板上に置かれた光ドープ薄膜試料の光学顕微鏡写真である。図 3-1.(a,c) は電子線照射前の試料で、一様にオレンジ色であることがわかる。このような試料のほぼ中央に、電子線を照射した。電子線照射 30 分後の結果を図 3-1.(b,d) に示す。図からわかるように、電子線照射領域は黒色に変化している。また、大きさが $\sim 90 \times 30 \mu\text{m}$ の試料 (図 3-1.(b)) では、その左端が黄色に変色しており、オレンジ色の領域と黄色の領域は非常にはっきりしていることがわかる。一方、大きさが $\sim 150 \times 80 \mu\text{m}$ の試料 (図 3-1.(c)) では電子線照射領域の周りでのみ試料が黄色くなっている。なお、SEM において試料を傾けて観察したところ、試料の電子線照射領域では、その体積が膨張している [50, 69] ことがわかった。このことに関しては、6.3 で詳しく述べる。

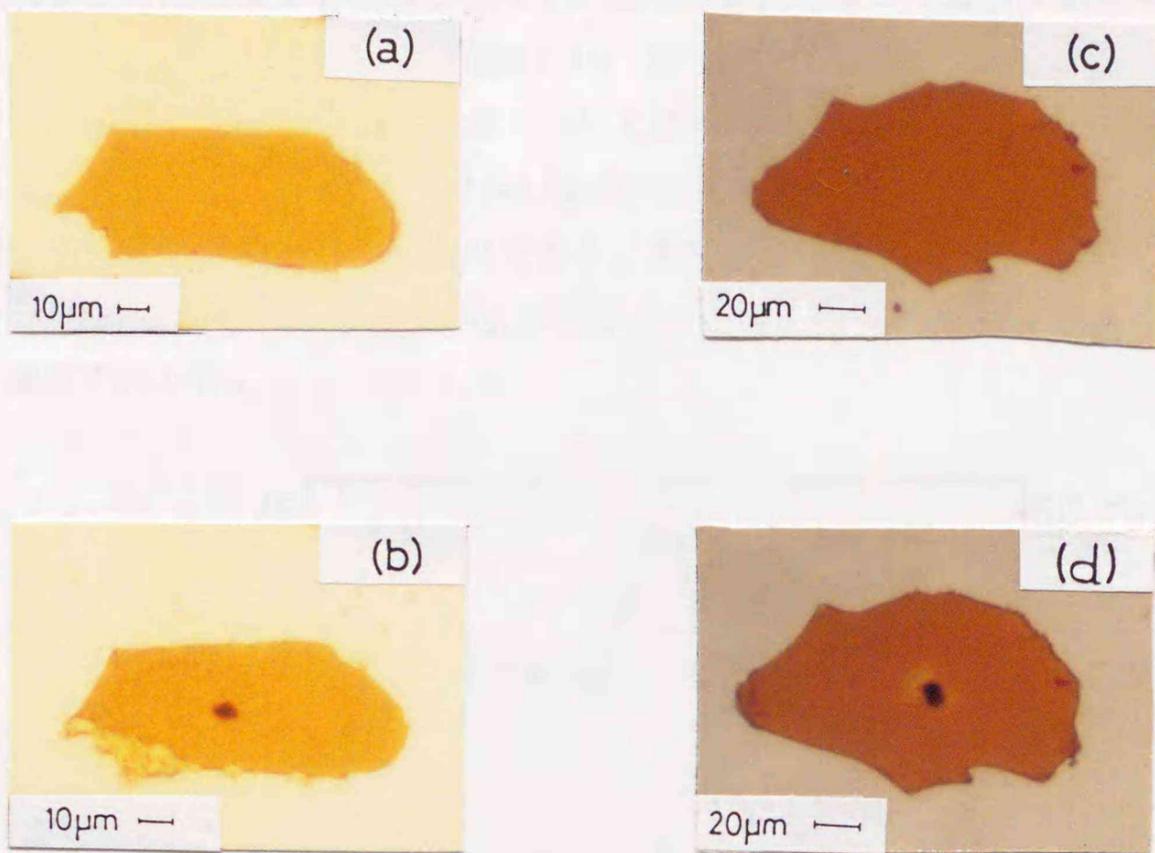


図 3-1. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドーピング薄膜 (スライドガラス基板上) の光学顕微鏡写真。(a,c) は電子線照射前、(b,d) は電子線照射 30 分後のものである。試料の大きさは (a,b) が約 $90 \times 30 \mu\text{m}$ 、(c,d) が約 $150 \times 80 \mu\text{m}$ である。また、試料の膜厚はすべて $\sim 0.6 \mu\text{m}$ である。

図 3-1. に関する時間依存性について述べる。図 3-1.(a,c) から図 3-1.(b,d) への変化は、電子線照射時間とともに進んだ。すなわち、大きさが約 $90 \times 30 \mu\text{m}$ の試料 (図 3-1.(a,b)) では、電子線照射領域における試料の黒色部分が時間とともに拡大し、試料の左端で黄色い領域が時間とともに拡大した。一方、大きさが約 $150 \times 80 \mu\text{m}$ の試料 (図 3-1.(c,d)) では、電子線照射領域における試料の黒色部分と、その周囲の黄色い領域が時間とともに拡大した。また、試料の大きさに関わらず、電子線照射による試料の色の変化は約 30 分で飽和したように見え、それ以上電子線照射を続けても何の変化も観測できなかった。

この現象の再現性について述べる。試料の大きさが $100 \mu\text{m}$ 以下の場合には、常に図 3-

1.(c) のような結果が出た。一方、試料の大きさが $100\ \mu\text{m}$ 以上の場合は、図 3-1.(c) のような結果が出るか、もしくは電子線照射領域が黒色に変化するのみという結果が出た。また、透明電極基板上の試料については、試料の大きさに関わらず、電子線照射領域にわずかな大きさの黒色領域が現れるのみで、試料が黄色くなった領域は認められなかった。またこの場合、試料の見た目の変化は、10 - 15 分で飽和したようにみえた。

次に、XMA による組成分析の結果について述べる。図 3-2. は電子線照射 30 分後の、試料の組成の空間分布を示す。図 3-2.(a) は試料の大きさが約 $100\ \mu\text{m}$ のもので、図 3-2.(b) は試料の大きさが約 $200\ \mu\text{m}$ のものである。図で横軸は試料の位置で、 $X = 0$ に電子線照射をした。また、縦軸の左側 ΔAg は元の Ag 濃度からの増加量を表し、右側には試料の Ag 濃度を示した。

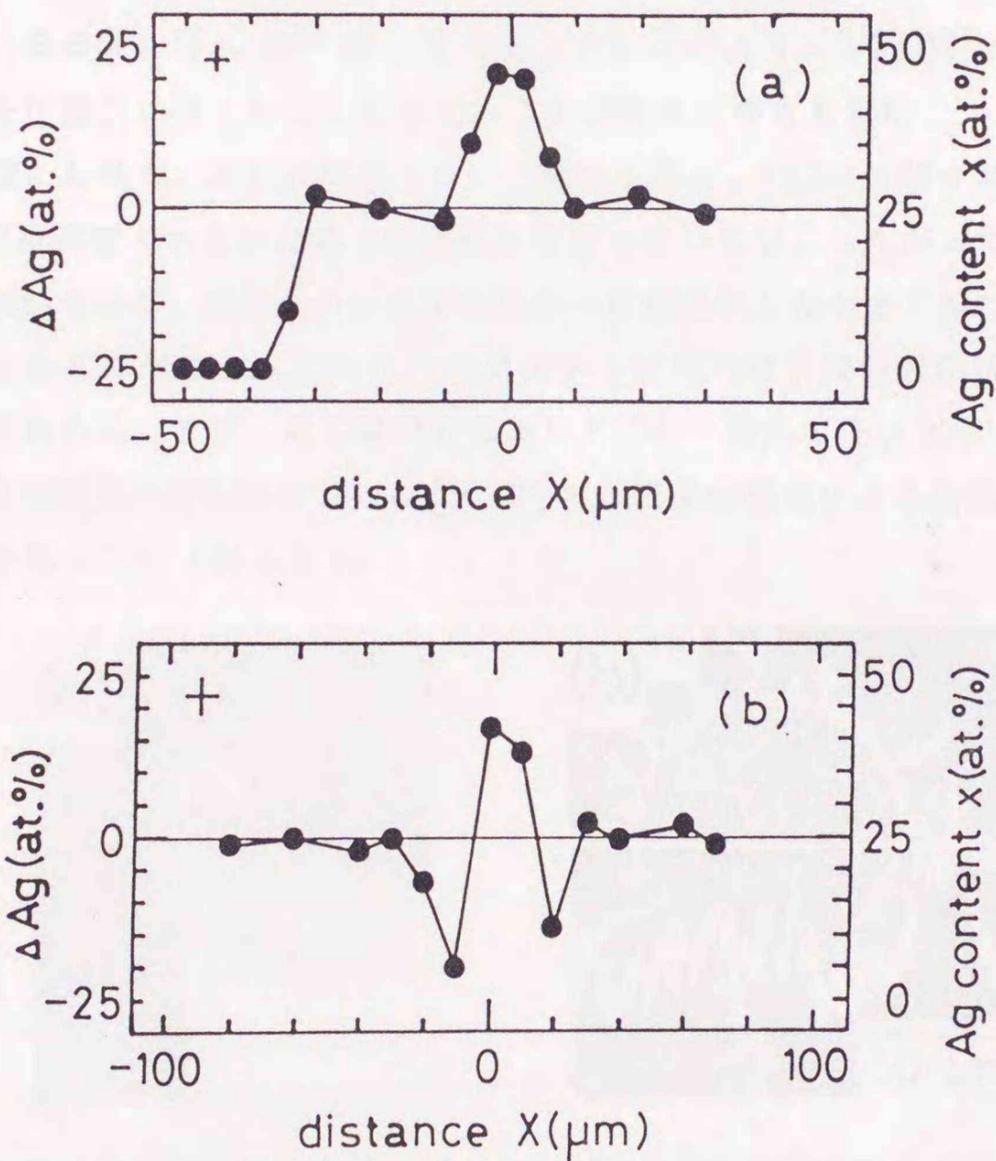


図 3-2. : 電子線照射 30 分後における試料の組成の空間分布。(a) は試料の大きさが約 $100\ \mu\text{m}$ のもので、(b) は試料の大きさが約 $200\ \mu\text{m}$ のものである。

図からわかるように、試料の大きさに関わらず試料の電子線照射領域では、Ag 濃度が増加している。また、試料の大きさが約 $100\ \mu\text{m}$ のもの（図 (a)）では、試料の左端で Ag がなくなっており、その他の領域では何も変化がないことがわかる。一方、試料の大きさが約 $200\ \mu\text{m}$ のもの（図 (b)）では、電子線照射領域近傍でのみ Ag 濃度が減少しており、その外側では Ag 濃度の変化はほとんど認められない。さらに、As と S の濃度比が電子線照射前後で変化しなかった。

以上のことから、次のことが言える。Ag-As-S ガラスに電子線を照射すると、電子線照射領域へその周囲から Ag が移動してくる。その結果、電子線照射領域では Ag 濃度が増加し、その周囲では Ag 濃度が減少する。特に、試料の大きさが $\sim 100\ \mu\text{m}$ 以下のとき、試料の Ag 濃度は電子線照射領域から $\sim 50\ \mu\text{m}$ も離れた部分で減少する。なお、電子線照射 30 分後において、電子線照射領域近傍に集まってきた Ag の数と、その周囲で減少した Ag の数は、ほぼ同じで $\sim 10^{12}$ 個 [70] であった。このように、ECM における試料の Ag 濃度変化を定量的に明らかにしたのは、これが初めてである [50]。

電子線照射領域における、試料の構造について触れておく。ECM に関する実験で用いた試料は、x 線回折測定（あるいは電子線回折）を行っていない。したがって、電子線照射領域あるいは試料全体が、ガラスのままであるか一部結晶化したかどうかについてはわかっていない。しかしながら、以下の 3 つの事実から試料の電子線照射領域は、ガラスのままであると思われる。まず、電子線照射領域を SEM で観察（倍率 2000 倍以上）したところ、ただ体積膨張が認められるのみ [50, 69] で、電子線照射による結晶化 [22] と明らかにその様相を異にした（図 3-3.）。

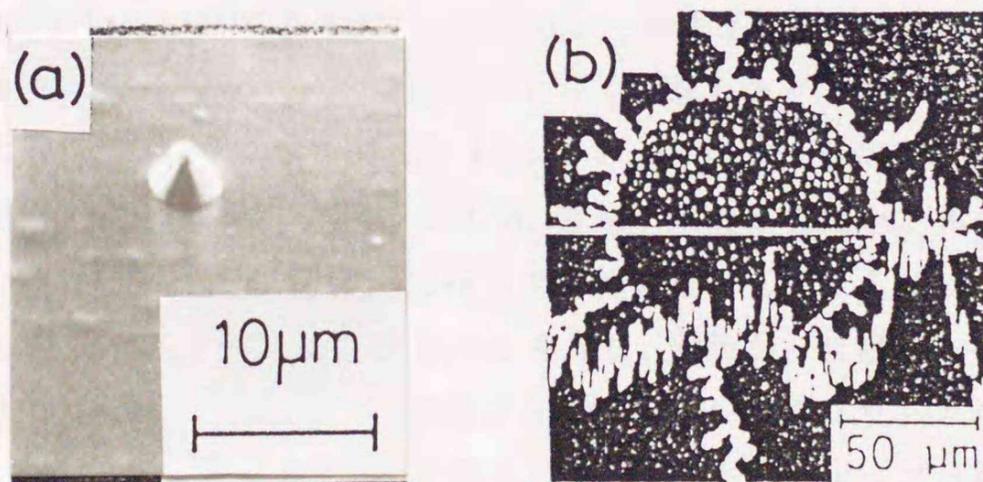


図 3-3. : 試料の電子線照射領域の SEM 写真。(a) は ECM によるもの（文献 [69] より引用）で、(b) は結晶化によるもの（文献 [22]）。(b) では、電子線照射領域で Ag の微粒子が析出し、その周囲で樹脂状の Ag が成長している。

また、本研究で用いた照射条件では、電子線照射領域の Ag 濃度が 100 at.% にならない (図 3-2., 図 3-5.). さらに、電子線照射による試料の体積膨張 [50, 69] において、Ag が金属になったと考えるよりも、Ag 濃度の高いガラスができたと考える方が、定量的一致は良い (6.3)。なお、融液凍結法では Ag 濃度が 50 at.% 以上のガラスは作ることはできていない [13, 44, 45] が、急速冷却で Ag 濃度 56 at.% のガラス [71] が作られている。つまり、ECM では Ag 濃度 ~ 90 at.% のガラス (図 3-5.) が、電子的に作られているのかもしれない。

3.3.1.2 可逆性および安定性

はじめに、ECM の可逆性について述べる。つまり、一度電子線照射領域に集まった Ag が、電子線照射によってまだ動くことができるかどうかを調べた。

まず、もう一度図 3-1., 3-2. を見ていただきたい。図のような試料で、黄色くなった部分、すなわち Ag がなくなった領域に電子線 (条件は 3.3.1.1 と同じ) を 15 分ほど照射した。しかしながら、試料の見え目および Ag 濃度分布は変化せず、Ag の移動は認められなかった。ただし、電子線照射領域はわずかに体積膨張 [72] した。一方、図で試料がオレンジ色の部分、すなわち電子線照射で Ag 濃度が変化しなかった領域に電子線を照射したところ、次の変化が生じた。新しい電子線照射領域で Ag 濃度は増加し、Ag のない領域 (黄色の領域) が広がった。しかし、最初の電子線照射領域については何の変化も認められなかった。以上のことから、一度電子線照射領域に集まった Ag は、二度と動くことができないことがわかった。

次に、ECM の安定性について述べる。ここでは、一度電子線照射領域に集まった Ag (図 3-1., 3-2. 参照) が、以下の 2 通りの処理によって、動くかどうかを調べた。

まず、光照射の効果調べた。図 3-1.(b), 3-2.(a) のようになった試料の全面を、以下の条件の下で光照射をした。光源として 250 W 超高圧水銀灯を用い、光強度を ~ 50 mW/cm² とした。光照射は室温・空気中で行った。結果は以下のようなになった。見た目には、電子線照射領域のふくらみ [50, 69] が小さくなり、黄色かった領域の一部がオレンジ色に戻った。組成上は、Ag がなかった領域で Ag が検出 (~ 25 at.%) された。この現象は、1.2 で述べた光ドーピング現象 [19, 20] に他ならない。なお、光ドーピングは約 30 分で止まってしまい、電子線照射で集まった Ag を完全に元に戻すことはできなかった。

また、アニールの効果も調べた。図 3-1.(b), 3-2.(a) のようになった試料を、Ar ガスを流しながら 150°C (Ag₂₅As₂₅S₅₀ のガラス転移温度 [45]) で 1 時間アニールした。結果は以下のようなになった。見た目には、電子線照射領域のふくらみ [50, 69] が小さくなり、黄色かった領域の一部 (~ 10 μm) がオレンジ色に戻った。組成上は、Ag がなかった領域

で Ag が検出 (~ 25 at.%) された。これは、Ag の熱拡散で説明できる。Ag-As-S ガラスの 150°C における Ag の拡散係数 D は、ガラスの Ag 濃度とともに $10^{-14} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ と増加 [54, 73] する。ここで、Ag の拡散長 l が $l \simeq (Dt)^{1/2}$ で見積もることができる (t はアニール時間) とすれば、 l は $0.1 - 10 \mu\text{m}$ となり、これは実験値 ($\sim 10 \mu\text{m}$) と一致する。

3.3.2 バルク試料における電子線誘起化学修飾

バルク試料の ECM では、薄膜試料の場合と異なり、Ag 濃度の増加 (または減少) した領域に対応する Ag 濃度の減少 (または増加) した領域が見いだせなかった。おそらくバルク試料では、Ag は試料の深い部分から (深い部分へ) 移動している [49] とと思われる。しかしながら、ECM の大きさ ΔAg は、電子線照射領域における Ag 濃度の変化量で評価することにする。

なお、 Ag_3AsS_3 結晶 (proustite)、 $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ 結晶および $\text{Cu}_{30}\text{As}_{28}\text{Se}_{42}$ ガラスについても実験を行った。Ag-As-S 結晶では、電子線照射による試料の Ag 濃度の増加および形状変化は、Ag-As-S ガラスに比べて $\sim 1/5$ 以下にとどまり、Ag-Ge-S 結晶および Cu-As-Se ガラスでは、照射領域における組成変化および形状変化は認められなかった。

3.3.2.1 組成依存性

Ag-As-S バルクガラスでの、ECM における組成依存性 [50] について述べる。用いた試料の組成は、図 2-1. の \bigcirc 印で示した。ここでは、電子線電流を $\sim 500 \text{ pA}$ とし、電子線のスポット径を $\sim 0.2 \mu\text{m}$ とした。ただし電子線は、 $\sim 5 \times 5 \mu\text{m}$ の領域を、走査線数 ~ 100 本で 0.1 秒かけてスキャンしている。したがって平均的な電流密度は、 $\sim 10 \text{ pA}/\mu\text{m}^2$ となる。

図 3-4. に結果を示す。横軸は試料の元の Ag 濃度で、縦軸 ΔAg は電子線照射領域における Ag 濃度の増加量を示す。

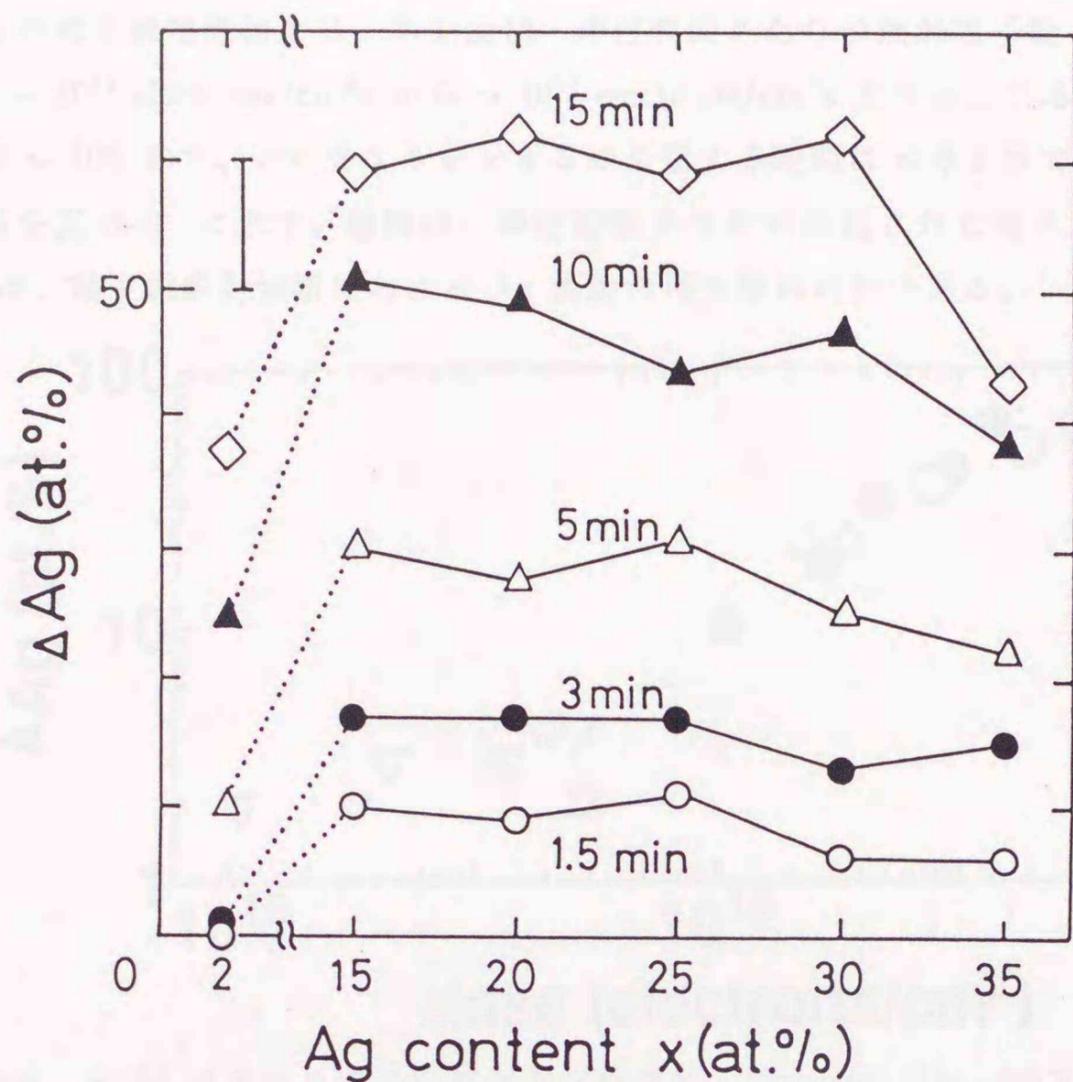


図 3-4. : ECM の組成依存性。電子線照射時間を、図中に記した。

図より、すべての Ag-As-S ガラスで、試料の電子線照射領域の Ag 濃度が、照射時間とともに増加していることがわかる。また、Ag 濃度の増加の大きさは、15 - 30 at.% の組成のガラスで大きく、2, 35 at.% の組成のガラスで小さいことがわかる。なお、これら結果は PCM の組成依存性の結果 (図 2-14.) と、定性的に同じである。以上の結果より、今後バルク試料における ECM の実験は、すべて $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の組成を用いることにする。

3.3.2.2 電子線電流密度依存性

ECM における電子線電流密度依存性について述べる。電子線電流密度は、以下のようにして設定した。電子線電流を $\sim 500 \text{ pA}$ に固定し、電子線のスポット径を $\sim 0.2 \mu\text{m}$ とした。また電子線をスキャンさせる領域を、 $\sim 2 \times 2 \mu\text{m}$ から $\sim 50 \times 50 \mu\text{m}$ まで変化させた。これは、SEM の倍率を変えることによって実現できる。こうすることにより、電子線電流密度を $\sim 0.1 \text{ pA}/\mu\text{m}^2$ から $\sim 100 \text{ pA}/\mu\text{m}^2$ まで変化させることができる。また、

これらの電子線電流密度は、単位面積・単位時間あたりの照射電子数（図 3-5.）になおすと、 $\sim 10^{14}$ electrons/cm²s から $\sim 10^{17}$ electrons/cm²s となる。なお、照射領域の走査線数は ~ 100 本で、これをスキャンするのに要する時間は ~ 0.1 秒である。

結果を図 3-5. に示す。横軸は、単位面積あたりに照射された電子数の対数で、縦軸 ΔAg は、電子線照射領域における Ag 濃度の増加量の対数である。

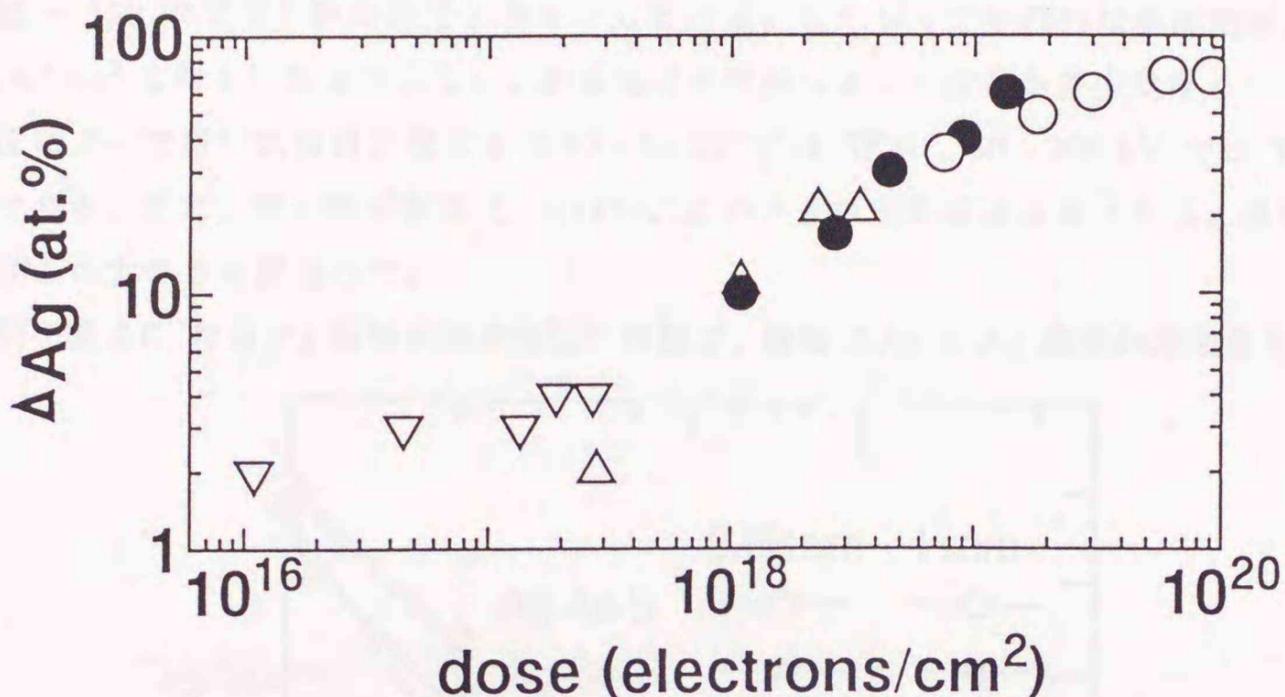


図 3-5. : ECM における電子線電流密度依存性。図中の記号は、以下の通りである。o: $\sim 10^{17}$ electrons/cm²s, ●: $\sim 10^{16}$ electrons/cm²s, Δ: $\sim 10^{15}$ electrons/cm²s, ▽: $\sim 10^{14}$ electrons/cm²s。

図から、各電子線電流密度において、照射電子数の増加とともに、照射領域の Ag 濃度が増加しており、それぞれの電子線電流密度に対する Ag 濃度の増加量の連続性は良い。このことから ECM では、電子線電流密度と照射時間に関する相反則が成り立っていることがわかった。また、Ag 濃度増加の時間依存性は、大ざっぱにみて $t^{0.5}$ にしたがっている。このことは、ECM における Ag の移動が diffusion limit であることを示唆している。なお、この時間依存性については 6.3 で、再び触れる。

3.3.2.3 電子線加速電圧依存性

ECM における加速電圧依存性について述べる。まず実験条件の詳細を述べる。

試料として Ag₂₅As₂₅S₅₀ の他、Ag₂₅As₃₀Se₄₅, Ag₂₅Ge₂₅S₅₀ も用いた。試料の大きさは ~ 3 mm に統一したが、厚さに関しては ~ 0.5 mm のものと ~ 150 μm のものを用いた。

各加速電圧で典型的な電子線電流密度として、 ~ 100 pA/μm² を用いた。ただし、こ

れの設定は以下のようにして行った。加速電圧が 10 - 50 kV のときは、電子線電流を ~ 500 pA とし、電子線のスポット径を $\sim 0.2 \mu\text{m}$ とした。電子線は、 $\sim 2 \times 2 \mu\text{m}$ の領域を、走査線数 ~ 100 本で 0.1 秒かけてスキャンしている。したがって平均的な電流密度は、 $\sim 100 \text{ pA}/\mu\text{m}^2$ となる。一方、加速電圧が 50 - 200 kV のときは、電子線電流を ~ 50 pA とした（電子線のスポット径は不明）。電子線は、 $\sim 0.6 \times 0.6 \mu\text{m}$ の領域を、走査線数 ~ 150 本で 0.1 秒かけてスキャンしている。したがって平均的な電流密度は、 $\sim 100 \text{ pA}/\mu\text{m}^2$ となる。以上のように、加速電圧の範囲によって設定が多少異なるのは、加速電圧によって用いた装置が異なる（10 - 50 kV では SEM、50 - 200 kV では TEM）からである。また、電子線照射は 15 分行い、このときの照射領域における Ag 濃度変化で ECM の大きさを評価した。

結果を図 3-6. に示す。横軸は加速電圧の対数で、縦軸 ΔAg は Ag 濃度の増加量を示す。

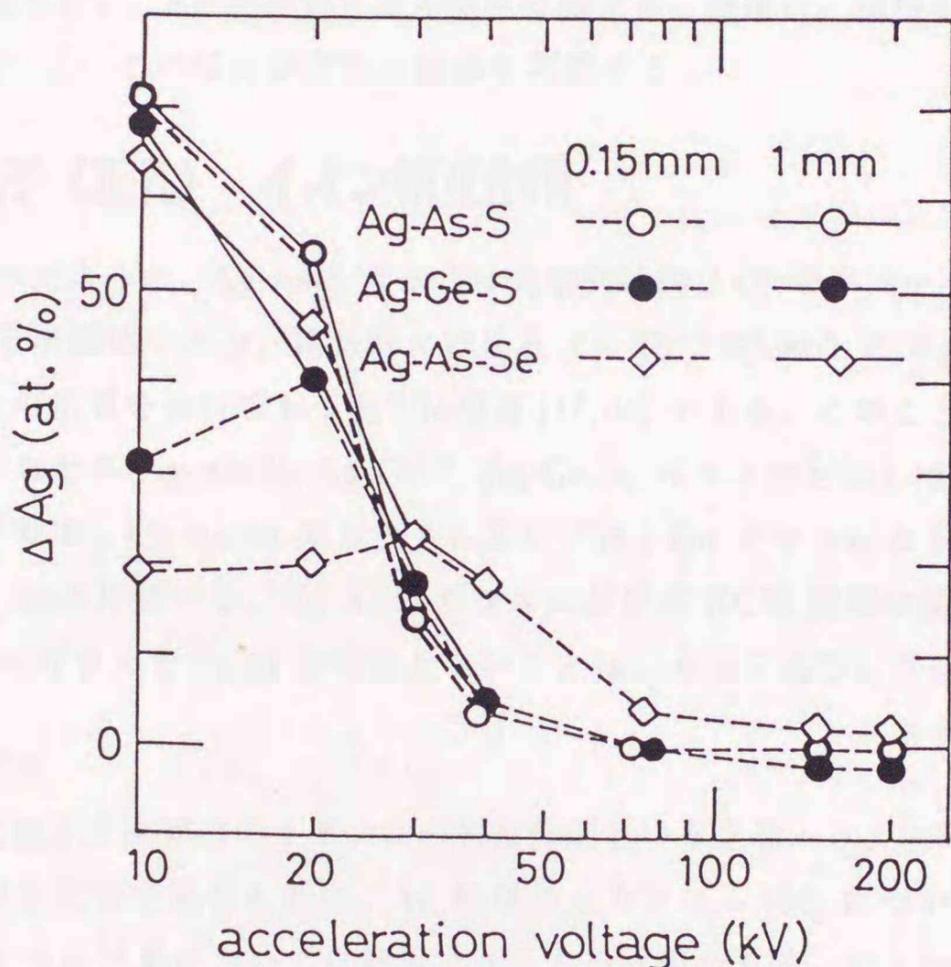


図 3-6.: ECM の加速電圧依存性。図中の記号は以下の通り。○: $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$, ●: $\text{Ag}_{25}\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}$, ◇: $\text{Ag}_{25}\text{As}_{30}\text{Se}_{45}$ 、また、実線および破線は試料厚が、それぞれ 1 mm, 150 μm のものを表す。

図から、大ざっぱに言うとすべての試料で、加速電圧が大きくなるにしたがって、Ag 濃度の増加量が小さくなっていることがわかる。また、Ag-Ge-S ガラスでは、加速電圧が

150 kV 以上で Ag 濃度が減少している。なお、比較的低加速電圧 (≤ 50 kV) で照射領域の Ag 濃度が増加し、高加速電圧 (≥ 50 kV) で照射領域の Ag 濃度が減少するという上の結果は、それぞれの加速電圧領域での過去の文献 [33, 34] における結果と定性的に一致している。

3.4 電子線誘起化学修飾における Ag 移動のメカニズム

この節では、ECM における Ag 移動のメカニズムについて考察する。3.4.1 では試料の光電的性質を考慮して、照射された電子と試料中のイオンとの相互作用という立場から、Ag 移動のメカニズムを論ずる。次に 3.4.2 で、電子線照射 (特に、 ~ 100 kV 以上の高加速電圧) による試料の照射損傷について概観し、照射電子と試料を構成する原子との弾性衝突という観点から、Ag が移動する可能性を論ずる。最後に、試料の熱力学的性質を仮定したうえで、ECM の組成依存性の結果を考察する。

3.4.1 電子 (正孔) - イオン相互作用

2.4.1 で述べたように、Ag-As-S ガラスは光学的に約 2 eV のバンドギャップエネルギーを有する [17] 半導体であり、電気的には正孔 ($\sim 10^{-8}$ S/cm) と Ag^+ イオン (10^{-7} - 10^{-4} S/cm) の伝導を合わせもつ混合伝導体 [17, 58] である。このことは定性的に、他の系のガラスすなわち Ag-As-Se, Ag-Ge-S, Ag-Ge-Se ガラスでも同じである [13, 15, 74] といってよい。なお、Cu-As-Se 系ガラスにおいては、Cu イオンによるイオン伝導は発現しない [13]。以下に述べる、Ag-As-S ガラスにおける ECM 発現に関するモデルによれば、Cu-As-Se ガラスで ECM が発現しないことは、もっともらしく思われる。

定性的なモデル

照射された電子と試料内のイオンとの相互作用という立場から、主に 3.3.1 で述べた薄膜試料における実験結果をもとに、Ag 移動のメカニズム [50] について考察する。ただし、以下の 2 つの効果については無視できるものと思われる。ひとつは電子線照射による試料の温度上昇による効果で、もうひとつは、電子線と試料を構成する原子との弾性衝突の効果である。はじめに、これらのことについて述べる。

電子線照射による試料の温度上昇について述べる。定常的な電子線照射による試料の温度上昇 ΔT は、文献 [75] によれば次のようにして求められる。電子線照射における試料の吸収電流 [46] を I_a (μA)、そのときの加速電圧を V_a (kV)、電子線のスポット径を d (μm) とし、試料の熱伝導度を κ ($\text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{C}^\circ$) とすると、 $\Delta T = 1.14I_aV_a/d\kappa$ [75] と

なる。3.3.1 における実験では、 $I_a \simeq 200 \text{ pA}$, $V_a = 10 \text{ kV}$, $d \simeq 0.2 \text{ }\mu\text{m}$ であった。ここで、 κ として $10^{-2} \text{ W/K}\cdot\text{cm}$ の値を用いる [76] と、 $\Delta T \simeq 10 \text{ K}$ となる。Ag-As-S ガラスでは、試料の温度が上がると Ag の拡散係数が大きくなる [54] が、この効果のみを考えた場合、試料の電子線照射領域では Ag 濃度が減少することになる。しかしながら、実際には電子線照射領域では Ag 濃度が増加した (図 3-2.)。このことから、電子線照射の際の温度上昇については考慮の必要はないと思われる。

電子線と試料を構成する原子との弾性衝突の効果については、3.4.2 で詳しく述べる。しかしながら、3.3.1 の実験では加速電圧が 10 kV であり、このような低いエネルギー ($\ll 100 \text{ kV}$) の電子では弾性散乱は起こらないと考えてよいと思われる。

それでは、ECM における Ag 移動のメカニズムについての定性的なモデルを述べる。現段階では、2 つのモデルが考えられるので、これらを並記して述べる。図 3-7. にモデルの模式図を示す。図は試料の断面を表している。ここで、図の上段 (a,b,c) を「電界コントロールモデル」とよび、下段 (a',b',c') を「正孔拡散モデル」とよぶことにする。また、薄膜試料における ECM では、以下の理由により Ag の移動は横方向のみを考えればよい (膜厚方向の Ag の移動は考えない)。今回用いた薄膜試料の膜厚は、 $\sim 0.6 \text{ }\mu\text{m}$ であった。一方、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ における加速電圧 10 kV の電子線の侵入深さは $\sim 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ と見積もることができる [49, 50, 77-79]。つまり、試料の膜厚と電子線の侵入深さが同程度であることがポイントである。

まず、電界コントロールモデルについて説明する。このモデルは、Ag-Ge-S ガラスにおける電子線照射による Ag の析出現象 [22] を説明するために、川口ら [22] によって提案されたものである。試料に電子線を照射したとき、試料は負に帯電する [80-83] ことが考えられる (図 3-7.(a))。何故ならば、試料として用いた Ag 濃度が 25 at.% の Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスの電気伝導度は $\sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ であり [13, 15, 17]、金属の電気伝導度に比べて充分小さいからである。すると、電子線を照射していない領域から照射領域へ向いた電場が発生し (図 3-7.(b))、照射領域へ向かう Ag^+ イオンの移動を誘起する。その結果、電子線照射領域では Ag 濃度が増加し、その周囲では Ag 濃度が減少するものと考えられる (図 3-7.(c))。

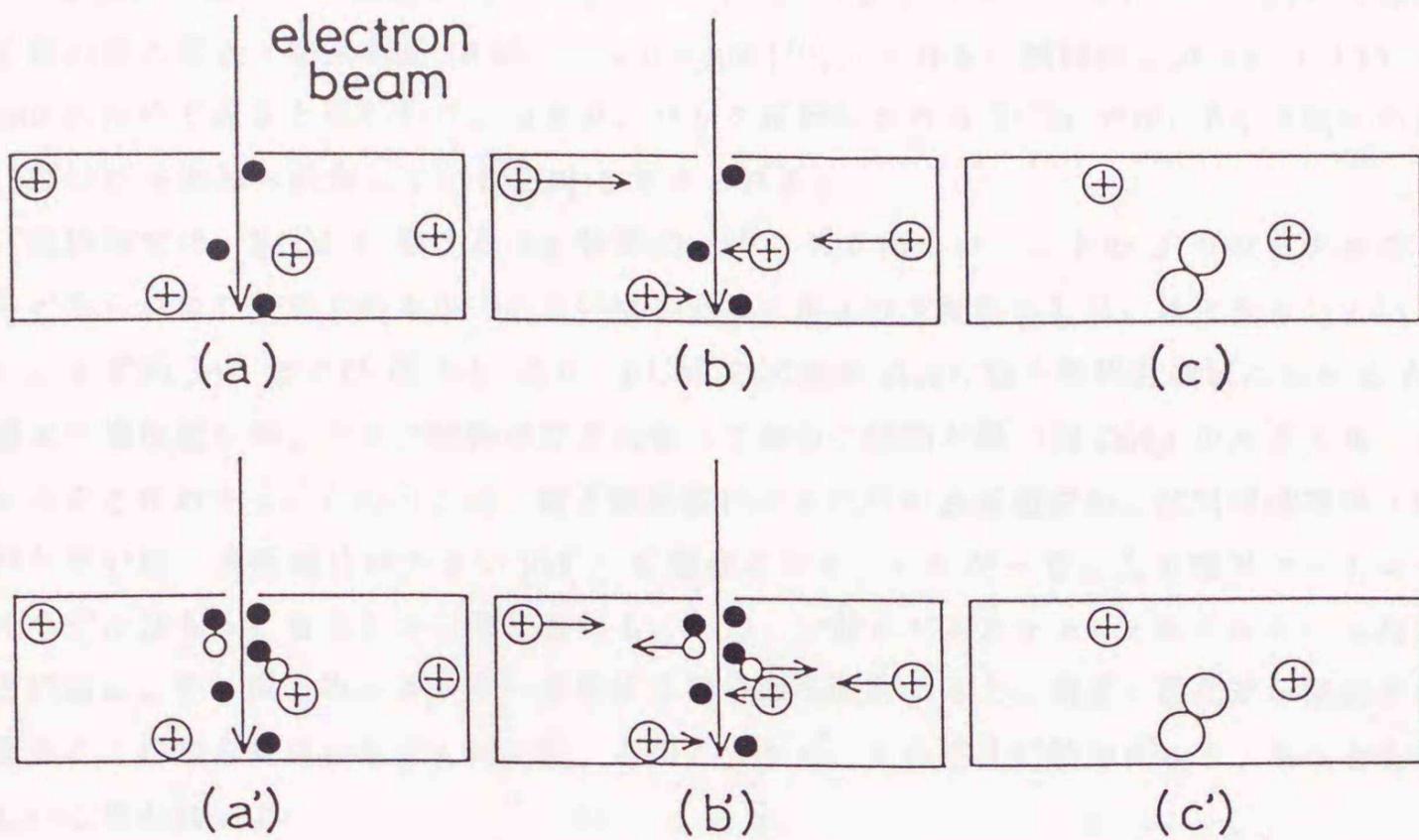


図 3-7. : ECM における Ag 移動のメカニズムに関する定性的な模式図 (試料の断面)。(a,b,c) は電界コントロールモデル、(a',b',c') は正孔拡散モデルを表す。図中で記号 \bullet , \circ , \oplus , \bigcirc は、それぞれ、電子、正孔、 Ag^+ イオン、Ag (中性) を表す。また、図には、As と S は描かれていない。さらに、 Ag^+ イオンと電気的中性を満たすために S は S^- イオン [51] となっていると仮定する。

次に、正孔拡散モデルについて説明する。試料に電子線を照射したとき、電子・正孔対が励起される [84, 85] と考えられる (図 3-7.(a'))。何故ならば、電子線のエネルギー (10 kV) は試料のバンドギャップエネルギー ($\sim 2 \text{ eV}$ [17]) より充分大きい [84, 85] からである。ここで、試料として用いた Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスは移動度の観点から p 型である [17, 86] ことがわかっている。したがって、励起された電子・正孔対のうち正孔のみが、その濃度勾配によって照射領域の周囲へ拡散する (図 3-7.(b'))。すると、電子線を照射していない領域から照射領域へ向いた電場が発生し、照射領域へ向かう Ag^+ イオンの移動を誘起する。その結果、電子線照射領域では Ag 濃度が増加し、その周囲では Ag 濃度が減少するものと考えられる (図 3-7.(c'))。

バルク試料における Ag の移動も、上のモデルに沿って考えればよいと思われる。ただし、バルク試料の ECM では薄膜試料の場合と異なり、Ag 濃度の増加した領域に対応す

る Ag 濃度の減少した領域が見いだせなかった (3.3.2)。このことは、バルク試料では電子線の侵入深さ (加速電圧 10 kV で $\sim 0.5 \mu\text{m}$ [79]) よりも、試料が充分厚い (0.15 - 1 mm) ためであると思われる。つまり、バルク試料における ECM では、Ag は試料の深い部分から表面へ移動している [49] と考えられる。

現段階では、ECM における Ag 移動のメカニズムについて、上の 2 つのモデルのうちどちらがより妥当であるか (あるいは、どちらがより支配的か) は、はっきりしていない。まず図 3-6. および 図 5-1. より、ECM の大きさ ΔAg (電子線照射領域における Ag 濃度の増加量) が、バルク試料の厚さに依っており、試料が厚い程 ΔAg が大きくなっていることがわかる。このことは、電子線照射による試料の表面電位の、試料厚依存性 (試料が厚い程、表面電位は大きい [83]) を想像させる。したがって、上の電界コントロールモデルはもっともらしいと考えられる。一方、一般にバンドギャップエネルギーを有する物質に、それ以上のエネルギーを有する電子線を照射すると、電子・正孔対が励起され得ることが知られている [78, 84, 85]。このことから、上の正孔拡散モデルも、もっともらしいと思われる。

ただし重要なことは、両方のモデルにおいて、次の共通の概念が存在することである：電子線照射によって発生した「試料内部の電場」が Ag^+ イオンの移動を誘起する。このことは、透明電極基板上の薄膜試料では ECM が顕著に起きなかった事実 (3.3.1.1) から、もっともらしいことと思われる。つまり、導電性基板上の試料に電子線照射を行った場合、ある程度までは ECM が起こるものの、基板を通しての電子のリークにより試料内部に電場ができなくなってしまう、 Ag^+ イオンが移動できなくなると考えられる。

ECM におけるいくつかの実験結果 3.3 を、図 3-7. のモデルに沿って考察する。はじめに、可逆性についての実験結果を考察する。3.3.1.2 で示したように、ECM では電子線照射に対する可逆性はなかった。これについては、以下の 2 つの可能性が考えられる。ひとつには、電子線照射領域に集まってきた Ag^+ イオンは、照射電子によって $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$ のように中性化されていることが考えられる。さらに、電子線照射領域における Ag 濃度が 50 at.% 以上の達することから、コロイド状の Ag [87, 88] として存在しているのかもしれない。このような (中性の) Ag が電子線照射下で発生した電場で移動しないことは、もっともらしい。あるいは、電子線照射によって発生する電場の、試料内における空間分布が歪められていて (後述)、ある特定の位置にある Ag^+ イオンが動けないように見えるだけかもしれない。

ここで、ECM の量子効率について述べる。図 3-1., 3-2. における、実験条件および結果をもとに考える。電子線照射 30 分で照射された全電子数は、 $\sim 10^{13}$ 個である。一方、電子線照射によって移動した Ag の数は、 $\sim 10^{12}$ 個 (3.3.1.1) であった。このことから、

量子効率 は ~ 0.1 であることがわかる。ただし詳しく調べたところ、電子線照射時間が ~ 10 分までは量子効率がほぼ 1 であり、30 分以上では量子効率が 0 に近づいていくことがわかった。

次に、ECM の加速電圧依存性について述べる。図 3-6. から、すべての試料で加速電圧が大きくなるにしたがって、Ag 濃度の増加量が小さくなっていることがわかる。このことは図 3-7. のモデルで、定性的には説明可能である [49]。まず、照射電子線の侵入深さの加速電圧依存性を考える。文献 [79] から、加速電圧が 10 kV から 200 kV まで変化するとき、Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスに対する電子線の侵入深さは、 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ から $\sim 50 \mu\text{m}$ まで変化することがわかる。このことは、加速電圧が高い程、電子線が試料内部に広がることを意味する。したがって、加速電圧が高くなるにつれて、単位体積あたりに集まってくる Ag の数は少なくなることが考えられる。次に、XMA による組成分析の際の、加速電圧の影響を考える。2.2.2 で述べたように、試料の組成は電子線照射によって生じた x 線を分光することによって分析される。x 線は、試料の電子線照射されたすべての領域（深さ）で発生している。しかし、実際に分光器に到達する x 線は試料の比較的浅い（表面から $\sim 5 \mu\text{m}$ の深さ）部分で発生したものと考えられる。これは、x 線の物質に対する脱出深さが $\sim 5 \mu\text{m}$ 程度であることによる。つまり、加速電圧を高くしても組成分析できる領域（深さ）は、せいぜい $\sim 5 \mu\text{m}$ であることが考えられる。以上の 2 つの効果によって、加速電圧が高くなるにつれて、電子線照射領域における Ag 濃度の増加量は、図 3-6. のように見かけ上小さくなることがわかる。ただし、上のモデルでは Ag-Ge-S ガラスで、加速電圧が 150 kV 以上において、電子線照射領域の Ag 濃度が減少した事実を説明できない。このことについては、3.4.2 で別のメカニズムを検討する。

ところで、ECM における Ag の移動に関して、電子線照射後の Ag の空間分布の、試料の大きさによる次の違いは、図 3-7. の定性的なモデルでは説明できない。すなわち、薄膜試料において大きさが $\sim 100 \mu\text{m}$ 以下のものでは、電子線照射による Ag 濃度の減少が試料の端でのみ生じており（図 3-1.(a,b) および 3-2.(a)）、一方、大きさが $\sim 100 \mu\text{m}$ 以上の試料では、Ag 濃度の減少が電子線照射領域の周囲でのみ生じている（図 3-1.(c,d) および 3-2.(b)）。

このことは、以下のように考えると説明できる [50] ように思われる。今回用いた薄膜試料の大きさ（ $10 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$ ）は、その膜厚（ $\sim 0.6 \mu\text{m}$ ）よりも充分大きく、また、Ag-As-S ガラスの誘電率 ϵ は $\sim 10 \epsilon_0$ （ ϵ は真空中の誘電率）程度である [89, 90] ので、電子線照射によって発生した試料内部の電場のエネルギーは、薄膜試料内に閉じこめられ 2 次元的に分布するようになるかもしれない。このとき、電子線照射領域からの距離を r とすると、電位 V は、 $V \propto \ln r$ と表される（(3.16) 式および文献 [91]）。このような

とき、電場の大きさ $|\partial V/\partial r|$ は、電子線照射領域近傍で最大となり、試料の端では 0 に近づく。したがって、電子線照射領域近傍では Ag^+ イオンの移動が顕著となり、一方、試料の端では Ag^+ イオンの移動はほとんど起こらない。結果として、電子線照射後に図 3-2.(b) のような Ag 濃度分布を持つ。しかし、試料がある程度小さい（この場合 $\leq 100 \mu\text{m}$ ）ときには、次のようなことが起こるかもしれない [50]。試料が小さいとき、その形や試料の不均一性、あるいは照射された電子の基板へのリークの様子が、電位 V の空間分布に効くようになる。結果として電位 V の空間分布は歪められ、特定の方向のみに働き、 Ag^+ イオンの移動が、1 方向に固定される。このとき、 Ag^+ イオンの移動は 1 次元的に扱われなければならない。1 次元の電場で Ag^+ イオンの移動を考えると、図 3-2.(a) のように試料の端でのみ Ag 濃度が減少することが、以下の解析により明らかになる。

定量的な記述

ECM における Ag 移動のメカニズムについて、定量的な記述を試みる。ここでは電界コントロールモデル（図 3-7.(a,b,c)）のみを考えることにするが、以下に示す解析の結果は、正孔拡散モデル（同図 (a',b',c')）においても定性的に同じである [50] のと思われる。図 3-7. の定性的なモデルは、現象論的に次のように定式化できる。すなわち、照射された電子線および Ag^+ イオンについてそれぞれ連続の式をたて、さらに、電場について各キャリア密度を用いてポアソンの方程式をたてる。これら 3 本の微分方程式を連立させて解けば良い。しかしながら、これらの式を解析的に解くことは無理であった。また、計算機を用いた数値計算を試みようとしたものの、いくつかのパラメータ（例えば、電子線照射領域近傍での定常的な電子数密度など、電子線照射に関する定数）が未知であるため、これも断念した。その代わりに、以下のような近似的な記述を試みた。

まず、ECM に関わると思われる基本的な現象の時定数について考える。ここで基本的な現象として、電子線照射による内部電場の形成、 Ag^+ イオンの移動、が考えられる。図 3-8. に、その時間依存性の模式図を示す。横軸は時間で、縦軸は個々の現象の立ち上がりを表す。図で 1 は電子線照射による内部電場の形成、2 は Ag^+ イオンの移動を表す。

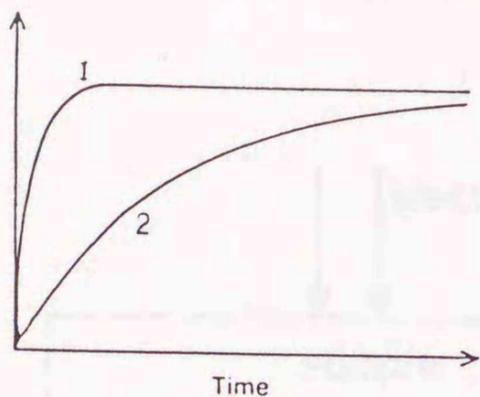


図 3-8. : ECM に関わる基本的な現象の時間依存性。

これら 2 つの時定数をそれぞれ t_1, t_2 とし、 $t_1 \ll t_2$ となると仮定する。つまり、電子線が照射され試料内部に電場が発生した充分後で、 Ag^+ イオンが動くという描像が成り立つ。したがって、ECM における Ag の移動を扱うには、最初に電子線照射によって発生する試料内部の電場 (Ag^+ イオンからの寄与は考えない) を定常状態のもとで計算し、続いてその電場による Ag^+ イオンの移動を計算すればよい。

次に、計算を行うにあたって、具体的な状況を以下のように想定する。電子線照射後の Ag 濃度分布に関する、試料の大きさ依存性 (図 3-2.) について知見を得るために、電場の空間分布は 1 次元と 2 次元の両方を計算する。試料は薄膜を想定し、無限に長い (大きい) とする。また、電子線照射されている点からの距離を 1 次元と 2 次元の場合でそれぞれ X, r とし、電子線のスポット半径を a とする。いま、 $|X| \leq 0$ (1 次元) および $r \leq a$ (2 次元) に電子線照射照射していると考え (図 3-9.(a))。このような状況下で、電子線照射によって発生する定常的な試料内部の電場 (または電圧) の空間分布を、以下で計算 [50] する。なお、2 次元の解析においては (r, θ) 極座標表示において、 r のみについて計算すれば良い (角度 θ に関する依存性はないから)。

はじめに、電子線照射による試料内部の電子の空間分布 $\Delta n(X)$ (1 次元), $\Delta n(r)$ (2 次元) を、次のように設定する: $|X|, r \leq a$ (電子線照射領域) では、

$$\Delta n(X) = n_0, \quad (3.1)$$

$$\Delta n(r) = n_0, \quad (3.2)$$

$|X|, r > a$ (非照射領域) では、

$$\Delta n(X) = 0, \quad (3.3)$$

$$\Delta n(r) = 0, \quad (3.4)$$

この様子を、図 3-9.(b) に模式的に示す。図で横軸は試料の位置を表し、 $X, r \geq 0$ の領域のみを示す。

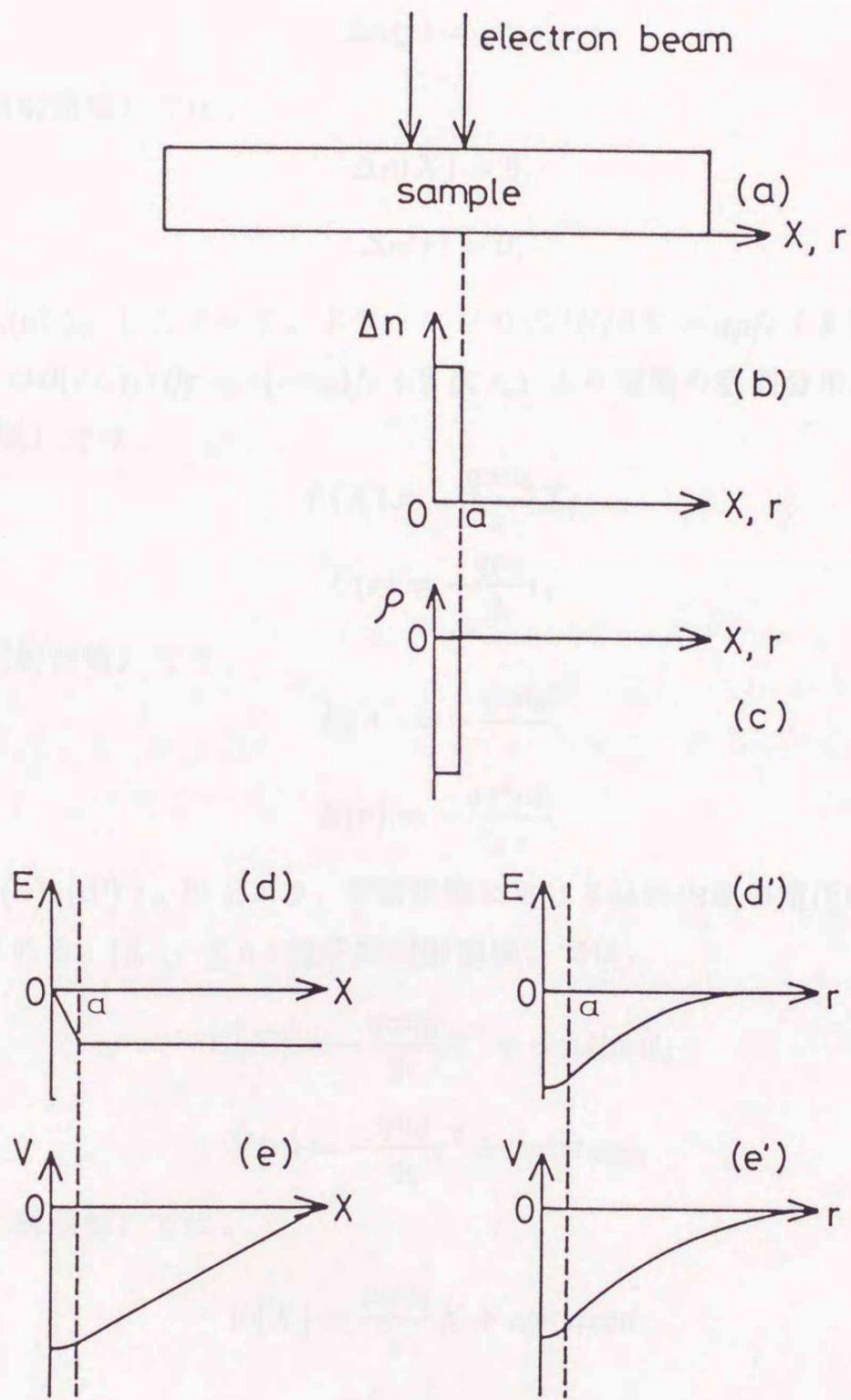


図 3-9. : 電子線照射下における (a) 試料の断面図、(b) 電子 n 、(c) 空間電荷 ρ 、(d,d') 電場 E および (e,e') 電圧 V の空間分布の模式図。(d) - (e) は 1 次元の場合、(d') - (e') は 2 次元の場合である。

これより、空間電荷 $\rho = q(-\Delta n)$ (q は電荷素量) は、 $|X|, r \leq a$ (電子線照射領域) では、

$$\Delta n(X) = qn_0, \quad (3.5)$$

$$\Delta n(r) = qn_0, \quad (3.6)$$

$|X|, r > a$ (非照射領域) では、

$$\Delta n(X) = 0, \quad (3.7)$$

$$\Delta n(r) = 0, \quad (3.8)$$

となる (図 3-9.(c))。したがって、ポアッソンの式 $\partial E/\partial X = q\rho/\epsilon$ (1次元: ϵ は、試料の誘電率) および $\partial(rE)/r\partial r = e(-n_0)/\epsilon$ (2次元) より電場の空間分布 E は、 $|X|, r \leq a$ (電子線照射領域) では、

$$E(X) = -\frac{qan_0}{\epsilon}X, \quad (3.9)$$

$$E(r) = -\frac{qn_0}{2\epsilon}r, \quad (3.10)$$

$|X|, r > a$ (非照射領域) では、

$$E(X) = -\frac{qan_0}{\epsilon}, \quad (3.11)$$

$$E(r) = -\frac{qa^2n_0}{2\epsilon r}, \quad (3.12)$$

となる (図 3-9.(d), (d'))。以上より、定常状態における試料内部の電圧の空間分布 V は、次のように表される。 $|X|, r \leq a$ (電子線照射領域) では、

$$V(X) = -\frac{qan_0}{2\epsilon}X^2 + constant, \quad (3.13)$$

$$V(r) = -\frac{qn_0}{4\epsilon}r^2 + constant, \quad (3.14)$$

$|X|, r > a$ (非照射領域) では、

$$V(X) = \frac{qan_0}{\epsilon}X + constant, \quad (3.15)$$

$$V(r) = \frac{qa^2n_0}{2\epsilon} \ln r + constant, \quad (3.16)$$

となる。電圧 V の空間分布の 1次元および 2次元の場合の計算結果を、図 3-9.(e), (e') および図 3-10.(a,b) の破線にそれぞれ示す。図では、試料の端を 0 V にとってある。ここで、電圧の絶対値は以下のようにして求めた。図 3-1.(b,d) および 3-2. より、Ag 濃度が減少した領域 L は $\sim 10 \mu\text{m}$ であることがわかる。また、 Ag^+ イオンの移動度 μ_i は、室温における Ag-As-S ガラス中の Ag の拡散係数 D_i ($\sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ [54]) とアインシュ

タインの関係式 $\mu_i = eD_i/k_B T$ を用いて計算した値 ($\sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [92]) を用いた。ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。したがって、 $L = \mu_i Et$ より、 $E \sim 10^3 \text{ V/cm}$ となる。ただし、 t は電子線照射時間 (~ 30 分) を用いた。また、この電場の値は 1 次元解析の場合 $X \geq a$ に、2 次元解析では $r = a$ において適用した。

続いて、この電圧による Ag^+ イオンの移動を計算する。 Ag^+ イオンの移動は、次のような連続の式で記述できると仮定する。1 次元の電場に対しては、

$$\frac{\partial N(X,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D_i \frac{\partial N(X,t)}{\partial X} \right) - \frac{\partial (\mu_i N(X,t) E(X))}{\partial X}, \quad (3.17)$$

となり、2 次元の電場に対しては

$$\frac{\partial N(r,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D_i \frac{\partial N(r,t)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial (D_i N(r,t))}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial (\mu_i r E(r) N(r,t))}{\partial r}, \quad (3.18)$$

となる。ここで、 N 、 D_i および μ_i は、それぞれ Ag^+ イオンの、数密度、拡散定数および移動度である。この微分方程式を差分方程式になおし、計算機を用いて逐次的に数値計算して解いた。初期条件として、 $N(X,0)$ (または $N(r,0)$) = 10^{22} cm^{-3} を用い [60]、各定数については Ag-As-S ガラスの室温における以下の値を用いた： D_i については、Ag-As-S ガラスにおける Ag 濃度依存性 [54, 73] を考慮して、 $N \geq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のとき $D_i = 10^{-11}$ および $N \leq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のとき $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ とした [93]。 μ_i は、 D_i の値とアインシュタインの関係式 $\mu_i = eD_i/k_B T$ を用いて計算した値を用いた。

図 3-10. に、電子線照射 3 分後の計算結果を示す。図 3-10.(a) は試料の大きさを $50 \mu\text{m}$ としたときの 1 次元解析の結果で、図 3-10.(b) は試料の大きさを $500 \mu\text{m}$ としたときの 2 次元解析の結果である。電子線照射は、 X, r ともに $\leq 0.2 \mu\text{m}$ に行ったと設定した。なお、横軸の途中が省略されていることに、注意されたい。縦軸の右側が Ag の数密度で、左側が電子線照射によって発生した試料内部の電圧の空間分布 (前述) である。

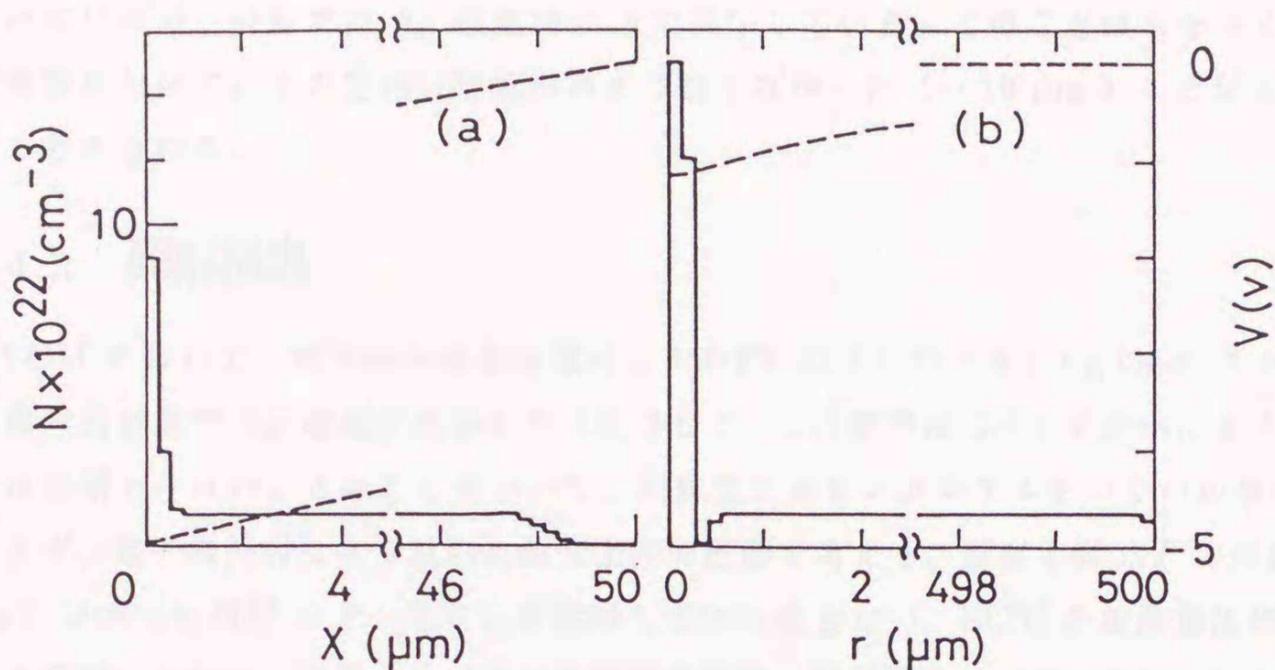


図 3-10. : 電子線照射によって発生した試料内部の電圧の空間分布 (破線) と、その電圧によって移動した 3 分後 Ag の空間分布 (実線)。(a) では試料の大きさを $50 \mu\text{m}$ とし、1 次元で解析した結果、(b) では試料の大きさを $500 \mu\text{m}$ とし、2 次元で解析した結果を示す。

図から、電場の次元性に関わらず、電子線照射領域近傍で Ag 濃度が増加していることがわかる。また、 X (および r) \geq と試料の端の間の領域では、Ag 濃度は一定である。一方、1 次元解析 (a) では試料の端でのみ Ag 濃度が 0 になっているのに対して、2 次元解析 (b) では主に電子線照射領域の周囲で、Ag 濃度が減少していることがわかる。このことから、Ag の移動に関する 1 次元解析の結果は、小さい試料 ($\leq 100 \mu\text{m}$) における実験結果 (図 3-2.(a)) と良く一致しており、2 次元解析の結果は、大きい試料 ($\geq 100 \mu\text{m}$) における実験結果 (図 3-2.(b)) と良く一致している。したがって上の近似的な計算により、ECM における Ag の移動は、電子線照射をすることによって試料内部に発生した電場で誘起されている、というモデルで記述できることがわかった。

しかしながら、実験結果 (3.3.1.1) と上の計算結果とで、いくつかの定量的な違いがあるので、これについて触れておく。まず、Ag の移動の時間依存性が異なる。実験では、電子線照射時間にして 30 分程度まで Ag の移動が認められた (3.3.1.1) が、計算では、Ag の移動は電子線照射 ~ 5 分で飽和してしまった。このことはおそらく、電場の空間分布の、 Ag^+ イオンからの寄与を考慮しなかったことが、主な原因と思われる。また、図 3-10.(b) の計算結果 (2 次元解析) は、実験結果 (図 3-2.(b)) を定量的に再現していな

い。実験では、電子線照射領域の周囲の Ag 濃度は、せいぜい 10 at.% にまでしか減少していないのに、計算では Ag 濃度は 0 まで減少している。このことはおそらく、組成分析実験において、その空間分解能があまり良くなかった ($\sim 10 \mu\text{m}$) ことが原因のひとつと考えられる。

3.4.2 照射損傷

ECM において、電子線が高加速電圧 (150 kV 以上) のとき、Ag-Ge-S ガラスでは電子線照射領域で Ag 濃度が減少した (図 3-6.)。この事実は 3.4.1 で述べたようなモデルでは説明できない。このことについて、可能性のあるメカニズムをいくつか挙げる。

まず、電子線照射による試料の温度上昇の影響を考える。温度上昇 ΔT の見積り方は、3.4.1 で述べた [75] ので、そちらを参照していただきたい。ECM の加速電圧依存性に関する実験において、問題となっている実験条件は、吸収電流 $I \simeq 500 \text{ pA}$ 、加速電圧 $V = 200 \text{ kV}$ 、 $d \simeq 2 \mu\text{m}$ であった。このとき、試料の熱伝導 κ として $10^{-2} \text{ W/K}\cdot\text{cm}$ の値を用いる [76] と、 $\Delta T \simeq 10 \text{ K}$ となる。したがって、試料温度は 30°C 程度になっていると考えられる。このときの Ag の拡散長 l を計算する。Ag の拡散長 l は、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスにおける Ag の拡散係数 D (30°C では、 $\sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ [54]) を用いて、 $l = (Dt)^{1/2}$ により計算する (t として、電子線照射時間 15 分を用いる) と、 $l \sim 1 \mu\text{m}$ となる。つまり、Ag は $\sim 1 \mu\text{m}$ ほど電子線照射領域から散逸し、結果として電子線照射領域で Ag 濃度が減少することが考えられる。しかし、XMA による組成分析において x 線の物質からの脱出深さが、 $\sim 5 \mu\text{m}$ であることを考えると、 $1 \mu\text{m}$ 程度の Ag 移動は検出できないかもしれない。したがって、温度上昇の効果だけでは、電子線照射領域における Ag 濃度の減少を、定量的に説明できないように思われる。

次に、照射電子と試料を構成する原子 (またはイオン) との弾性衝突の効果を考える。一般に、エネルギー V の電子 (静止質量を m とする) が、結晶中のある標的粒子 (質量 M) に弾性衝突すると、標的粒子には以下のエネルギー K が伝達される [78, 94]:

$$K = \frac{2V(V + 2mc^2)}{Mc^2} \quad (3.19)$$

ここで、 c は光速である。いま、 K がある特定の値 V_d よりも大きいとき、標的粒子は元の格子位置からはじき出される (以後、この現象を「ノックオン」と記述する [78, 94])。 V_d のエネルギーの値は、はじき出しエネルギーと呼ばれ、一般に 25 eV 程度 [78, 94] であり、これは非金属結晶の凝集エネルギー程度の値 [95] である。このときの電子線のエネルギー V は、 $\sim 100 \text{ kV}$ に相当する。また、ノックオンに関する断面積は、原子番号の二乗に比例する [78, 94]。ところで、本研究で用いた Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスを構成す

る元素の中で、最も原子番号の大きなものは Ag である。したがって、Ag-Ge-S ガラスにおいて、加速電圧が 150 kV 以上の電子線によりノックオン現象が発現し [49]、試料の電子線照射領域の Ag 濃度が減少したのかもしれない。

しかしながら上の 2 つのモデルでは、何故 Ag-Ge-S ガラスのみにおいて電子線照射による Ag 濃度の減少が起こるのか、について説明できない。実際、加速電圧が 150 kV 以上での電子線照射によって、Ag-As-S ガラスでは Ag 濃度は変化せず、Ag-As-Se ガラスでは Ag 濃度が増加している (図 3-6.)。したがって、Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける高加速電圧の電子線照射効果については、更なる実験と検討が必要である。

3.4.3 熱力学的考察

ECM の組成依存性 (図 3-4.) について考察する。はじめに、3.4.1 で述べた ECM における Ag の移動の電氣的なメカニズムに則って考察し、次に、2.4.3 で用いた熱力学的な影響を考慮して ECM の組成依存性を考える。

Ag-As-S ガラスの電氣的物性から ECM の組成依存性を考える。用いた試料のうち Ag 濃度が 2 at.% のガラスでは、 Ag^+ イオンの移動度は他の Ag 濃度のガラスに比べて非常に小さい [15, 16]。この場合、電子線照射をして試料内部に電場が発生 (3.4.1) しても、 Ag^+ イオンの動きは非常に遅いものと思われる。したがって、Ag 濃度が 2 at.% のガラスでは、電子線照射領域における Ag 濃度の増加が、他の組成のガラスに比べて遅いと考えられる。

しかしながら上の説明では、Ag 濃度が 35 at.% のガラスにおいても、電子線照射領域における Ag 濃度の増加が他の組成のガラスに比べて遅い、という事実 (図 3-4.) が説明できない。何故ならば、この組成での Ag^+ イオンの移動度は、他の Ag 濃度のガラスのどれよりも大きい [15-17] からである。

ここで、PCM の組成依存性を説明するときに用いた、自由エネルギー仮説 [36, 39, 50] を考慮する。詳しくは 2.4.3 を見ていただきたい。この仮説によれば、試料の元の組成が $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ からはずれているほど、Ag 濃度の増減にエネルギーを要する。したがって、Ag 濃度が 35 at.% のガラスでは、電子線照射領域における Ag 濃度の増加が、他の組成のガラスに比べて遅いことが理解できる。

以上のことから、ECM における組成依存性は、試料の電氣的性質および熱力学的効果の組成依存性を考慮することにより、定性的に説明できると考えられる。

3.5 まとめ

本章では、Ag-As-S ガラスの電子線照射効果（電子線誘起化学修飾: ECM）について実験的に調べた。まず、実験結果を整理する。

- ・ECM は、試料の電子線照射領域に Ag が移動してくるという現象であることがわかった。
- ・ECM において、Ag は可逆的に移動できない。つまり、一度電子線照射領域に集まった Ag は、電子線照射によって二度と動かされることはない。
- ・ECM では、電子線電流密度と照射時間に関する相反則は成立している。
- ・電子線の加速電圧が高い程、電子線照射領域での Ag 濃度の増加は小さくなる。
- ・ECM は、Ag 濃度が 15 - 30 at.% の Ag-As-S ガラスで顕著である。

次に、ECM 発現のメカニズムについて整理する。

- ・ECM は、入射電子（あるいは、励起された電子・正孔対）- イオンの相互作用によって発現する。つまり、電子線照射することによって試料内部に生じた電場が、 Ag^+ イオンの移動を誘起する。

高加速電圧 (≥ 100 kV) の電子線照射による、Ag 濃度の減少 (Ag-Ge-S ガラスのみ) については、そのメカニズムははっきりしない。

- ・ECM の組成依存性は、Ag-As-S ガラスにおける Ag^+ イオンの移動度の組成依存性と、自由エネルギー仮説を用いることによって説明できる。

第4章

コロナ放電による Ag の移動

4.1 はじめに

この章では、Ag-As-S ガラスをコロナ放電にさらしたときの効果について述べる。結論を述べると、Ag-As-S ガラスをコロナ放電にさらすと、Ag の移動が誘起されることを発見した。なお、コロナ放電とは気体放電の一種であり、導体間の電場が平等でないとき(4.2.2)、表面の電場の大きいところに部分的絶縁破壊が起こって現れる発光放電である[96]。コロナ放電にさらされた物質が、どのような影響を受けるのかについては、4.4で述べる。

次に、本章の構成を述べる。まず、4.2で実験方法について述べ、4.3では実験結果を示す。4.4では以上の内容を受けて、コロナ放電下における Ag 移動のメカニズムについてモデルを簡単に述べる。最後に、4.5でまとめを行う。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

試料として、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜およびバルクガラスを用いた。試料の作製法は、すべて2.2.1で述べたものと同じである。すなわち、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜は光ドーピング現象[19, 36]を利用して作製(膜厚は $\sim 0.6 \mu\text{m}$)し、バルク試料は融液凍結法[13, 17, 36]を用いて作製した。ただし $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜については、基板としてスライドガラスと透明電極(NESAガラス)を用いた。

4.2.2 コロナ放電および組成分析

まず、試料の加工について述べる。光ドーピング薄膜は基板ごと切り取り、大きさを $\sim 3 \times 5 \text{ mm}^2$ とした。バルク試料は、最初に大きさ $\sim 5 \times 5 \text{ mm}^2$ 、厚さ $\sim 0.5 \text{ mm}$ に切り取っ

た後、アルミナ粉末で表面を鏡面に研磨した。コロナ放電下においては、試料の半分をマスク（図 2-2.(b)）で覆った。

試料への、コロナ放電の方法について述べる。図 4-1. に、その実験系を模式的に示す。

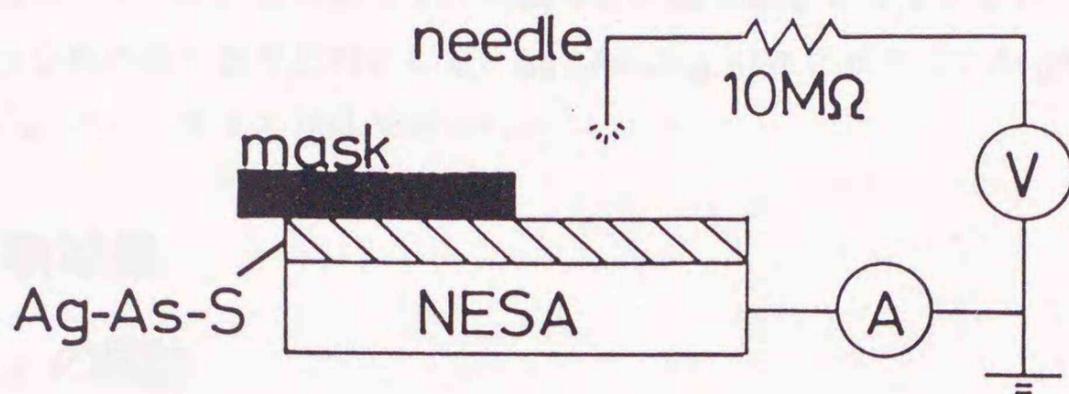


図 4-1. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスへのコロナ放電の実験系（断面図）。

電源として、高圧電源（MATSUSHITA ELECTRIC: High Voltage Unit model X61-1578-07 EUK-66UR43A）を用いた。また、コロナ放電を起こさせるにあたって、鉄製の針を用いた（導体の表面に尖った点があるとき、まわりの電場がその部分に集中する。このような状況で起こるコロナ放電を、尖端放電という）。高圧電源の電圧は、直流（針の極性が+または-）のとき 6.4 kV で、交流（50 Hz）のとき 7.0 kV である。針と試料の間隔は ~ 1 cm とした（これ以上近づけると、火花放電が発生する。なお、図中の $10\text{ M}\Omega$ の抵抗器は火花放電が発生した際、電源等の損傷を防ぐためのものである）。また、試料をコロナ放電にさらす時間は、 ~ 1 時間とした。さらに、透明電極基板上の薄膜試料については、コロナ放電中に試料に流れる電流を測定した。電流値の測定には、デジタル（ADVANTEST: Digital Multimeter TR6846）を用いた。針の極性が+または-のとき、電流値はそれぞれ $+2 \sim +3\ \mu\text{A}$ および $-2 \sim -3\ \mu\text{A}$ であり、針に交流電圧がかかっている場合、電流値は $\sim 2\ \mu\text{A}$ であった。なお、すべての実験は室温・大気中で行った。

次に、試料の組成分析について述べる。組成分析は、x 線マイクロアナライザ（XMA）を用いて行った。XMA は、2.2.2 と同様のもの（走査型電子顕微鏡（SEM; AKASHI: ISI DS-130）に x 線分光装置（PHILLIPS: EDAX-9100）を取り付けたもの）を用いた。

組成分析を行う際の条件 [36, 48] について述べる。試料の組成は主に、試料のコロナ放電にさらされた領域とマスク領域について 1 次元的に調べた（図 2-4. 参照）。このような測定により、試料の組成の空間分布がわかる。組成分析は次の条件下で行った。測定はすべて、室温・真空中（ $\sim 10^{-3}$ Pa）で行った。SEM において加速電圧は 10 kV とし、

入射電流は ~ 500 pA とした。入射電流の値は、ファラデーカップ [46] を用いて測定した。一回の分析の範囲（空間分解能）は、 ~ 200 μm （図 2-4. 参照）とした。この条件下で発生した x 線を 75 秒間測定した。このような条件の下では、第 3 章で述べた電子線誘起化学修飾（ECM）は無視でき、組成分析の値に影響を及ぼさないことを確認した。なお組成分析の際の標準試料として、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラス、 $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ 薄膜および $\text{Ag}_{40}\text{As}_{20}\text{S}_{40}$ バルクガラス [36] を用いた。

4.3 実験結果

4.3.1 Ag の移動

はじめに、薄膜試料における実験結果を掲げる。図 4-2. は、コロナ放電に ~ 1 時間さらした後の、試料（ただし、透明電極基板）の Ag 濃度の空間分布である。横軸は試料の位置で、 $X \geq 0$ の領域をコロナ放電にさらした。縦軸は、試料の元の Ag 濃度（25 at.%）からの増減を表す。

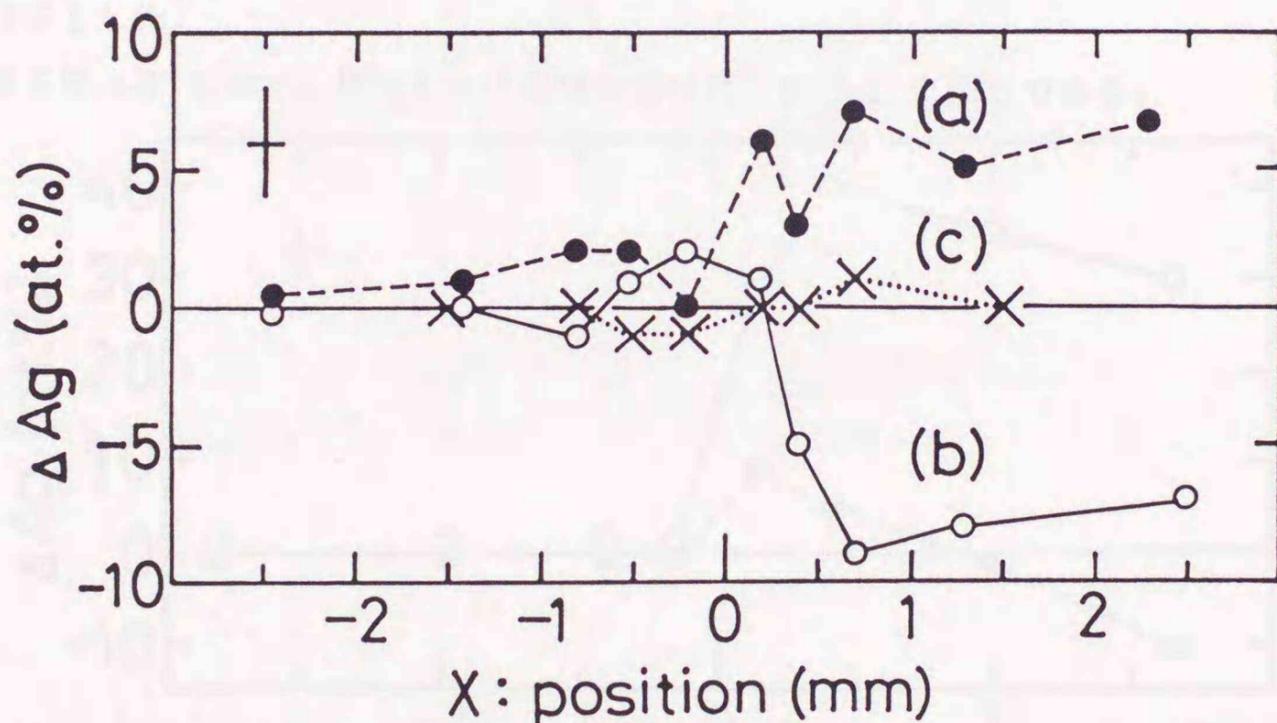


図 4-2. : 透明電極基板上の $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドーピング薄膜における、コロナ放電による Ag の移動。針の極性はそれぞれ、(a) $-$, (b) $+$, (c) 交流（50 Hz）である。試料（(a) - (c) で別々）の $X \geq 0$ の領域を ~ 1 時間コロナ放電にさらした後の結果である。

図からわかるように、針の極性がそれぞれ $-$, $+$ のときは、試料のコロナ放電にさらされた領域で Ag 濃度が増加または減少しており、針に交流電圧をかけた場合、試料の Ag 濃度変化は誤差の範囲で認められなかった。また、針の極性が $-$ あるいは $+$ のとき、試料

のマスクで覆った領域における Ag 濃度の変化は、コロナ放電にさらされた領域のそれと比べて小さいことがわかる。さらに、Ag 濃度変化が生じた領域における試料の As と S の組成比は、変化しているように見えなかった。この結果は、ガラス基板上の薄膜試料およびバルク試料（後出）についても、定性的に再現した。以上のことから、Ag-As-S ガラスをコロナ放電にさらしたとき、針の極性が - の場合には試料内部の Ag が表面へ移動し、針の極性が + の場合には表面付近の Ag が試料内部へ移動した、と、考えることができる。ただし、コロナ放電による Ag の移動における組成分析の結果は、あくまでも試料表面の組成に重みがかかっているものを見ているだけで、試料の厚さ方向に関する Ag 濃度分布は現在のところわかっていない。したがって、Ag の移動に関する量子効率などは、現段階で求めることは不可能である。

次に、Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電による Ag の移動に関して、可逆性の有無について述べる。ここでは試料として $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ バルク試料を用いたこと以外、実験条件は上で述べたものとすべて同じである。まず試料の半分を、針の極性が - のコロナ放電にさらして組成分析した後、同じ領域を、今度は針の極性が + のコロナ放電にさらして組成分析をした。

結果を図 4-3. に示す。横軸および縦軸の意味は、図 4-2. と同じである。

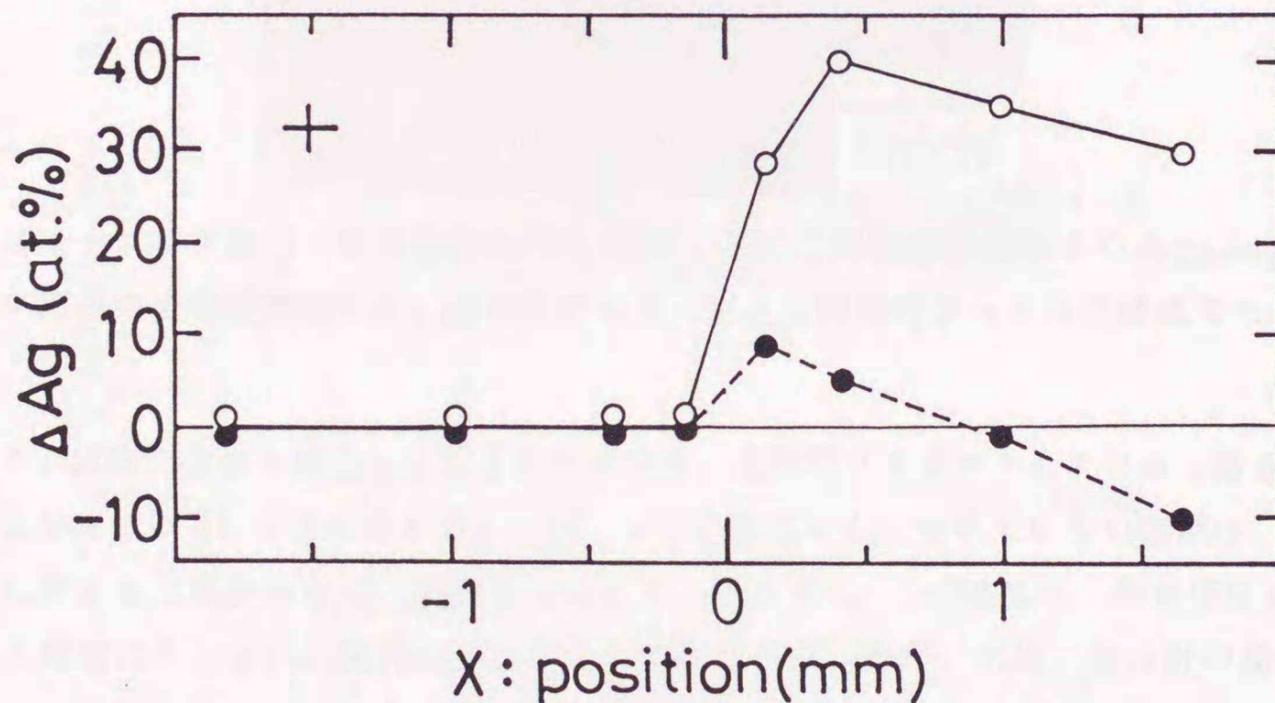


図 4-3. : $Ag_{25}As_{25}S_{50}$ バルクガラスにおける、コロナ放電下による Ag の移動の可逆性に関する実験結果。○と実線は $X \geq 0$ を針の極性が - のコロナ放電に ~ 1 時間さらした後の結果で、●と破線はその後同じ領域を針の極性が + のコロナ放電に ~ 1 時間さらした後の結果である。

図から、はじめに針の極性が - のコロナ放電にさらすことによって試料の Ag 濃度が増加し、その後同じ領域を針の極性が + のコロナ放電にさらすことによって試料の Ag 濃度が減少していることがわかる。したがって、Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電による Ag の移動は、可逆性を有していると結論できる。

ここで、以上の実験で用いた試料について、光学顕微鏡および SEM によって表面の観察を行ったので、その結果を簡単に述べる。コロナ放電にさらされた、透明電極基板上の $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドープ薄膜の光学顕微鏡写真を、図 4-4. に示す。図の右半分が、針の極性が + のコロナ放電にさらされた領域である。

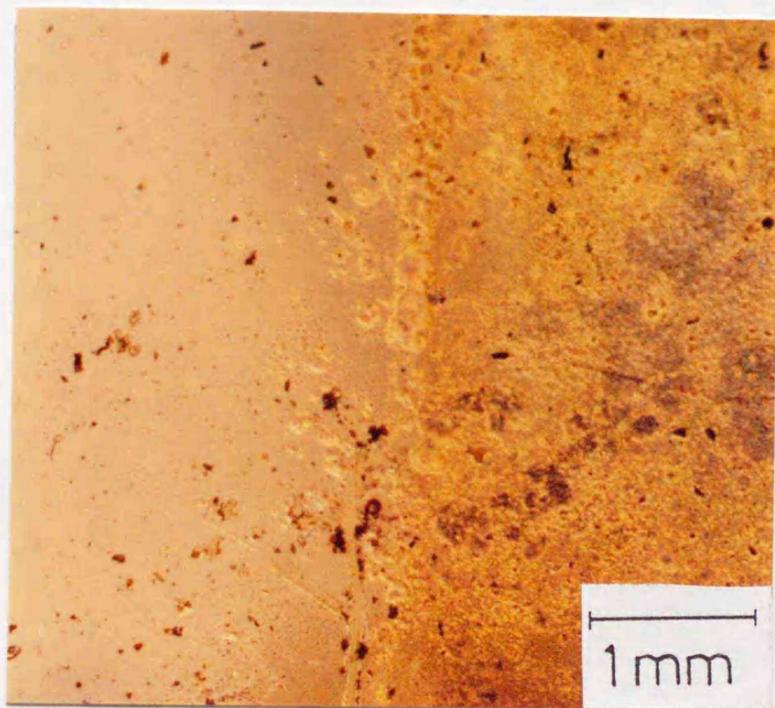


図 4-4. : コロナ放電（針の極性は +）にさらされた透明電極基板上的 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドープ薄膜の光学顕微鏡写真。図の右半分が、コロナ放電にさらされた領域である。

図から、試料のコロナ放電にさらされた領域は、全体的にザラザラしている（あるいは不均一になっている）ことがわかる。一方、コロナ放電にさらされていない領域は、試料は均一に見える（黒色の点は、表面についたゴミである）。この結果は、針の極性が - のコロナ放電にさらされた試料についても定性的に再現したが、不均一性は針の極性が + の場合の方が著しかった。また、針に交流電圧をかけた場合のコロナ放電にさらされた試料については、表面は均一のままに見え、特に変化は認められなかった。なお、ガラス基板上の薄膜試料で、針の極性が + のコロナ放電にさらされたものでは、樹枝状の析出物が観測された。以上の結果は SEM による表面観察においても、大した違いは認められなかった。以上のことから、図 4-2., 4-3. の結果は、あくまでも組成分析の空間分解能 $\sim 200 \mu\text{m}$ の平均値である、ということに注意する必要がある。

4.3.2 x 線回折測定

コロナ放電にさらした試料について、x 線回折測定を行った。このことについて述べる。

まず、実験方法について述べる。x 線回折測定は、ディフラクトメータ（理学電機: RU-300）を用い室温・真空中（ $\sim 10^{-5}$ torr）で行った。線源には Cu を用い、管電圧と管電流はそれぞれ 50 kV と 250 mA にした。また、x 線のカウンターとしてシンチレーションカウンターを用い、その前にはモノクロメータをつけた。測定は主に 2θ スキャン（ θ は 5° に固定）で行い、1 スキャンに要した時間はおよそ 20 分であった。

図 4-5. に、針の極性が (a) + および (b) - のコロナ放電にさらした試料（ガラス基板上の $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドープ薄膜）の、x 線回折測定の結果を示す。図で横軸 2θ は x 線の回折角で、縦軸は x 線の回折強度である。

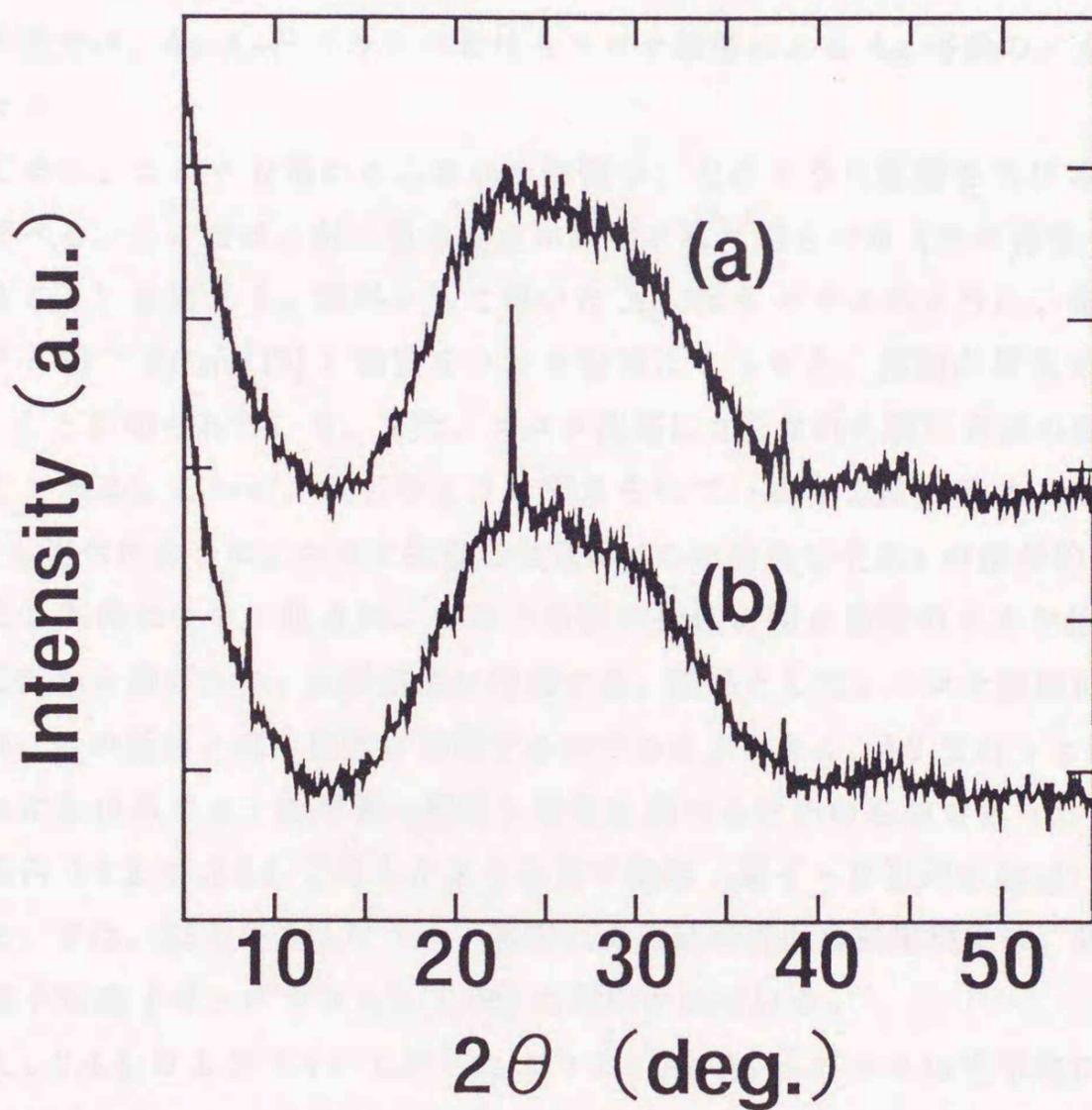


図 4-5. : 針の極性が (a) + および (b) - のコロナ放電にさらした、ガラス基板上の $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドープ薄膜試料の、x 線回折パターン。

図からわかるように、x線回折パターンは大ざっぱにはハローを示している（大部分の信号は、基板からのものである）。しかしながら注意深く見ると、 $2\theta \simeq 38^\circ$ および 44° にピークが認められる。これは、ASTM カード [52] による同定の結果、Ag の (111) 面および (200) 面によるピークであることがわかった。また、(b) において $2\theta \simeq 8^\circ$ および 23° のピークは、何の結晶によるものか同定は不可能であった。この結果は、透明電極基板上の試料についても再現した。以上のことから、Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電では、移動した Ag は結晶（金属）になったことがわかる。なお、針に交流電圧を印加したときのコロナ放電にさらした試料では、ハローパターンを示すのみで結晶によるピークは認められず、試料はガラスのままであることがわかった。

4.4 コロナ放電による Ag 移動のメカニズム

この節では、Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電による Ag 移動のメカニズムについて考察する。

はじめに、コロナ放電にさらされた物質が、どのような影響を受けるのかについて簡単に述べる。ここでは、針に直流電圧が印加された場合のみ（針の極性を + あるいは - にすること）を考える。試料として用いた Ag-As-S ガラスのように、電気伝導度の低い（ $10^{-7} - 10^{-4}$ S/cm [15]）物質をコロナ放電にさらすと、表面が帯電する（コロナ帯電 [96]）ことが知られている。また、コロナ放電にさらされた試料表面の極性は、針の極性と同じである。これは、以下のように考えられている（文献 [96] および図 4-6. 参照）。4.1 でも述べたように、コロナ放電とは気体（この場合は空気）の部分的絶縁破壊である。このとき気体はイオン化され、このうち針の極性と同じ極性のイオンは静電的な斥力によって針から遠ざかり、試料表面に付着する。結果として、コロナ放電にさらされた試料表面は、針の極性と同じ極性に帯電するのである。つまり、4.2 で行った実験は、Ag-As-S ガラスにおけるイオンの帯電（照射）効果を調べるためのものであったのである。なお、この場合 2.4.2 や 3.4.1 で考えたような電子励起（電子・正孔対の励起）は生じないと思われる。また、以上のようなコロナ放電による試料表面の帯電現象は、我々の身近において、電子写真（ゼログラフィ）[1, 96] に利用されている。

また、2.4.1 および 3.4.1 で述べたように、Ag-As-S ガラスは光学的に約 2 eV のバンドギャップエネルギーを有する [17] 半導体であり、電気的には正孔（ $\sim 10^{-8}$ S/cm）と Ag^+ イオン（ $10^{-7} - 10^{-4}$ S/cm）の伝導を合わせもつ混合伝導体 [17, 58] である。

以上のことを考慮して、Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電による Ag 移動のメカニズムを考察する。ここでは、定性的なモデルを述べるにとどめる。図 4-6. は、モデルの模

式図で試料の断面図を表している。また、図で (a), (b) はそれぞれ針の極性が +, - の場合を想定している。

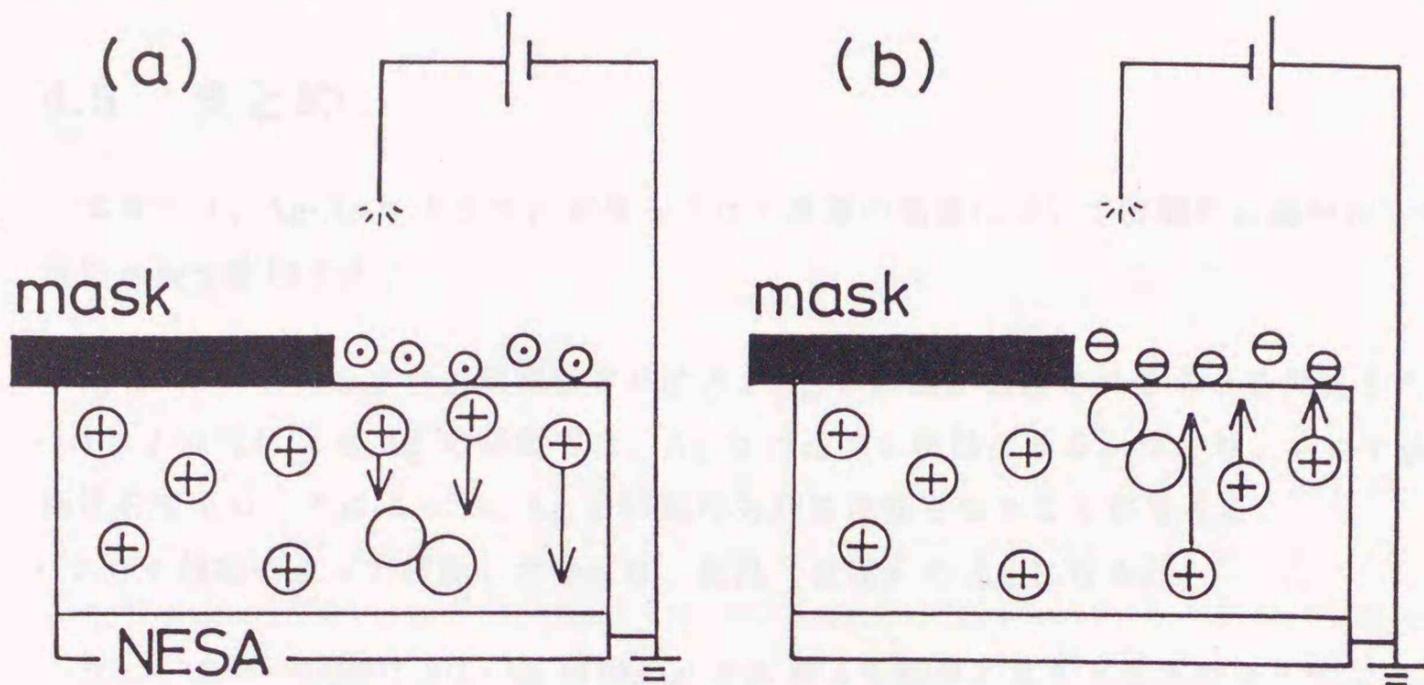


図 4-6. : Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電による Ag 移動のメカニズム。(a), (b) はそれぞれ針の極性が +, - の場合を表している。図中、⊕, ○, ⊙ および ⊖ は、それぞれ Ag-As-S ガラス中の Ag^+ イオン、中性 (金属) Ag、コロナ放電によって発生した + および - イオンを表す。

図 4-6.(a) の場合、コロナ放電によって発生した + イオンが試料表面に付着し、表面が + に帯電するので、試料表面から内部へ向かう電場が生じるものと考えられる。この電場によって、Ag-As-S ガラスの Ag^+ イオンの試料表面から内部への移動が誘起される。結果として、試料表面でのガラスの Ag 濃度が減少すると考えられる。図 4-6.(b) の場合は、以上のモデルで逆の過程を考えれば良い。つまり、コロナ放電によって発生した - イオンが試料表面に付着し、表面が - に帯電するので、試料内部から表面へ向かう電場が生じるものと考えられる。この電場によって、Ag-As-S ガラスの Ag^+ イオンの試料内部から表面への移動が誘起される。結果として、試料表面でのガラスの Ag 濃度が増加すると考えられる。なお、針に交流電圧を印加した場合、一般に試料表面の電荷を中和する効果がある [96] ことが知られている。この場合、試料内部に電場は発生しない。このことから、Ag-As-S ガラスを交流のコロナ放電にさらしても Ag の移動が生じなかった (図 4-2.(c)) ことは、もっともらしく思われる。

次に、コロナ放電 (直流) にさらされた Ag-As-S ガラスにおいて、何故結晶の Ag ができる (図 4-5.) のかについて考察する。先に述べたように、コロナ放電にさらされた

物質は、イオン化した気体によって帯電する。このとき生じた電場によって、ガラス中の Ag^+ イオンが移動する際、この気体が核となって、 Ag の結晶が成長するのかもしれない。

4.5 まとめ

本章では、 Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電の効果について実験的に調べた。まず、実験結果を整理する。

- ・ Ag-As-S ガラスをコロナ放電にさらすと、 Ag の移動が誘起されることを発見した。
- ・ コロナ放電による Ag の移動では、 Ag は可逆的に移動できる。つまり、コロナ放電の極性を変えることによって、 Ag の移動の方向を逆転させることができる。
- ・ コロナ放電によって移動した Ag は、結晶（金属）の Ag になる。

次に、コロナ放電による Ag 移動のメカニズムを簡単に言うと以下のようなになる。

- ・ コロナ放電によって発生した $+$ イオンが試料表面に付着し、表面が帯電し試料内部に電場が生じる。この電場によって、 Ag-As-S ガラスの Ag^+ イオンの移動が誘起される。結果として、試料表面でのガラスの Ag 濃度が変化すると考えられる。

第 5 章

ガラス中の原子（イオン）の粒子線照射による移動

この章では、第 2 章から第 4 章までの内容を受けて、粒子線照射によって誘起されるガラス中の原子（またはイオン）の移動について、考察をすすめる。5.1 では、主に光誘起化学修飾（PCM）と電子線誘起化学修飾（ECM）について、その諸特性を比較検討する。5.2 では、カルコゲナイドガラス中の Ag の移動について、第 1 章序論で述べた Ag のドーブおよび析出現象をも含めて考察をすすめる。また 5.3 では、カルコゲナイドガラス以外の材料における、粒子線照射による原子（またはイオン）の移動現象について言及し、各材料における現象の特異性を論ずる。

5.1 光誘起化学修飾と電子線誘起化学修飾

5.1.1 Ag の移動量の比較

はじめに、Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける粒子線（主に、光および電子線）照射による Ag の移動に関して、PCM と ECM での試料の粒子線照射領域における Ag 濃度の増加量（速度）について比較・検討する [49]。

まず、PCM および ECM における実験条件（2.3.2 と 3.3.2.2）について、もう一度整理する。

試料として、バルクガラスを用いた。大きさを $\sim 3 \times 3$ mm、厚さを 0.15 - 1 mm に加工し、片面をアルミナ粉末を用いて鏡面に研磨した。

PCM は、次のようにして発現させた。光照射は、光源として 250 W 超高圧水銀灯（USHIO: USH-250D）を用い、光強度を ~ 50 mW/cm² として、室温・真空中（ $\sim 10^{-1}$ Pa）で行った。このときの光強度は、単位時間・単位面積あたりの照射光子数にして $\sim 10^{17}$ photons/cm²·s に相当する。また、一定時間光照射した後、試料の組成を XMA（PHILLIPS: EDAX-9100）によって調べた。なお、実験方法の詳細については、2.2 を参照されたい。

ECM は、次のようにして発現させた。電子線照射は、SEM (AKASHI: ISI DS-130) を用いて室温・真空中 ($\sim 10^{-3}$ Pa) で行った。電子線照射条件は、以下の通りである。電子線加速電圧を 10 kV とし、入射電子線電流を ~ 600 pA とした。また、電子線のスポット径は $\sim 0.2 \mu\text{m}$ である。ただし、電子線照射は $\sim 2 \mu\text{m}$ の正方形の領域を、0.1 秒の周期でスキャンするようにした。このとき、平均的な電子線電流密度は $\sim 100 \text{ pA}/\mu\text{m}^2$ であり、単位時間・単位面積あたりの照射電子数にして $\sim 10^{17} \text{ electrons}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ に相当する。また試料の組成は、XMA によって実時間で調べた。なお、実験方法の詳細については、3.2 を参照されたい。

PCM と ECM について、試料の光および電子線照射領域における Ag 濃度の変化量を比較・検討するにあたって、上の実験条件の妥当性について述べる。まず、光および電子線の照射粒子線密度は、ともに $\sim 10^{17} \text{ quanta}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ となっている [49]。また、各粒子線の試料への侵入長は、ともに $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度であると思われる。このことは、光の侵入長については図 2-8. を、加速電圧が 10 kV の電子線の侵入深さについては文献 [79] を参照されたい。

図 5-1. に、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラスでの (a) PCM および (b) ECM における、光または電子線照射領域での Ag 濃度増加の時間依存性を示す。ここで、(a) PCM は図 2-14. のデータを、(b) ECM は図 3-5. の ○ 印のデータをプロットし直したものである。また、 $\text{Ag}_{25}\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}$ および $\text{Ag}_{25}\text{As}_{30}\text{Se}_{45}$ バルクガラスについても、同じ実験条件で得られたデータをプロットした。なお、これらのガラスは、Ag 濃度が 25 at.% という点で共通している。

図から、次のことがわかる。例えば厚さが 1 mm の $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスにおいて、PCM では 1 時間の光照射で、試料の Ag 濃度が 6 at.% しか増加していないにも関わらず、ECM ではわずか ~ 1 分の電子線照射で、試料の Ag 濃度が ~ 50 at.% も増加している。つまり、PCM では Ag 濃度の増加速度は $\sim 0.1 \text{ at.}/\text{min.}$ であり、ECM では Ag 濃度の増加速度は $\sim 50 \text{ at.}/\text{min.}$ である。したがって、ECM における試料の電子線照射領域での Ag 濃度の増加速度は、PCM における試料の光照射領域での Ag 濃度の増加速度に比べて、約 500 倍も速いことがわかる。

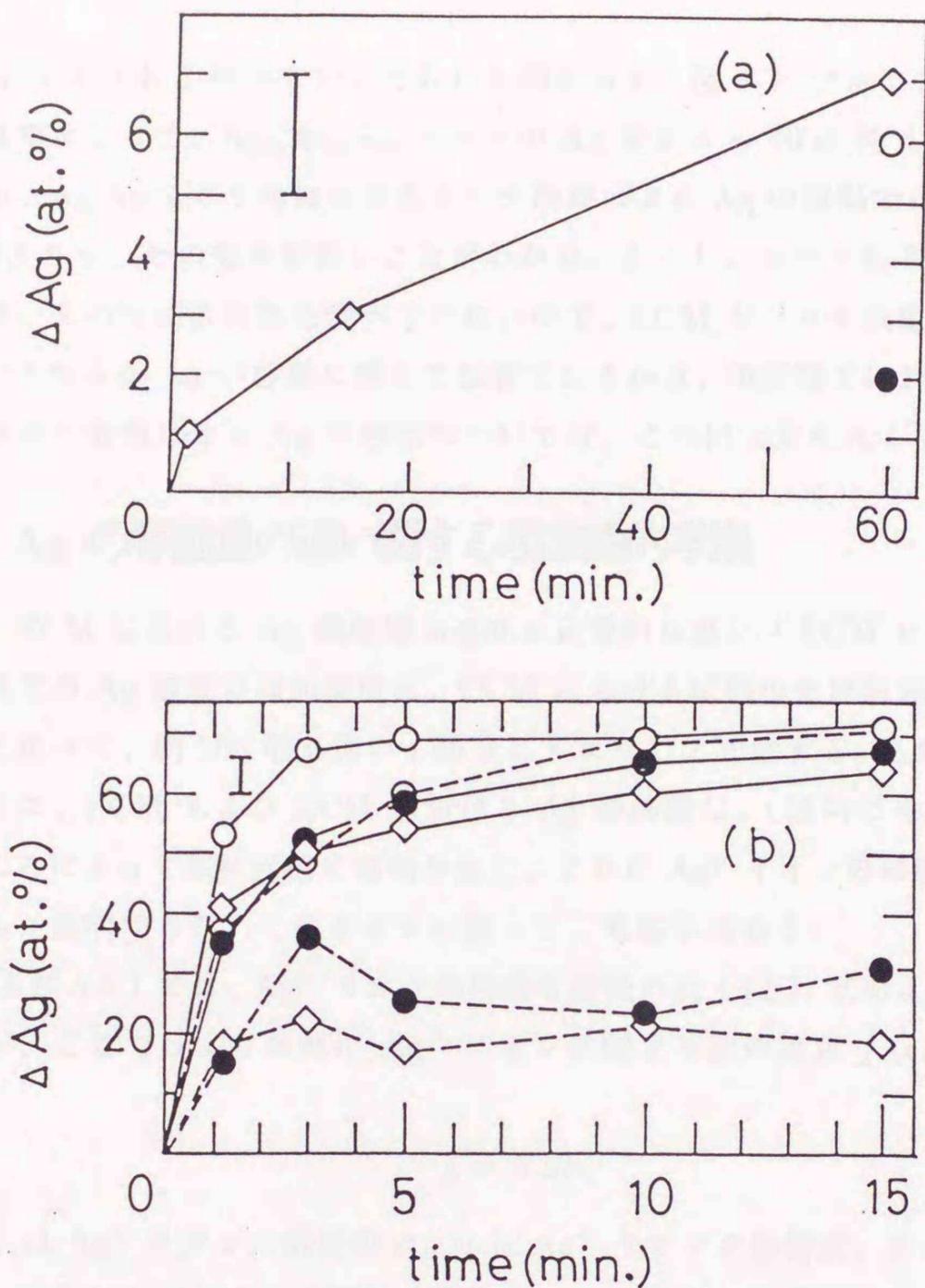


図 5-1. : Ag-As(Ge)-(Se) ガラスの、(a) 光および (b) 電子線照射による照射領域における Ag 濃度増加の時間依存性。図中の記号は、次の通りである。○: $Ag_{25}As_{25}S_{50}$, ●: $Ag_{25}Ge_{25}S_{50}$, ◇: $Ag_{25}As_{30}Se_{45}$ 、また、試料の厚さは (a) ではすべて ~ 1 mm で、(b) では実線および破線が、それぞれ 1 mm, 150 μm のものを表す。

次に、Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電による Ag の移動量 (第 4 章) について、光誘起化学修飾および電子線誘起化学修飾と比較する。4.2.2 によれば、コロナ放電によって試料に流れた電流密度を用いて計算したイオン (1 価と仮定) 流の密度は、 $\sim 10^{14}$ ions/cm²·s である (コロナ放電の実験では、装置の都合上 Ag-As-S ガラスへのコロナ放電による電流値を自由に制御できなかった)。つまり、光および電子線の密度 $\sim 10^{17}$

quanta/cm²·s よりも 3 桁小さい。それにも関わらず、図 4-3. で示したように ~1 時間のコロナ放電によって、Ag₂₅As₂₅S₅₀ バルクの Ag 濃度は ~40 at.% も変化している。このことから、Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電による Ag の移動では、PCM における Ag の移動よりも、その効率が良いことがわかる。ただし、コロナ放電による Ag の移動については、その時間依存性を調べていないので、ECM とコロナ放電による Ag の移動を比べて、どちらが Ag の移動に関して顕著であるかは、現段階ではわからない。いずれにせよ、コロナ放電による Ag の移動については、これ以上立ち入らない。

5.1.2 Ag の移動量の違いに関する現象論的考察

PCM と ECM における Ag 濃度増加速度の定量的な違い (ECM における試料の電子線照射領域での Ag 濃度の増加速度は、PCM における試料の光照射領域での Ag 濃度の増加速度に比べて、約 500 倍も速い：図 5-1.) について考察する。2.4.2 および 3.4.1 で述べたように、PCM および ECM における Ag の移動は、「試料に光あるいは電子線を照射することによって試料内部に電場が生じ、これが Ag⁺ イオンの移動を誘起する」、というモデルで説明できた。このモデルに則って、考察を進める。

2.4.2 および 3.4.1 では、Ag⁺ イオンの移動を連続の式 ((2.3) 式および (3.3), (3.4) 式) で扱ったが、ここではより単純に Ag⁺ イオンに関する次の流束 j (cm⁻²s⁻¹) の式で考える。

$$j = N\mu E, \quad (5.1)$$

ここで、 N は Ag⁺ イオンの数密度で、 μ は Ag⁺ イオンの移動度、 E は光または電子線照射によって生じた試料内部の電場の強さである。以下では PCM または ECM における、 E の値を見積り、 N , μ の値について言及する。

まず、電場 E の値を見積もる。光照射 (PCM) によって試料内部に発生する E の値は、2.3.3 の Ag₂₅As₂₅S₅₀ バルクにおける光起電圧測定の結果から、次のように計算した。室温で光強度を ~50 mW/cm² とした場合の光起電圧は ~50 mV (図 2-21.) であり、このときの試料の厚さは ~100 μm であった。したがって、光照射によって試料内部に発生する電場は、~5 V/cm 程度である。一方、電子線照射 (ECM) によって試料内部に発生する E の値は、次のように見積もった。図 5-1.(b) における実験で、試料の厚さが ~150 μm のとき、電子線照射による試料電流 (吸収電流) [46] は ~200 pA であり、試料の比抵抗 (~10⁶ Ωcm [17]) と試料の大きさを考慮して計算した試料の抵抗値は ~10¹¹ Ω であった。したがって、試料内部の電場は ~10³ V/cm 程度と推定される。

次に、Ag⁺ イオンの数密度 N および Ag⁺ イオンの移動度 μ の値について述べる。文

献 [16] によれば、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクにおいて移動に寄与できる Ag^+ イオンの数密度は、室温・暗中で $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、このような Ag^+ イオンの移動度は $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。光照射下での $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルク (PCM) における N および μ については、ひとまず (後述) これらの値を用いることにする。しかしながら、電子線照射下の $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルク (ECM) では、上の値を用いることはできない。何故ならば図 3-2. からわかるように、ECM では試料中のすべての Ag が移動に寄与しているからである。この場合、 N の値として $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ を用いるのがもっともらしいと思われる。同様に、 μ の値は試料中のすべての Ag に関する値を用いなければならない。この場合、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラス中の Ag^+ イオンの室温における拡散係数 D の値 $\sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ [54] と、アインシュタインの関係式 $\mu = eD/k_B T$ (k_B はボルツマン定数で T は絶対温度) を用いて計算した値 $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を用いる。なお、 N, μ および素電荷 q の積 $N\mu q$ は試料の電気伝導度 [15-17] であり、その値は光および電子線照射下においてともに $\sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ となる。

以上の見積りから、 $j = N\mu E$ の値を計算する。PCM においては $\sim 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となり、ECM においては $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となる。つまり、ECM における j の値は、PCM における j の値より 200 倍大きいことがわかる。このことは、ECM における試料の電子線照射領域での Ag 濃度の増加速度が、PCM における試料の光照射領域での Ag 濃度の増加速度に比べて約 500 倍も速い、という実験事実 (図 5-1.) と桁で一致している。

以上のことから、PCM と ECM における Ag 濃度の増加速度の定量的な違いが、現象論的に説明できた。また、PCM と ECM における Ag 濃度の増加速度が異なる主な原因は、 N, μ の積の値が光および電子線照射下で同じである (前述) ことから、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスを粒子線照射したときに試料内部に発生する電場の大きさが異なる (PCM では $\sim 5 \text{ V/cm}$ 、ECM では $\sim 10^3 \text{ V/cm}$) ことにある [49] と考えられる。

それでは、 E の値が光照射の場合 (PCM) と電子線照射の場合 (ECM) で、何故異なるのか? 以下に、その原因について考察する。なお 5.1.3 において、PCM と ECM で Ag 濃度の増加速度が異なる他の原因を模索する。

まず、PCM および ECM における Ag 移動のメカニズムのモデルを、もう一度整理する。PCM では (図 2-22. および 2-23. 参照)、「試料に光照射すると試料内部に電子・正孔対が励起され、このうち正孔が拡散することによって試料に内部電場が生じ、この電場によって Ag^+ イオンが移動する」、と考えた。一方 ECM では (図 3-7. 参照)、「試料に電子線照射すると、(A) 照射された電子または (B) 試料内部に電子・正孔対が励起されこのうち正孔が拡散することによって、試料に内部電場が生じ、この電場によって Ag^+ イオンが移動する」、と考えた。現在のところ ECM における Ag 移動のモデルにおいて、

(A), (B) のいずれがより妥当であるかはっきりしていないが (第3章)、以下で E の値の違いについて考察する。

はじめに、(A) が正しいとして E の値の違いは次のように説明できるかもしれない [49]。ECM では電子という電荷を直接試料に照射した結果、試料内部に電場が生じると考えるのに対して、PCM では光励起キャリアのうち一方 (この場合、正孔) が拡散することによって、試料内部に電場が発生すると考えた。このとき、光照射による電場の大きさは、正孔の拡散係数 D_h の大きさによることは、式 (2.5) および (2.6) から明らかである。したがって、PCM における光照射によって生じる試料内部の電場の大きさ E は、主に Ag-As-S ガラスにおける正孔の拡散係数に支配され、結果として電子線照射によって発生する電場よりも小さいのかもしれない。

一方 (B) が正しいとしたら、 E の値の違いは次のように説明できるかもしれない。3.4.1 で述べたように、試料に電子線を照射したとき、電子・正孔対が励起される [84, 85] と考えられる。何故ならば、電子線のエネルギー $V (= 10 \text{ kV})$ は試料のバンドギャップエネルギー ($\sim 2 \text{ eV}$ [17]) より充分大きい [84, 85] からである。定量的には、試料に1個の電子を照射したときに励起される電子・正孔対の数 N_E は、 $N_E \simeq qV/W$ となる [84, 85] ことが知られている。ここで W は、試料のバンドギャップエネルギーより2~3倍大きな値をとる。つまり、ECM においては1個の電子線照射によって $\sim 10^3$ 個の電子・正孔対が励起されることになる。したがって (B) のモデルによれば、1個の光子 (バンドギャップ光) によって1個の電子・正孔対しか励起できない光照射の場合と比べて、電子線照射の場合で試料内部に生じる電場 E が大きくなることは、もっともらしく思われる。

5.1.3 Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける粒子線照射による Ag 移動の微視的描像

暗中所ける Ag の移動

はじめに、本研究で用いた Ag-As-S ガラスにおける、室温・暗中所での Ag 移動の微視的描像について述べる。文献 [25] によれば Ag-As-Se 系ガラスでは、すべての Ag が1価の Ag^+ イオンとして存在していることがわかっている。いま、このことが Ag-As-S 系ガラスにおいても成り立っていると仮定する。また、EXAFS [97] や中性子回折の実験 [98] から、Ag-As-S ガラス中の Ag は S と3-4配位で結合していることがわかっている。一方、5.1.2 で触れたように文献 [16] によれば、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクにおいて、直流電界 ($1-10 \text{ V/cm}$) 下で移動に寄与できる Ag^+ イオン (以後、可動 Ag^+ イオンと略称する) の数密度は、室温・暗中所で $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、このような Ag^+ イオンの移動度は $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。つまり、試料中のすべての Ag^+ イオン (数密度は $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) に対

して、 $\sim 0.1\%$ の Ag^+ イオンしか移動に寄与していないという描像が成り立つ。

以上のことから、 Ag-As-S ガラスにおける Ag^+ イオンの移動に関して、図 5-2. に示すような描像が考えられる [56]。

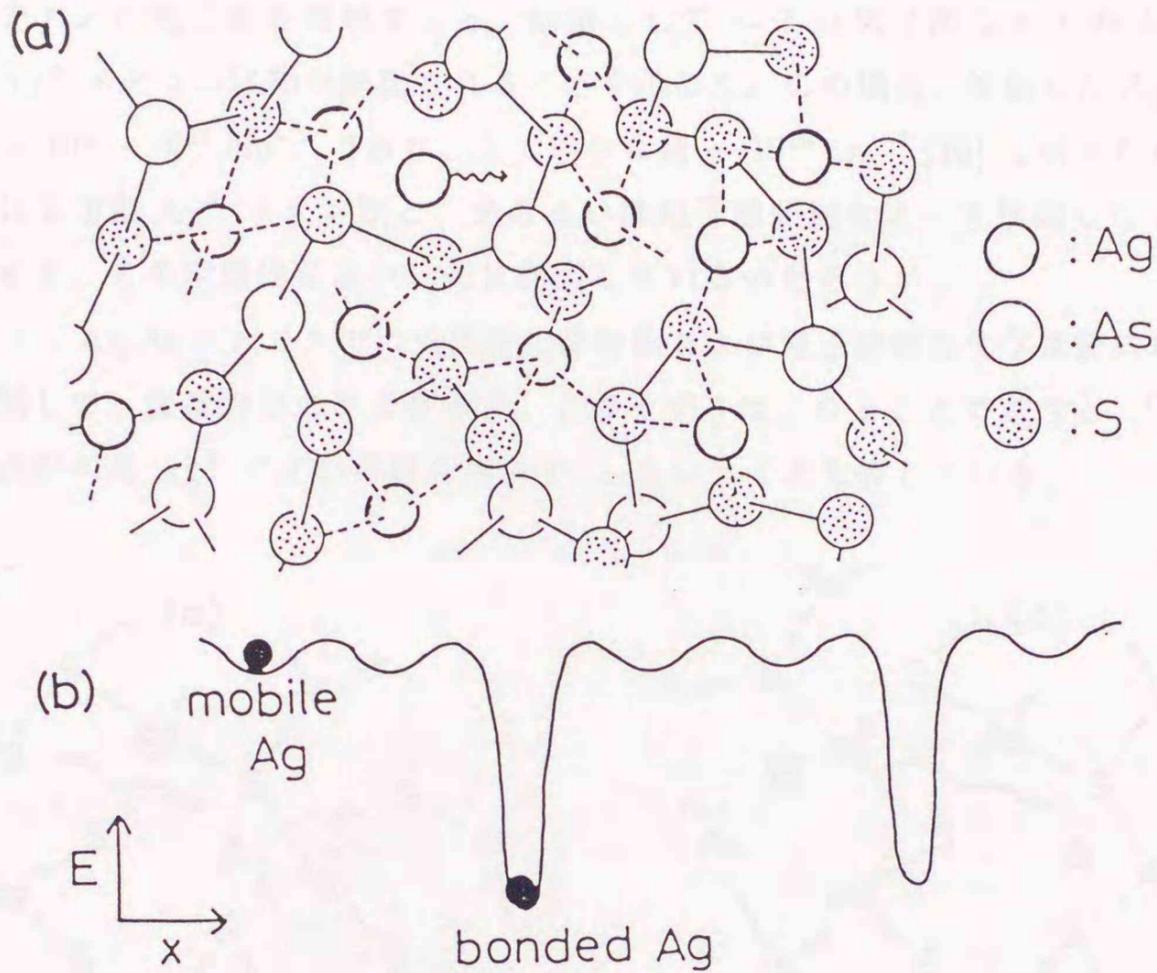


図 5-2. : Ag-As-S ガラスにおける (a) Ag^+ イオン伝導の微視的なモデルおよび (b) Ag^+ イオンに対するポテンシャルのモデル [56]。

図 5-2.(a) は、 Ag-As-S ガラスの微視的な構造を表している。ほとんどの Ag^+ イオンは、 S と結合して [97,98] ガラスのネットワークを形成するのに使われており、わずかの Ag^+ イオンが、ネットワークの隙間に存在（結晶の範疇では格子間原子のようなもの）していることがわかる。 Ag-As-S ガラスにおいて、移動に寄与できる Ag^+ イオンは後者であると考えられている。つまり、ガラスのネットワークをすり抜けるようにして、 Ag^+ イオンが移動するのである。また図 5-2.(b) では、 Ag-As-S ガラス中の Ag^+ イオンは、エネルギー的に大きく 2 種類に分けられることを示している。深いポテンシャルに捕らえられているのは、同図 (a) において S と結合し、移動に寄与しない Ag^+ イオンであり、ポテンシャルの浅い部分に存在しているのは、同図 (b) においてガラス構造の隙間に存在

し、移動に寄与できる Ag^+ イオンである。

光および電子線照射による Ag の移動

本研究の第2章（光誘起化学修飾）および第3章（電子線誘起化学修飾）では、 Ag-As-S ガラスに光および電子線を照射すると、結果として $\sim 3 \text{ at.}\%$ （図 2-6.）から全て（図 3-2.）の Ag^+ イオンの移動が誘起されることを示した。この場合、移動した Ag^+ イオンの数密度は $10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であり、上で述べた値 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [16] と明らかに異なる。暗中所ける可動 Ag^+ イオン数と、光あるいは電子線照射によって移動した Ag^+ イオン数に関する、この定量的な違いは何に起因しているのだろうか？

図 5-3. に、 Ag-As-S ガラスでの光誘起化学修飾および電子線誘起化学修飾における Ag の移動に関して、微視的なモデルを示す。このモデルは、ひとこと言くと、「拡散した光励起正孔が可動 Ag^+ イオンの数を増やす」、ということを表している。

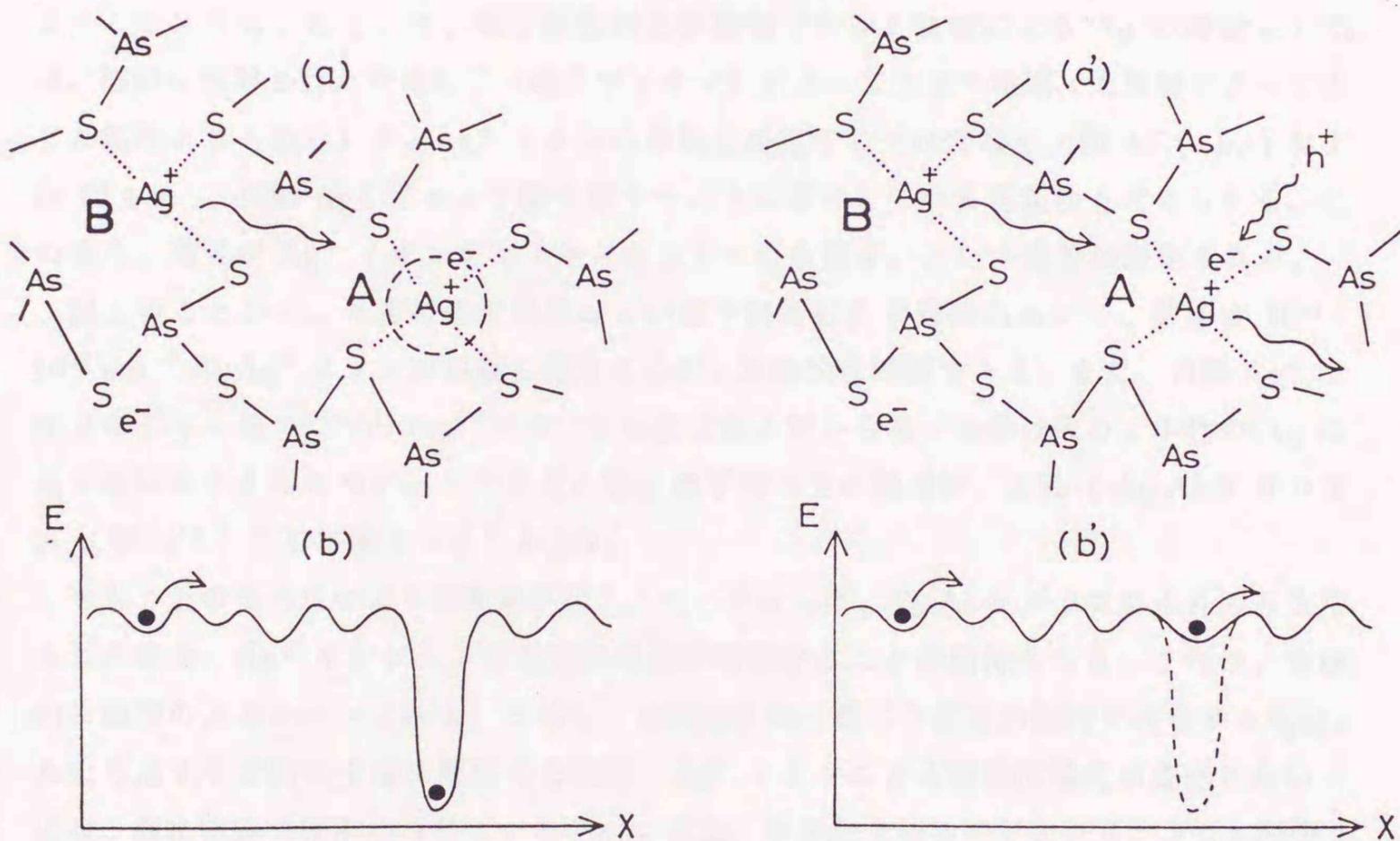


図 5-3. : Ag-As-S ガラスにおける (a), (a') Ag の移動に関する微視的描像および (b), (b') ポテンシャルのモデル。(a), (b) は暗中所ける状態を、(a'), (b') は光および電子線照射したときの状態を表す。図中の記号で e^- , h^+ は、それぞれ電子、正孔を表す。また、原子の結合に関して実線は共有結合を表し、点線はイオン結合（あるいは配位結合）を表す。

まず暗中には、ほとんどの Ag^+ イオンは周りの S とイオン結合（または配位結合）しており、かつ、電子が存在している（図 5-3.(a) の A）。 Ag^+ イオンは、電子からのクーロン力で、この位置に強く束縛されている（図 5-3.(b) の A）。中には、電子が Ag^+ イオンから離れた位置に存在する（図 5-3.(a) の B）場合もあるかもしれない。このような Ag^+ イオンは束縛されておらず（図 5-3.(b) の B）、図 5-2. で述べた可動 Ag^+ イオンに相当すると考えられる。

ここで Ag-As-S ガラスに、光または電子線を照射した場合を考える。2.4.2 および 3.4.1 で述べたように、このとき照射領域から非照射領域へ正孔が拡散する（図 2-22., 2-23. および 図 3-7.(a',b',c')）。正孔は、主に Ag^+ イオンの近傍に存在している電子と再結合する（図 5-3.(a)）。電子が消滅することによって、 Ag^+ イオンを束縛していたクーロン力はなくなり（図 5-3.(b')）、この Ag^+ イオンは可動となる（図 5-3.(a')）かもしれない。結果として、可動 Ag^+ イオンの数が増加する（あるいは可動 Ag^+ イオンを生成している）ことになる。あるいは、電子線誘起化学修飾（コロナ放電による Ag の移動も）では、試料に照射された荷電粒子（電子やイオン）によって生じた電場（光照射によって生じた電場よりも強い）が、 Ag^+ イオンの移動を誘起するだけでなく（図 3-7.(a,b,c) および 図 4-6.）、可動 Ag^+ イオンの数を増やすことに寄与している可能性も考えられる。この場合、電界が Ag^+ イオンを電子からむりやり引き離す、という描像が想像される。

以上のことから、光誘起化学修飾および電子線誘起化学修飾において、数密度 $10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の Ag^+ イオンが移動し得ることが、定性的に理解できる。また、可動 Ag^+ イオンのごく一部（ $\leq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ）は、S の孤立電子対から電子を受け取り、中性の Ag になっているかもしれない。このとき、孤立電子対の空の軌道は、正孔（Ag-As-S ガラスは p 型 [17]）として働くかもしれない。

もし、上のモデルのような現象が起こっているならば、Ag-As-S ガラスに正孔のみを注入した場合、 Ag^+ イオンによる電気伝導度が増加することが期待される。これは、実験的に興味のあるテーマである。ただし、光励起された電子と正孔が同時に存在する場合、たとえば光を試料の全面に照射した場合、 Ag^+ イオンによる電気伝導度が変化しないことは、既に実験で確かめられている [18]。なお、水素化アモルファスシリコン（a-Si:H）では、光照射によって（熱的原因ではなく）H の拡散係数が増加することが報告されている [99, 100]。これは、励起されたキャリアが Si と H の結合を切って、拡散に寄与できる H の数が増加したためであると考えられている [99, 100]。

しかしながら上のモデルには、いくつかの問題点がある。まず、本研究で用いた光強度（主に、 $\sim 50 \text{ mW/cm}^2$ ）あるいは電子線電流密度（主に、 $10 \text{ pA}/\mu\text{m}^2 - 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ ）で、可動 Ag^+ イオン数を $10^2 - 10^3$ 倍にするだけの正孔が供給できるかどうかは、不明であ

る。これは、Ag-As-S ガラスにおける、正孔の再結合定数や拡散長が不明である [51] ことに起因する。また、図 5-3.(a) によれば、室温・暗中で試料中に $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ もの、孤立した電子が存在している。このようなことが、現実的に起こり得るかは疑問である。要するに、Ag-As-S ガラスにおける光 - 正孔 (電子) - イオン相互作用に関して、微視的な立場から理解を深めるためには、 Ag^+ イオンの移動に関する研究はもちろんのこと、電子・正孔に関する研究も必要である。このことは、この分野における今後の課題である。

5.1.4 諸特性の比較・検討

最後に、PCM と ECM における Ag の移動に関して、表 5-1. に掲げた数点の実験事実 (第 2 章および第 3 章) について比較検討をする。

特性	PCM	ECM
量子効率	$\sim 10^{-3}$	1
可逆性	あり	なし
組成依存性	$\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ で Ag 濃度の増加量が最大	$\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ で Ag 濃度の増加量が最大

表 5-1. : PCM と ECM の諸特性の比較。

はじめに、量子効率について述べる。表 5-1. より、Ag を効率良く動かしたいならば、電子線照射の方が有利ということになる。この違いは、粒子線照射によって試料内部に生じる電場の大きさの違い (5.1.2)、あるいは可動 Ag^+ イオン数の増加量の違い (5.1.3) を反映しているものと思われる。

次に、可逆性の有無について述べる。PCM においては、光照射後の試料はガラスのまま (2.3.1) であった。このことは、2.4.2 のモデルに則れば、Ag の移動が可逆的であることはもっともらしい。一方 ECM においては、試料の電子線照射領域がガラスのままであるのか何らかの結晶化が起こっているのかは不明である。しかしながら、電子線照射領域の Ag がコロイド状になっていれば (3.4.1 および 文献 [87, 88])、Ag は再び移動することができず、結果として ECM では可逆性が見られないのかもしれない。

最後に、組成依存性について述べる。PCM および ECM とともに、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の組成 (の近傍) で照射領域の Ag 濃度増加量が最大となった (図 2-14. および 3-4.)。このことは、試料の自由エネルギーの組成依存性を考慮 (2.4.3 および 3.4.3) すると、説明できると考えている。

5.2 カルコゲナイドガラスにおける粒子線照射による Ag の移動

ここでは、カルコゲナイドガラスにおける粒子線照射による Ag の移動について、Ag のドーピング（第 1 章および文献 [19, 20]）、Ag の析出（第 1 章および文献 [19-22]）および Ag の化学修飾（第 2 章、第 3 章および文献 [20, 36, 49, 50]）について概観し、それぞれの諸特性を比較・検討する。

各現象における Ag 移動のメカニズムおよびその組成依存性は、以下のように統一的に理解可能である [20, 22, 26, 36, 50] と思われる。まず Ag 移動のメカニズムに関しては、「光または電子線照射によって試料内部に電子・正孔対が励起され、この正孔の拡散が（あるいは電子線照射の場合、電子によって生じた試料内部の電界が） Ag^+ イオンの移動を誘起する」、と考えられている。また、組成依存性の解釈では Owen らによる Ag-As-S ガラスにおける自由エネルギー仮説 [39] が有効であると考えられている。つまり、Ag-As-S ガラスにおいては $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ の組成でガラスの自由エネルギーが最も小さくガラスとして安定である、と仮定すると、表 3-2. に記した各現象の組成依存性 [20, 36, 50] が説明できる。

次に、各現象の特異性を明らかにする。表 3-2. に、Ag-As-S ガラスにおける粒子線照射による Ag のドーピング・析出・化学修飾それぞれの諸特性をまとめて記す（Ag の化学修飾に関する特性は、本論文の第 2 章および第 3 章を参照のこと）。ただし、電子線照射による Ag の析出だけは、Ag-Ge-S ガラスによる [22] データである。

粒子線	特性	Ag のドーピング : As-S	Ag の析出 : Ag-As(Ge)-S	Ag の化学修飾 : Ag-As-S
光 (文献 [20] より 一部引用)	スペクトル 依存性 可逆性 相反則 温度依存性 組成依存性 量子効率 : (移動した Ag の数) (入射光子数)	$\hbar\omega \geq E_g$ なし 成立 高温で顕著 As ₃₃ S ₆₇ で 最大 $\sim 10^{-2}$ [101]	$\hbar\omega \geq E_g$ あり (条件付き) 成立 室温で最大 Ag 濃度 $\geq 35\text{at.}\%$ で発現 $\sim 10^{-2}$ [21]	$\hbar\omega \geq E_g$ あり 不成立 高温 ($\leq T_g$) で 顕著 Ag ₂₅ As ₂₅ S ₅₀ で 最大 $\sim 10^{-3}$
電子線	加速電圧 依存性 可逆性 相反則 組成依存性 量子効率 : (移動した Ag の数) (入射電子数)	低加速電圧で 顕著 (12 - 25 kV) [26] ? ? ? ~ 1 [26]	なし (10 - 30 kV) [22] ? ? Ag 濃度 $\geq 40 \text{at.}\%$ で 発現 [22] ~ 1 [22]	低加速電圧で 顕著 (10 - 200 kV) なし 成立 Ag ₂₅ As ₂₅ S ₅₀ 近傍で最大 ~ 1

表 3-2. : Ag-As(Ge)-S ガラスにおける粒子線照射による Ag のドーピング・析出・化学修飾それぞれの諸特性。表中で、 $\hbar\omega$, E_g はそれぞれ照射した光の光子エネルギー、試料のバンドギャップエネルギーである。なお、各現象における量子効率の値は、表中に記した各文献のデータから計算 [102] した。また、? の記号は実験データがないことを表す。

表のうち、最も注目すべきことは、量子効率の値 [102] であろう。光照射の場合、すべての現象で量子効率は $10^{-2} - 10^{-3}$ である一方、電子線照射では、すべての現象で量子効

率は ~ 1 である。つまり、カルコゲナイドガラスでの Ag の移動現象においては、光よりも電子線の方が Ag を移動させる効率が良いということがわかる。これは、5.1.2 あるいは 5.1.3 で述べたようなことが起こっているからかもしれない。また、光照射による Ag の移動現象において、化学修飾 (PCM) のみが可逆性を有する (Ag の析出現象においては、より強い光を照射しないと、Ag がガラス中に拡散しない) ことは、特筆に値する。なお、電子線照射に関してデータが足りない部分が目につく。このことについては、今後の課題としたい。

5.3 酸化物ガラス中の原子 (イオン) の移動

これまでは、カルコゲナイドガラス中の Ag の粒子線照射による移動について述べてきた。ここでは、他の物質における粒子線照射による、原子 (またはイオン) の移動現象について概観し、各材料における現象の特異性を論ずる。

結晶に粒子線照射することによって、原子 (またはイオン) が移動する現象は、古くから知られている。例えば、詳しくは述べないが、アルカリハライドでの色中心 [95] や、AgBr(Cl) での写真感光現象 [103, 104] が有名である。しかしながら、これらの現象における原子またはイオンの移動距離は、数 \AA からせいぜい $\sim 10 \mu\text{m}$ である。この点、本研究で述べた光誘起化学修飾 (PCM: 第 2 章) や電子線誘起化学修飾 (ECM: 第 3 章) では、Ag が $10 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$ も移動することは、驚くべきことである。これは、結晶は平衡系であるので原子が格子点から飛び出すのに比較的大きなエネルギーを必要とする一方、ガラスは非平衡系であるので原子がその位置から動くのに、たいしてエネルギーを必要としない (1.1)、という違いを反映したものである。

一方、ガラス材料においては、酸化物ガラス中のイオンが電子線照射によって移動する [105-110] ことが知られている。以下では、この現象とカルコゲナイドガラスにおける電子線誘起化学修飾 (ECM) について比較検討する。

はじめに、酸化物ガラスとカルコゲナイドガラスにおける電子線照射によるイオンの移動について、類似の点を挙げる。文献 [106-110] によれば、酸化物ガラス (主に、ソーダ石灰ガラス: 窓ガラスなどの材料) に電子線照射すると、照射領域において例えば Na の濃度が変化する。この現象は、電子線照射によって試料内部に生じた電場が Na^+ イオンの移動を誘起し、結果として照射領域の Na 濃度が変化する、というモデル [109, 110] で説明されている。このことから、電子線照射による酸化物ガラス中の Na 移動のメカニズムは、カルコゲナイドガラスにおける ECM の Ag 移動のメカニズム (3.4.1) と本質的に同じである [50] と思われる。ただし、ソーダ石灰ガラスには Na^+ イオンの他に K^+ イ

オンや Ca^{2+} イオンなども含まれている。これらのイオンはすべて陽イオンであるにも関わらず、電子線照射による移動の方向は、イオンの種類によって逆になる [107] ことが知られている。このことについては、未だにすっきりした説明が与えられていない [111] ようである。

次に、酸化物ガラスとカルコゲナイドガラスにおける電子線照射によるイオンの移動について、異なる点を挙げる。第 1 に、酸化物ガラスにおける電子線照射では、イオンが移動する現象の他に、試料から酸素が $\sim 5 \text{ at.}\%$ も抜けるという現象を伴うことが知られている [105]。このような現象は、カルコゲナイドガラスにおける ECM では起こっていないと思われる。何故ならば、電子線照射の前後で試料の As と S の組成比は測定精度 ($\pm 1 \text{ at.}\%$) の範囲内で変化していなかった (3.3.1.1) からである (As と S が、組成比を変化させないようにガラス中から抜けるという可能性は、なくはないが)。

上の違いの原因について、考察を簡単に述べる。酸化物ガラス (ソーダ石灰ガラスなど) において、Si および O 原子はガラスのネットワークを構成する (このような原子を、network former と呼ぶ: 図 5-4.(a) 参照)。一方、Na 原子はネットワークの隙間に存在する (このような原子を network modifier と呼ぶ [1])。Ag を含むカルコゲナイドガラスでは、前者は As(Ge), S(Se) であり後者は Ag と考え得る。

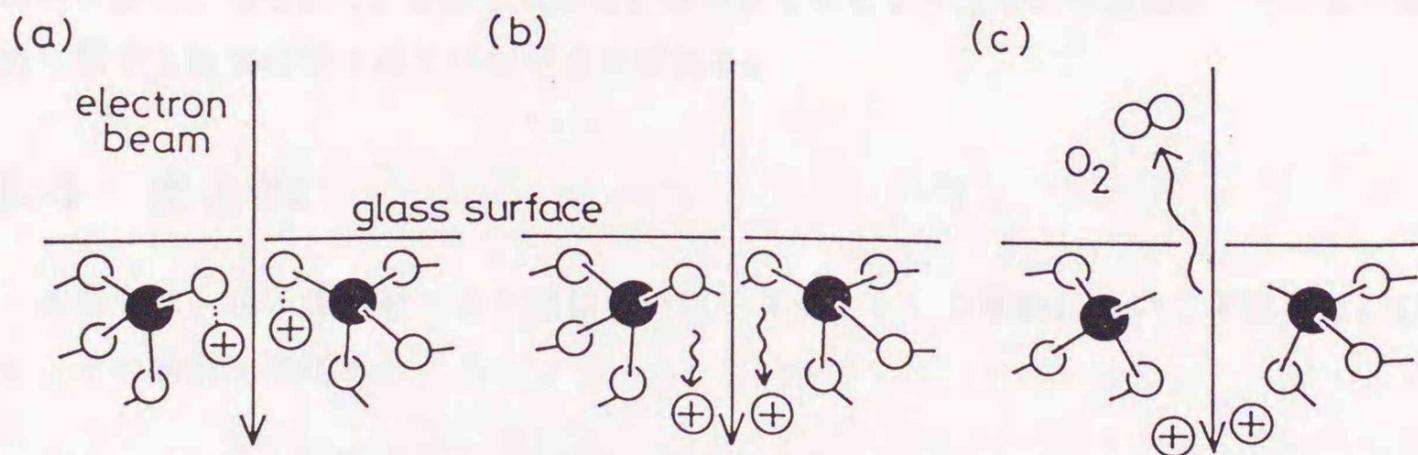


図 5-4.: ソーダ石灰ガラスにおける、電子線照射による Na^+ イオンの移動および O_2 の蒸発に関する模式図。図中の記号で \circ , \bullet および \oplus は、それぞれ O, Si および Na を表す。現象は、図の (a) - (c) の順に進行する。

ここで、それぞれのガラスにおいて原子の結合性は、酸化物ガラスではイオン性が強

く、カルコゲナイドガラスでは共有性が強いと考えられている [2]。いま、ガラスに電子線を照射し、Na あるいは Ag が移動したとする。酸化物ガラスでは、Na (あるいは Na^+ イオン) が移動することによって、それと結合していた O にダングリングボンド [1, 2] ができる (図 5-4.(b))。ここで、酸化物ガラスはイオン結合性が強く原子団を形成しやすいため、このような O は O_2 分子を形成し、蒸発する (図 5-4.(c)) のであろうと考えられる [105]。これに対して、カルコゲナイドガラスは共有結合性が強く原子団を形成しないので、 Ag^+ イオンが移動してもこのような現象は起きないのかもしれない。

第 2 に、電子線照射によるイオンの移動量については、次のような定量的な違いがある。酸化物ガラスにおける電子線照射による Na 濃度の変化は、 ~ 10 at.% 程度であり、カルコゲナイドガラスにおける ECM での Ag 濃度変化 ~ 70 at.% (図 5-1. 参照) に比べて小さい。また、照射電子数に対する移動した Na の数の比 (量子効率) は ~ 0.1 であり [108]、カルコゲナイドガラスにおける ECM での量子効率 (~ 1 [50]) より小さい。これは、酸化物ガラス中の Na^+ イオンの伝導度 [112] $\sim 10^{-10}$ S/cm が、Ag-As-S ガラス中の Ag^+ イオンの伝導度 $\sim 10^{-6}$ S/cm [15-17] に比べて小さいことが原因のひとつになっていると思われる。

なお、酸化物ガラスにおいて光照射による原子 (イオン) の移動が誘起されるかどうかについては、カルコゲナイドガラスにおける光誘起化学修飾 (PCM) との関係上、興味のあるところである。しかしながら、現在までのところ筆者の知る限り、そのような研究に関する報告はなされていないようである。

5.4 まとめ

本章では、粒子線照射による固体中の原子 (イオン) の移動について考察した。以下に、その成果を掲げる。

- ・カルコゲナイドガラスにおける粒子線照射による Ag の移動では、Ag のドーピング、析出および化学修飾のすべての現象において、光よりも電子線照射の方が Ag の移動に関する効率が良いことがわかった。
- ・このことは、電子線照射によって発生する試料内部の電場が、光照射によって発生する試料内部の電場よりも大きいことが原因と思われる。

第 6 章

Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスの応用

6.1 はじめに

この章では、Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける、粒子線照射効果を利用した新しい応用例を提案する。これまでに報告された応用例については、1.2 を参照されたい。

本章の構成について述べる。6.2 では、Ag-As-S ガラスにおける光照射効果として、ベクレル効果を利用した固体光化学電池について述べる。また 6.3 では、Ag-As-S ガラスにおける電子線照射効果として電子線誘起化学修飾 (ECM) を利用した、マイクロレリーフの直接書き込みについて述べる。ただし、以下で述べる現象は、Ag を含むカルコゲナイドガラスすべてにおいて発現すると考えているが、ここでは Ag-As-S ガラスのみについて実験を行った。

6.2 固体光化学電池 ~ Ag-As-S ガラスにおけるベクレル効果 ~

Ag-As-S ガラスにおける光起電圧に関する研究の途上で、その振る舞いが従来の光起電圧 [51] のそれと比較して、特異なものを見いだした [113]。具体的には、Ag-As-S ガラスが光化学電池として機能し得ることを発見した。本節では、このことについて述べる。なお、以下で述べるように、試料の電極のうち片側だけを光照射することによって起電圧が発生する現象を、ベクレル効果 [114] という。

実験方法

Ag-As-S ガラスにおける光起電圧の測定では、これまでバルク試料が用いられてきた [51, 115] が、今回の実験では薄膜試料を用いた。これは、以下の 2 つの理由による。まず、薄膜試料を用いた場合、膜厚と光の侵入長を同程度 (今の場合、 $\sim 0.5 \mu\text{m}$) にすることができる。すなわち、試料の厚さ方向に対して均一に光照射を行うことができる。ま

た、光起電圧発生メカニズムを探るために、試料の電位の空間分布を測定することが可能となる。

試料の作製方法について述べる。試料は、スライドガラス基板上に作製した $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドープ薄膜（膜厚 $\sim 0.4 \mu\text{m}$ ）を用いた。試料作製法については、2.2.1 を参照されたい。これを、 $\sim 5 \times 5 \text{ mm}$ に切り出し、プラナー電極を真空蒸着法により作製した（図 6-1）。電極材料として Au および Ag を用い（厚さ $0.1 - 0.4 \mu\text{m}$ ）、その寸法は電極間距離を $\sim 1 \text{ mm}$ とし、電極幅を $2 - 3 \text{ mm}$ とした。なお、本実験方法で用いた電極構造は、光照射側の電極が試料に接触している。この点 2.3.3 で述べた、デンバー電圧における電極構造と異なることに注意されたい。

光照射の方法について述べる。光源として 250 W 超高圧水銀灯（USHIO: USH-250D）を用い、光強度を $\sim 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ とした。光照射は以下で特に断らない限り、図 6-1. に示したように試料の半分をマスクで覆い、片側の電極とその周囲に光が当たるようにした。また、すべての光照射は室温・空気中で行った。

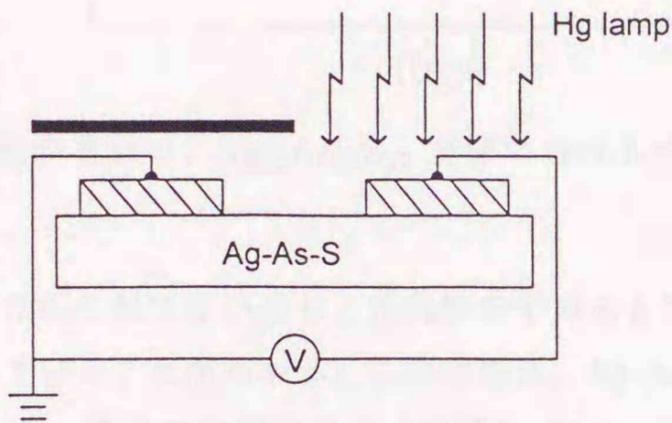


図 6-1. : 薄膜試料における、光起電圧測定の実験系（断面図）。

光起電圧は、次のようにして測定した。電圧計として、振動容量型微小電流電位計（TAKEDA RIKEN: TR-84M、入力インピーダンスは $10^{15} \Omega$ 以上）を用いた。これに試料の電極を、Ag ペーストを用いて Cu 線で接続した。また、マスクで覆った電極をアースした（図 6-1.）ので、以下に述べる光起電圧とは、光照射側の電極で発生した電圧を意味する。

最後に、試料の電位分布の測定方法について述べる。電圧計として振動容量型微小電流電位計を用いた。これに、マイクロプローブ（KYOWA RIKEN）を接続し、探針として Ag（曲率半径 $\sim 150 \mu\text{m}$ ）を用いた。電位分布測定空間分解能は $\sim 100 \mu\text{m}$ （図 6-4.）であった。

実験結果

はじめに、予備的な結果について述べる。マスクをせず試料の全面に光照射したときは、電極の材料に依存せず光起電圧は出ないことがわかった。これは光照射に対して、試料が対称的なプラナー電極構造を有しているからであり、もっともらしい結果と思われる。

片側の電極のみを光照射したときの結果を示す。まず、Au 電極の場合の結果を図 6-2. に示す。図で、横軸は時間を表し、縦軸は光起電圧の大きさを表す。なお、このとき光照射は、光照射 5 分（□印）と光照射をやめた状態 10 分という過程を数回繰り返した。

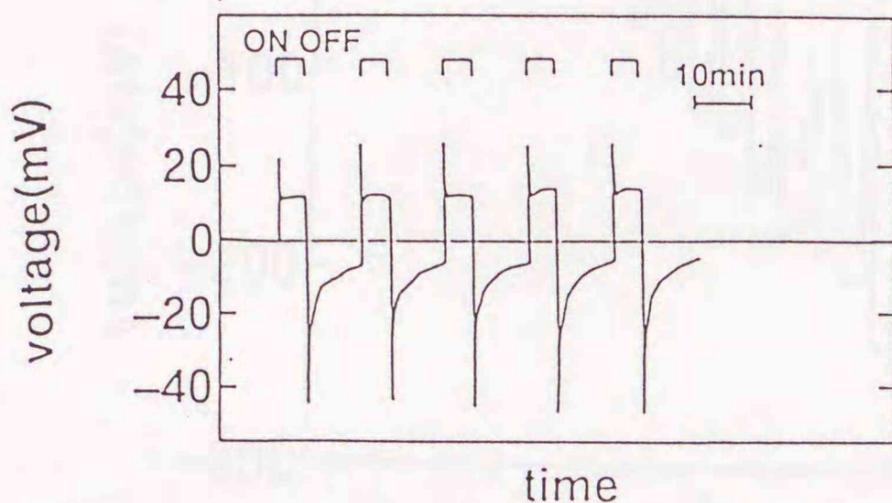


図 6-2. : Au 電極の場合の、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜における光起電圧。

図から、光照射中は正の起電圧が生じ、光照射をやめると電圧の符号がただちに反転した後、序々に減衰していることがわかる。この結果は、Ag-As-S ガラスにおける通常の光起電圧発生メカニズム [51] で説明できる（後述）。なお、光照射開始および終了直後のスパイク的な電圧は、変位電流によるものと思われる。

次に、Ag 電極の場合の結果を図 6-3. に示す。図で、横軸は時間を表し、縦軸は光起電圧の大きさを表す。なお、このときも光照射は、光照射 5 分（□印）と光照射をやめた状態 10 分という過程を繰り返した。図から、光照射の数回の繰り返しでは、起電圧はあまり出ていないことがわかる。ただし、この時間領域の光起電圧の振る舞いは、試料間で起電圧の大きさや符号について再現性が良くなかった。しかしながら図からわかるように、光照射の繰り返しのをさらに続けると、以下に述べる再現性のある結果が得られた。光照射をやめると、光照射下における起電圧よりも（負の）大きい起電圧が出るようになった。この暗電圧は、光照射を繰り返すうちに飽和するようには見えた。暗電圧の起電圧は、最大 $\sim -0.4 \text{ V}$ に達したこともあった。この起電圧は、室温・暗中に放置しておいた場合、数時間の時定数で減衰した。また、光照射を 30 - 50 分連続して照射した場合でも、光照射をやめたときの起電圧は、光照射中の起電圧よりも大きな値を示した。

このことは、暗中之での起電圧の発生において、光照射の繰り返しが本質ではないことを意味している。なお、光照射側の Ag 電極は、光照射を繰り返すうちに縁の方から消失していくことが観測された。これは、Ag-As-S ガラスへの Ag の光ドーピング現象 [19, 64] に他ならない。

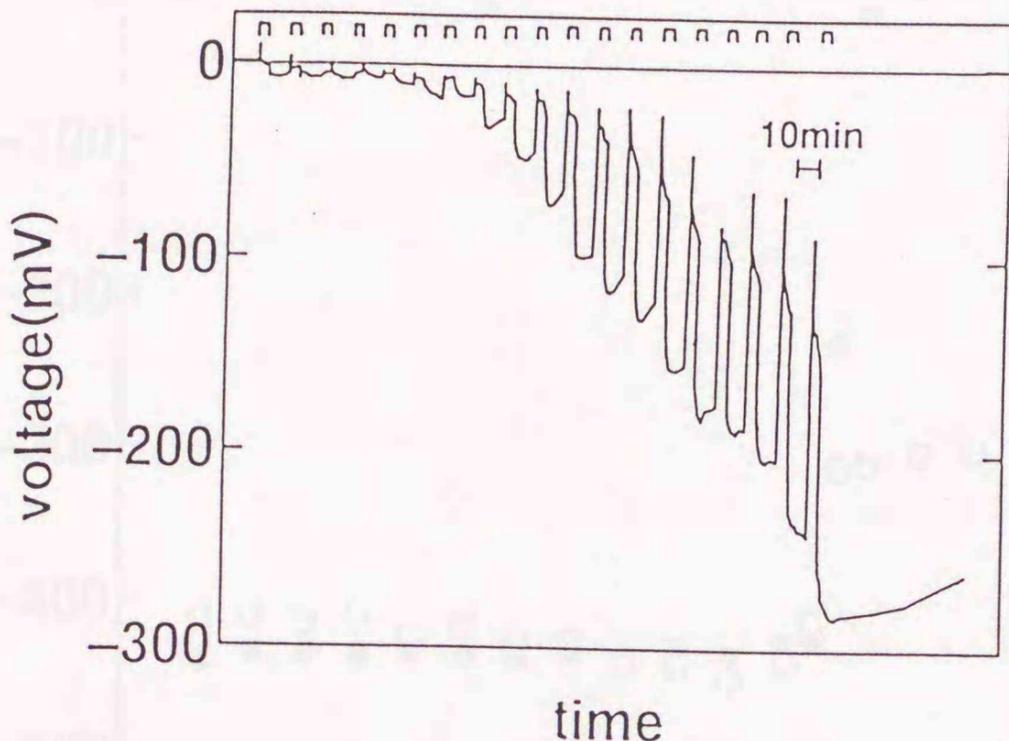


図 6-3. : Ag 電極の場合の、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜における光起電圧。

以上のように、光照射をやめたときの起電圧が、光照射下での起電圧よりも大きいことは、驚くべきことである。この結果は、光照射によって試料に電荷が蓄積されたことを示唆しており（後述）、暗中で起電圧が生じている時間領域では、固体光化学電池 [113] としての機能を有していると考えられる。

一方、Ag 電極のついた試料において以下のような場合には、図 6-3. のような暗中之における電圧が出なかった。まず、電圧の出た試料の両電極をショートして、再び片側の電極を光照射しても、暗中で電圧は出なかった。また、片側電極を光照射する前に、試料全体を光照射（250 W 超高压水銀灯、光強度 $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ で 1 時間）するか、アニール（Ar ガス中、 150°C で 1 時間）した試料でも、暗中で電圧は出なかった。以上のような処理をした試料においては、図 6-2. の Au 電極での場合のように、通常の光起電圧が観測されるのみであった。

最後に、暗中之での起電圧が発生した試料の、光照射前後における試料の電位分布測定の結果について述べる。図 6-4. に結果を示す。図で、横軸は試料の位置で、 $X \leq 0$ および $X \geq 1.3 \text{ mm}$ の領域は、マスクで覆われた電極および光照射された電極の領域である。縦

軸は、試料の電位を表す。

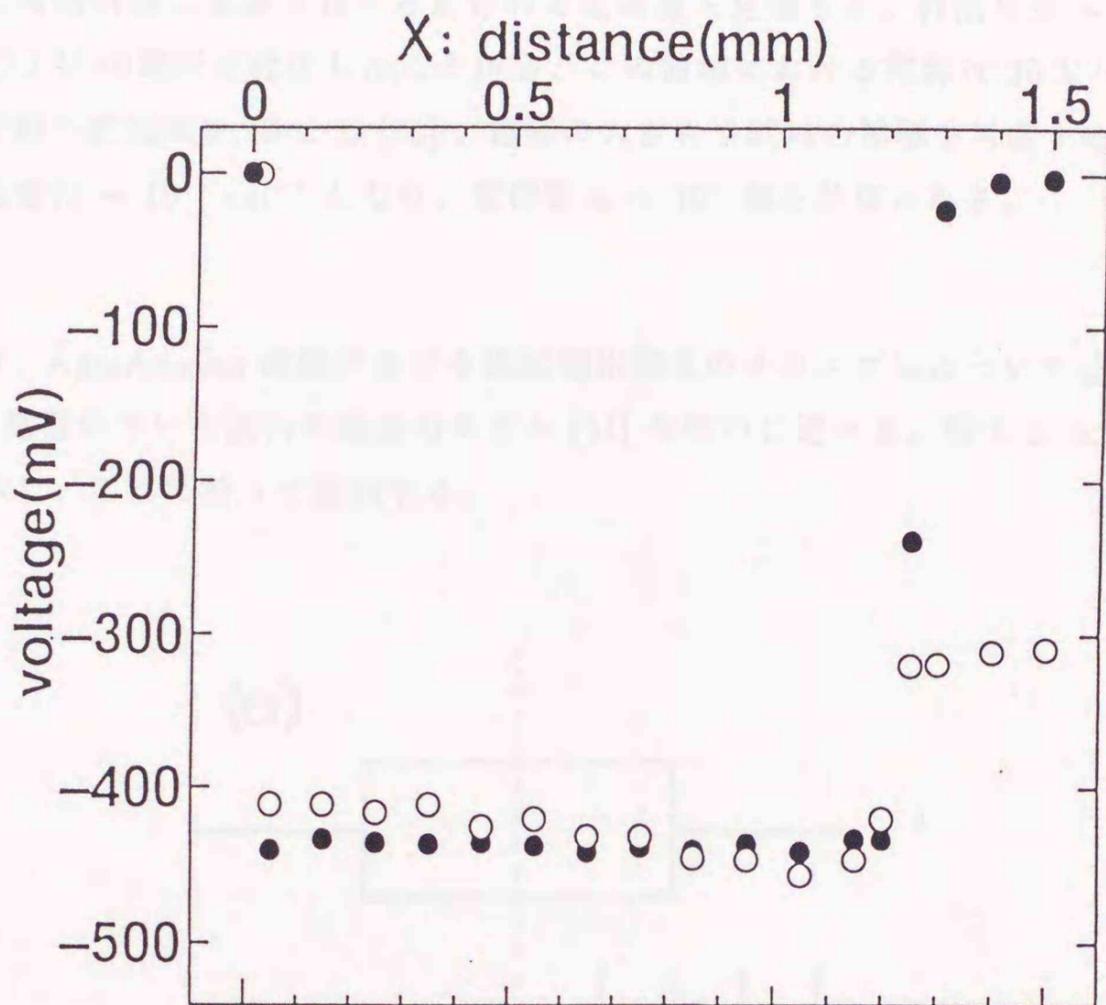


図 6-4. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜における電位の空間分布。 $X \leq 0$ および $X \geq 1.3$ mm の領域は、マスクで覆われた電極および光照射された電極の領域である。図中、● は光照射前の試料の電位を、○ は暗中の起電圧（図 6-3. とは別の試料）が発生したとき（光照射 1 時間後）の試料の電位を、それぞれ表す。

図より、光照射の前後で、電極間の試料において電位はほぼ一定であり、一方、試料と電極の界面付近では、急激に電位が変化していることがわかる。この電位差の原因については現在のところわかっていないが、試料と電極間の接触電位差 [113] によるものかもしれない。

したがって以下では、片側の電極を光照射する前後での、光照射側の電極（図で、 $X \geq 1.3$ mm の領域）と試料との界面における、電位差の変化（図で、 $X \simeq 1.3$ mm）だけに着目する。図からわかるように、光照射によって界面付近 ~ 0.1 mm の領域で電位差が ~ 0.3 V 変化している。この変化が、図 6-3. における暗中で発生した起電圧の原因となっていると考えられる。なお、試料の光照射領域とマスクで覆われた領域の境界近傍（図 6-4.

で、 $X \simeq 0.6 \text{ mm}$) では、光照射による電位分布の変化は認められなかった。

ここで、界面付近に蓄積されたとと思われる電荷量を見積もる。界面付近 $\sim 0.1 \text{ mm}$ の領域で $\sim 0.3 \text{ V}$ の電圧が発生したことから、この領域における電界は 30 V/cm である。ここで、試料の誘電率を 10 とし [90]、電極の大きさや試料の膜厚を考慮すると、蓄積された電荷密度は $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となり、電荷数は $\sim 10^8$ 個と計算される。

考察

以下では、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜における光起電圧発生メカニズムについて述べる。はじめに、Au 電極のついた試料の場合のモデル [51] を簡単に述べる。図 6-5. に、試料のバンド図を示し、これに沿って説明する。

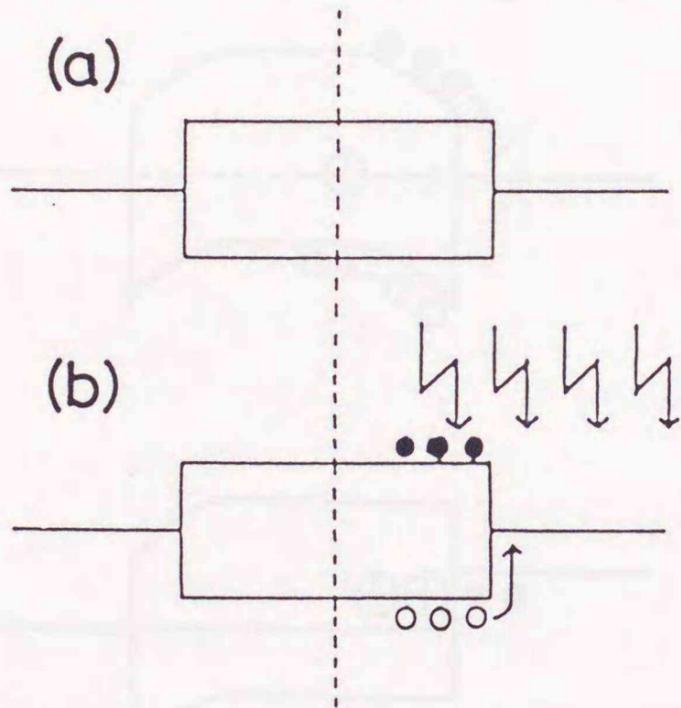


図 6-5. : Au 電極がつけた場合の $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜における、光起電圧発生モデル [51]。図中、●, ○, ⊕ はそれぞれ、電子、正孔および Ag^+ イオンを表す。

まず、試料と Au の接触によって、試料のバンドの曲がりはないものと仮定する (図 6-5.(a))。ここで、Ag-As-S ガラスは約 2 eV のバンドギャップエネルギーを有している [17] ので、超高圧水銀灯からの光照射で試料内部に電子・正孔対を励起させることができる (図 6-5.(b))。このとき、Ag-As-S ガラスは移動度の観点から p 型の半導体である [17, 51]

ので、正孔が光照射側の Au 電極に流れ込む (図 6-5.(b))。したがって、光照射側の電極で正の電圧が観測されるものと考えられる。

次に、Ag 電極のついた試料の場合のモデル [113] について述べる。図 6-6. に、試料のバンド図を示し、これに沿って説明する。

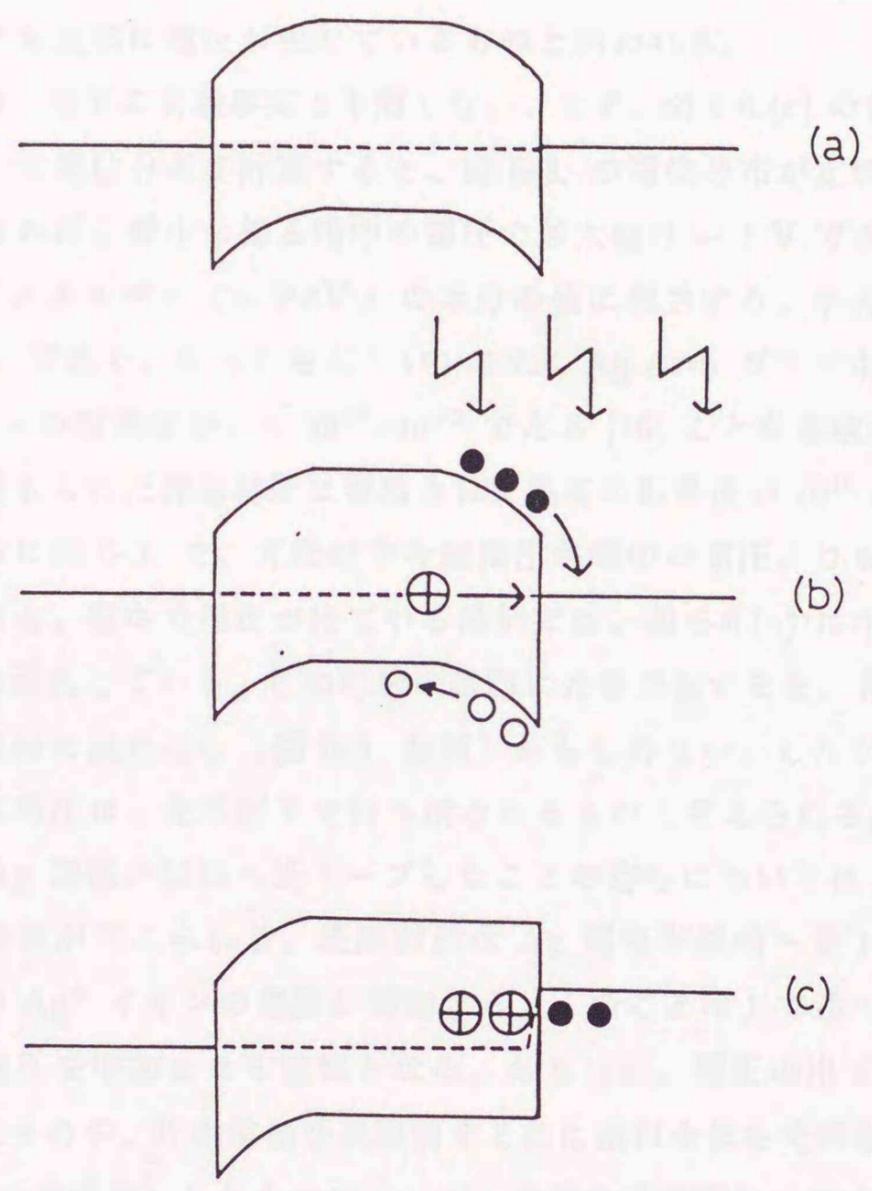


図 6-6. : Ag 電極がつけた場合の $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 薄膜における、光起電圧発生モデル [113]。図中、●, ○, ⊕ はそれぞれ、電子、正孔および Ag^+ イオンを表し、破線は試料のフェルミレベルを表す。

まず、試料と Ag の接触によって、試料のバンドは下に曲がるものと仮定する (図 6-6.(a))。このことは、Ag の仕事関数は Au のそれと比べて約 0.8 eV 小さい [116] ことを考慮すると、もっともらしいと思われる。ここで、超高圧水銀灯からの光を照射すると、試料内部に電子・正孔対が励起する。すると、正孔はバンドの曲がりから駆動力を得て、左向

き（図 6-6.(b)）に移動する。このとき、光誘起化学修飾（PCM）での Ag 移動についてのモデル（2.4.2）と同様なメカニズムで、試料中の Ag^+ イオンが右向きに移動（図 6-6.(b)）することが考えられる。一方、電子もバンドの曲がりから駆動力を得て、光照射側の Ag 電極に流れ込むことが考えられる。結果として、光照射側の Ag 電極と試料の界面に、 Ag^+ イオンと電子の電気二重層が形成される（図 6-6.(c)）。このことにより、光照射をやめても試料に電圧が生じているものと思われる。

上のモデルは、以下の実験事実と矛盾しない。まず、図 6-6.(c) の電荷分布から、ポアソンの式を用いて電位分布を計算すると、図 6-4. の電位分布が定性的に再現される。次に、モデルによれば、発生し得る暗中の電圧の最大値は $\sim 1 \text{ V}$ である。これは、試料のバンドギャップエネルギー（ $\sim 2 \text{ eV}$ ）の半分の値に相当する。事実、発生した電圧の最大値は $\sim 0.4 \text{ V}$ であり、もっともらしい。また、Ag-As-S ガラス中で移動することのできる Ag^+ イオンの数密度が、 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である [16] ことを考慮すると、図 6-4. の電位分布から見積もられた界面付近に蓄積された電荷の数密度が 10^{15} cm^{-3} であり、もっともらしい。さらに図 6-3. で、光照射中の起電圧が暗中の電圧よりも小さいことは、次のように説明できる。暗中で電圧が出ている試料では、図 6-6.(c) に示したように試料のバンドの曲がり消失している。この状態の試料に光を照射すると、光励起された正孔は光照射側の Ag 電極に流れ込む（図 6-5. 参照）かもしれない。したがって、光照射側の電極に生じている電圧は、光照射下で打ち消されるものと考えられる。

光照射側の Ag 電極が試料へ光ドープしたことの寄与については、はっきりしないが、次のような可能性が考えられる。光照射側の Ag 電極が試料へ光ドープすることによって、界面付近の Ag^+ イオンの濃度が増加する。このことは上で述べたモデルにしたがうと、暗中で電圧を増加させる結果となる。あるいは、電圧の出ている試料の両電極をショートさせたものや、片側電極を光照射する前に試料全体を光照射またはアニール（この場合は、Ag の熱拡散）したものについて、通常の光起電圧の振る舞い（図 6-2.）しか示さなかったことに関係するかもしれない。

6.3 Ag-As-S ガラスにおける電子線照射によるレリーフパターンの直接書き込み

ここでは、半導体デバイスや光学デバイスなどを作製する過程で、現在最も重要視されている技術のひとつである、微細加工技術を念頭に置く。通常用いられている微細加工技術においては、目的とするパターンを得るために、以下のような数段階の過程を要する [10, 117-119]。すなわち、光や電子線あるいはイオンビームなどでレジストをビーム

露光した後、材料を加工（エッチング）し、レジストの除去する。一方、そのような過程を必要としないビーム露光のみによるパターンの作製方法に関する研究も進められている [34, 120-122]。前者の方法では、エッチングの方法次第で、材料の形状を凸状にも凹状にも加工できる [117]。しかしながら、現在までのところ筆者の知る限り、ビーム露光のみによって作製（以後、「直接書き込み」と表現する）されるパターンのほとんどは、凹状である。すなわち、材料のビーム露光された領域は、必ず穴が開くか溝が掘れる [120-122] などの結果となる。

このような状況の中、電子線誘起化学修飾（ECM）の研究途上（第3章）に、Ag-As-S ガラスの電子線照射領域において体積が $\sim 1 \mu\text{m}^3$ のサイズで膨張している（3.3.1 および文献 [69]）ことを見出した。このことは、単に物理現象として興味があるばかりでなく、上で述べた背景より、応用上の観点からも重要な結果であると思われる。以下では、Ag-As-S ガラスにおける電子線照射によるマイクロレリーフの直接書き込みについて、その特性を調べる。

実験方法

試料として、主に $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドーピング薄膜（スライドガラス基板）およびバルクを用いた。作製法については、2.2.1 を参照されたい。薄膜試料では、膜厚が $0.1 - 0.6 \mu\text{m}$ のものを用い、バルク試料では、厚さ $\sim 0.5 \text{ mm}$ のものを用いた。なお薄膜試料として、フラッシュ蒸着法 [41] で作製した薄膜 [38] も用いた。

電子線照射は、SEM（Elionix: ESM-3200）を用いて行った。照射条件は、以下の通りである。入射電子線電流は $100 - 500 \text{ pA}$ 、加速電圧は $5 - 30 \text{ kV}$ の範囲で変化させた。このときの電子線のスポット径は、名目上 $\sim 0.2 \mu\text{m}$ である。すべての電子線照射は、室温・真空中（ $\sim 10^{-3} \text{ Pa}$ ）で行った。

また、試料の電子線照射領域の形状変化は、原子間力顕微鏡（AFM, BURLEIGH: ARIS-3300）および SEM を用いて測定した。ただし、SEM における試料の形状測定は、加速電圧を 5 kV にして行った。何故ならば、SEM 像では電子線の加速電圧が低い程、試料表面の凹凸に関する情報が得やすい [46] からである。

以下では主に、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドーピング薄膜（膜厚 $\sim 0.6 \mu\text{m}$ ）における結果について述べる。

実験結果

はじめに、試料の電子線照射領域における形状変化について述べる。図 6-7. に、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドーピング薄膜（膜厚 $\sim 0.6 \mu\text{m}$ ）の電子線照射領域の SEM 写真を示す。このときの電子線照射条件は、以下の通りである。入射電子線電流を 500 pA 、加速電圧を 10 kV とし、

30 分間照射した。図の中央部分に、電子線照射をした。

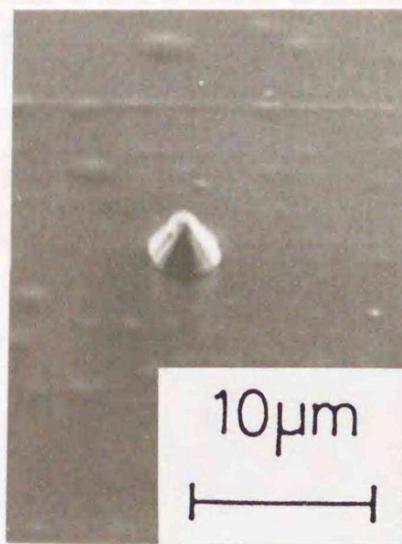


図 6-7.: $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドーピング薄膜 (膜厚 $\sim 0.6 \mu\text{m}$) の電子線照射による形状変化 (図 3-3.(a) と同じもの)。入射電子線電流を 500 pA 、加速電圧を 10 kV とし、30 分間電子線を照射したときの SEM 写真である。

図から、電子線照射領域近傍に幅・高さともに $\sim 5 \mu\text{m}$ のふくらみ、すなわちレリーフパターンができていることがわかる。電子線照射のみで試料の体積が膨張する現象を観察したことは、著者の知る限りこれが初めてのことと思われる [69]。なお、図のレリーフパターンにおいては、その高さ ($\sim 5 \mu\text{m}$) が試料の膜厚 ($\sim 0.6 \mu\text{m}$) の約 10 倍にも達していることは、注目すべきである。なお試料の体積膨張した領域では、3.3.1.1 で述べたように、Ag 濃度が増加している。

次に、このレリーフパターンの安定性について述べる。はじめに、光照射および熱処理 (アニール) に対する安定性について述べる。光照射条件は、以下の通りである。光源として 250 W 超高圧水銀灯を用い、光強度を $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ とし、室温・空气中で約 1 時間照射した。また、アニールは $150 \text{ }^\circ\text{C}$, Ar ガス中で ~ 1 時間行った。以上の処理を行ったとき、図 6-7. のレリーフパターンは、幅・高さともに $3 - 4 \mu\text{m}$ まで減少した。これは、(Ag)-As-S ガラスにおける Ag の光ドーピング現象 [1,64]、あるいは、Ag の熱拡散 [54] によるものである。一方、室温・暗中に放置した場合、レリーフパターンは現在までのところ、約 1 年安定である。

次に、レリーフパターンの成長の電子線照射時間依存性を示す。図 6-8. に、各加速電圧における結果を示す。図で横軸は電子線照射時間の対数で、縦軸の上下にレリーフパターンの高さおよび幅をそれぞれ対数で表した。また、このときの試料は $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドーピング薄膜 (膜厚 $\sim 0.6 \mu\text{m}$) で、入射電子線電流は 500 pA である。

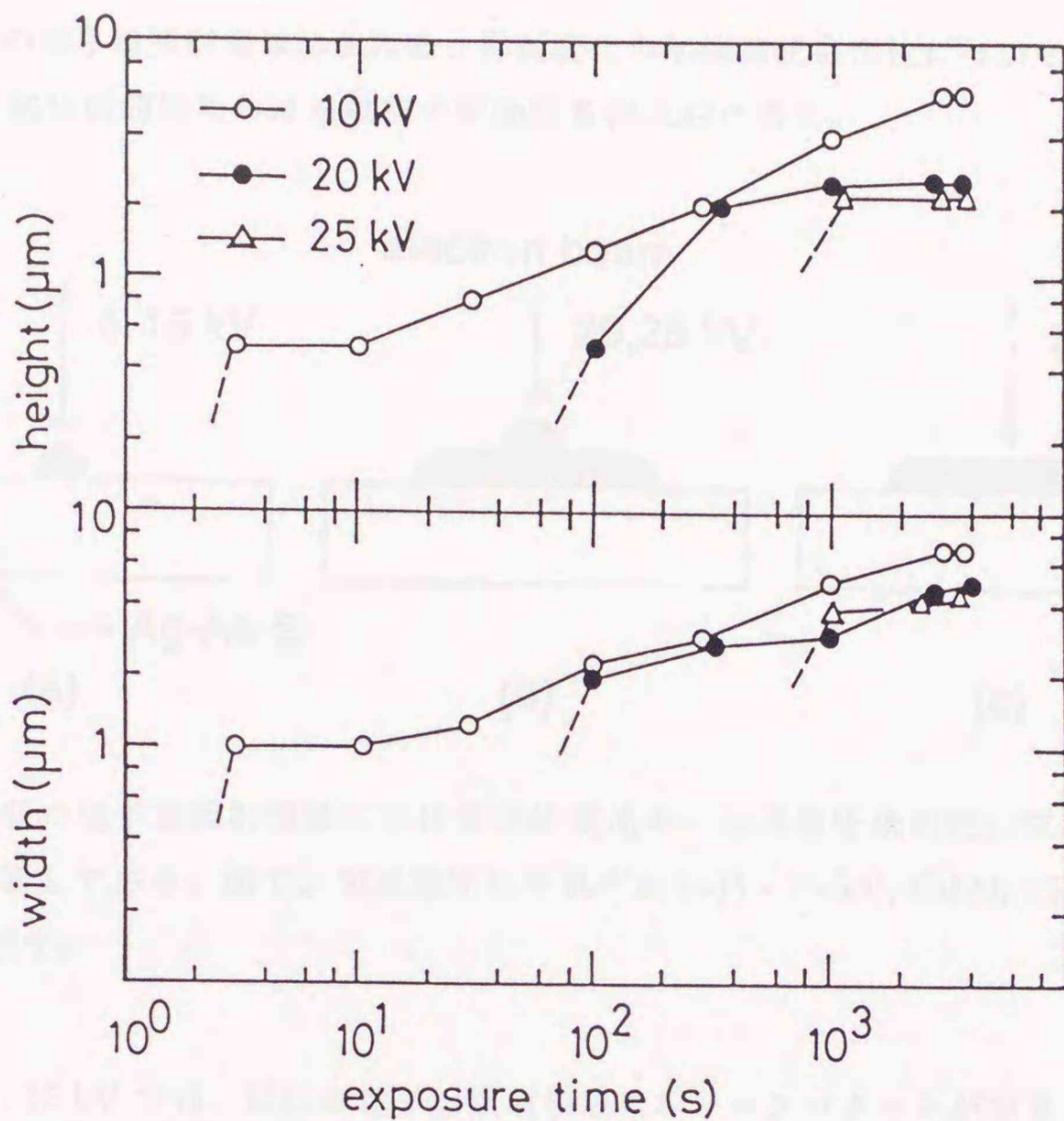


図 6-8. : レリーフパターンの成長の、電子線照射時間依存性。図中に、電子線の加速電圧も記した。試料は $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ 光ドープ薄膜 (膜厚 $\sim 0.6 \mu\text{m}$) で、入射電子線電流は 500 pA のときのデータである。

なお、電子線加速電圧が $5 - 15 \text{ kV}$ のとき、結果が定量的にはほぼ同じであったので 10 kV でのデータで代表させた。図からわかるように、電子線照射時間が 3 秒以内では、試料の電子線照射領域に、何も変化が認められなかった。また、レリーフパターンの高さ・幅ともに、電子線照射時間 t とともに $t^{0.2-0.4}$ に比例して増加していることがわかる。ここで、レリーフパターンの幅の最小値すなわち分解能は、 $1 \mu\text{m}$ であった。この値は電子線のスポット径 ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) の 5 倍である。また、レリーフパターンの成長は高さ・幅ともに約 1 時間で飽和したように見え、そのときの値は $6 - 7 \mu\text{m}$ であった。一方、加速電圧が 20 kV 以上のとき、レリーフパターンの成長速度は、 10 kV のときのそれよりも遅くなっていることがわかる。例えば、加速電圧が 25 kV のとき、レリーフパターンが現

れるまでの時間は、実に ~ 1000 s に達する。

次に、試料の電子線照射領域における、形状変化の加速電圧依存性について触れる。図 6-9. に、電子線照射領域における試料の断面図を模式的に表す。

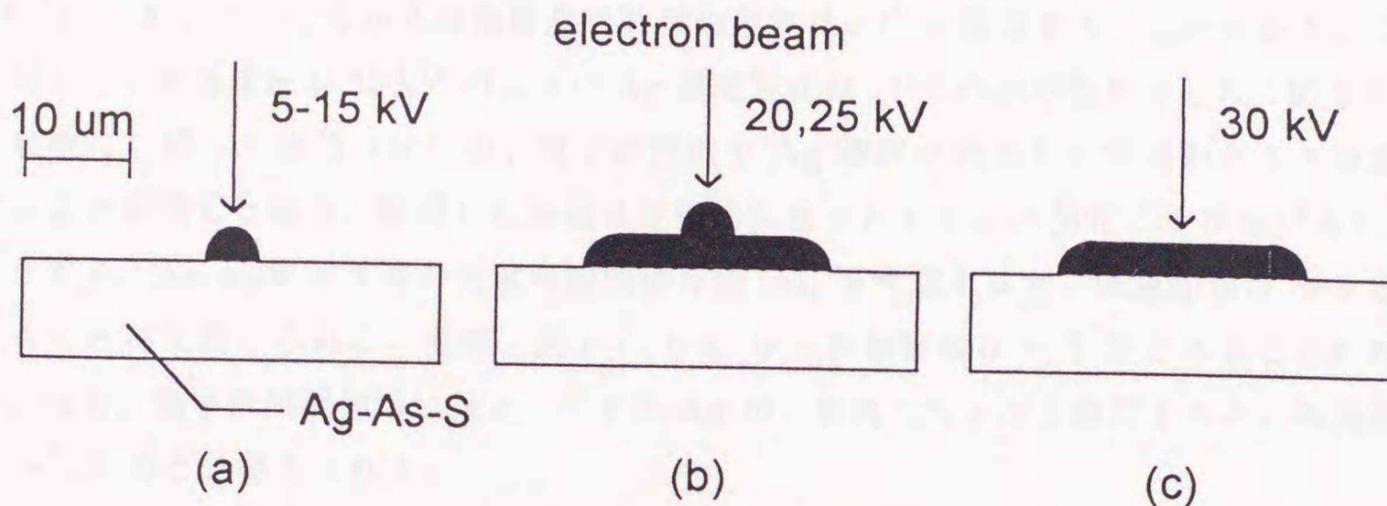


図 6-9. : 試料の電子線照射領域における形状変化の、加速電圧依存性。試料の断面図を、模式的に表してある。図で、加速電圧はそれぞれ (a) 5 - 15 kV, (b) 20, 25 kV, (c) 30 kV の場合を表す。

加速電圧が 5 - 15 kV では、試料の電子線照射領域にレリーフパターンができるだけ (図 6-9.(a)) であった。しかしながら、20 および 25 kV では、試料の電子線照射領域にレリーフパターンの他に、図のような広がった形状変化が現れた (図 6-9.(b))。また 30 kV では、試料の電子線照射領域にレリーフパターンは現れず、広がった形状変化が現れるのみ (図 6-9.(c)) であった。

上で述べた実験結果は、試料の膜厚を変化させたりバルク試料を用いた場合でも、顕著な違いは認められなかった。したがって、Ag-As-S ガラスにおける電子線照射によるレリーフパターンの直接書き込みにおいて、電子線の加速電圧が 10 kV 前後のときに書き込みの効率が最も良く、パターンの分解能は $1 \mu\text{m}$ である、ということがわかる。

考察

Ag-As-S ガラスにおける電子線照射による体積膨張は、以下の 3 つの理由により、電子線誘起化学修飾 (ECM): Ag-As-S ガラスにおける電子線照射による Ag の移動、が原因となって発現すると考えられる。まず、試料の電子線照射領域における体積膨張と Ag 濃度変化の加速電圧依存性が、似ていることが挙げられる。すなわち、体積膨張の速度は加速電圧の増加とともに遅くなり (図 6-8.)、Ag 濃度変化の速度も加速電圧の増加とと

もに遅くなっている(図 3-6.)。

次に、体積膨張(図 6-8.) および Ag 濃度増加(図 3-5.) の時間依存性が、共に電子線照射時間 t のべき乗 [123] であることが挙げられる。レリーフパターンの幅・高さの増加は、加速電圧が 10 kV のとき、電子線照射時間 t に関して $t^{0.2-0.4}$ の依存性を示した(図 6-8.)。なお、このことから体積膨張の時間依存性は、 t^1 に相当することがわかる。これに対して、加速電圧が 10 kV のときの Ag 濃度変化は、 $t^{0.5}$ の依存性を示した(図 3-5.)。

最後に、詳しくは述べないが、電子線照射で Ag 濃度が増加した領域がガラスのままであると仮定した場合、膨張した体積は定量的にもっともらしい [69] ことが挙げられる。すなわち、Ag-As-S ガラスの密度の組成依存性 [45] を考慮すると、体積膨張は ~ 3 倍になることが見積もられる。実際、図 6-7., 6-8. から体積膨張は ~ 2 倍であることがわかる。なお、電子線照射領域に集まってきた Ag が、金属になったと仮定すると、体積膨張は ~ 1.1 倍と見積もられる。

また、Ag-As-S ガラスにおける電子線照射による体積膨張について、以下の諸問題について言及する。第 1 に、試料に電子線照射することによって、Ag 濃度の減少した領域も現れる(図 3-2.) が、その領域で試料の体積は収縮しないのであろうか？ AFM による試料の形状測定の結果、体積の収縮は認められなかった。このことは、上のメカニズムが正しいとして、次のように説明できる。Ag-As-S ガラス内では、As と S が共有結合のネットワークを構成しており、 Ag^+ イオンはその間をすり抜けるようにして移動する(図 5-2. および文献 [16]) のかもしれない。このような場合、試料の Ag 濃度が減少する分には、体積収縮は起こらないと考えられる。第 2 に、レリーフパターンの分解能 $1 \mu\text{m}$ は、何で決まっているのであろうか？ 結論を述べると、電子線の試料内部における散乱長で決まっているものと思われる。以下、このことについて述べる。一般に、物質内部に入射した電子線は、そのスポット径よりも広いある範囲に散らばる [117] ことが知られている(図 6-10. 参照)。このとき、入射電子が分布している領域の長さを散乱長という。Ag-As-S ガラスにおける入射電子線の散乱長を見積もることは難しい。しかしながら電子線の散乱長は、侵入深さ(3.4.1 参照)と同程度と考えて良い [46, 117] ように思われる。したがって、Ag-As-S ガラスにおける入射電子線の散乱長は、加速電圧が 10 kV のとき $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度である [79] と思われる。つまり、電子線照射をはじめて数秒の間では、電子線照射領域近傍 $\sim 1 \mu\text{m}$ の領域に Ag が移動し、このことによって、レリーフパターンの分解能が決まると考えられる。

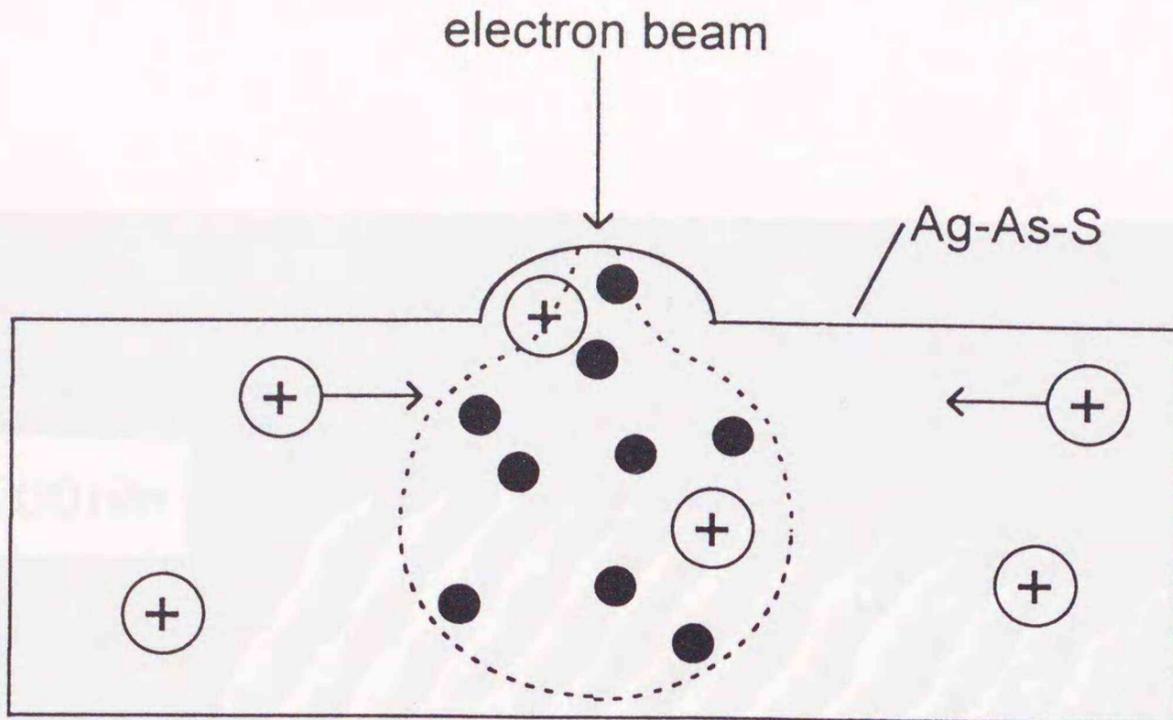


図 6-10. : 電子線の物質内部における散乱の様子 (模式図)。図は試料の断面図で、電子線の散乱長を破線で表してある。図中、●は電子を、⊕は Ag^+ イオンをそれぞれ表す。

第 3 に、高加速電圧 ($\geq 20 \text{ kV}$) における電子線照射で現れた、広がった形状変化 (図 6-9.) について述べる。これについては、今のところ原因はわかっていないが、以下に可能性のあるメカニズムを列挙する。まず、電子線照射による試料の温度上昇による体積膨張が起こっているのかもしれない。試料の温度上昇は、この場合 $\sim 30^\circ\text{C}$ [49, 75] と見積もられる。あるいは、カルコゲナイドガラスに固有な電子線照射効果 (体積膨張) [72] が現れているのかもしれない。

ここで、上で述べた Ag-As-S ガラスにおける電子線照射による体積膨張現象を応用した例を 1 つ挙げる。図 6-11. は、 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラスを用いて作製した、ピッチが $\sim 1 \mu\text{m}$ のグレーティングパターンの原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。これは、SEM においてラインスキャンを用いて作製した。電子線照射条件は次のとおりである; 入射電子線電流は $\sim 500 \text{ pA}$, 電子線のスポット径は $\sim 0.2 \mu\text{m}$, 加速電圧は 10 kV とし、スキャン速度を $\sim 60 \mu\text{m/s}$ とした。また、線 1 本あたりの照射時間は 10 秒とし、各線は SEM を手動で操作して描いた。なお、このようなグレーティングパターンは、試料にあらかじめ Au や Al などの金属薄膜 (膜厚 $\leq 20 \text{ nm}$) を蒸着した後、電子線を照射しても作製することができる。この場合、反射型のグレーティングを作製できることになる。

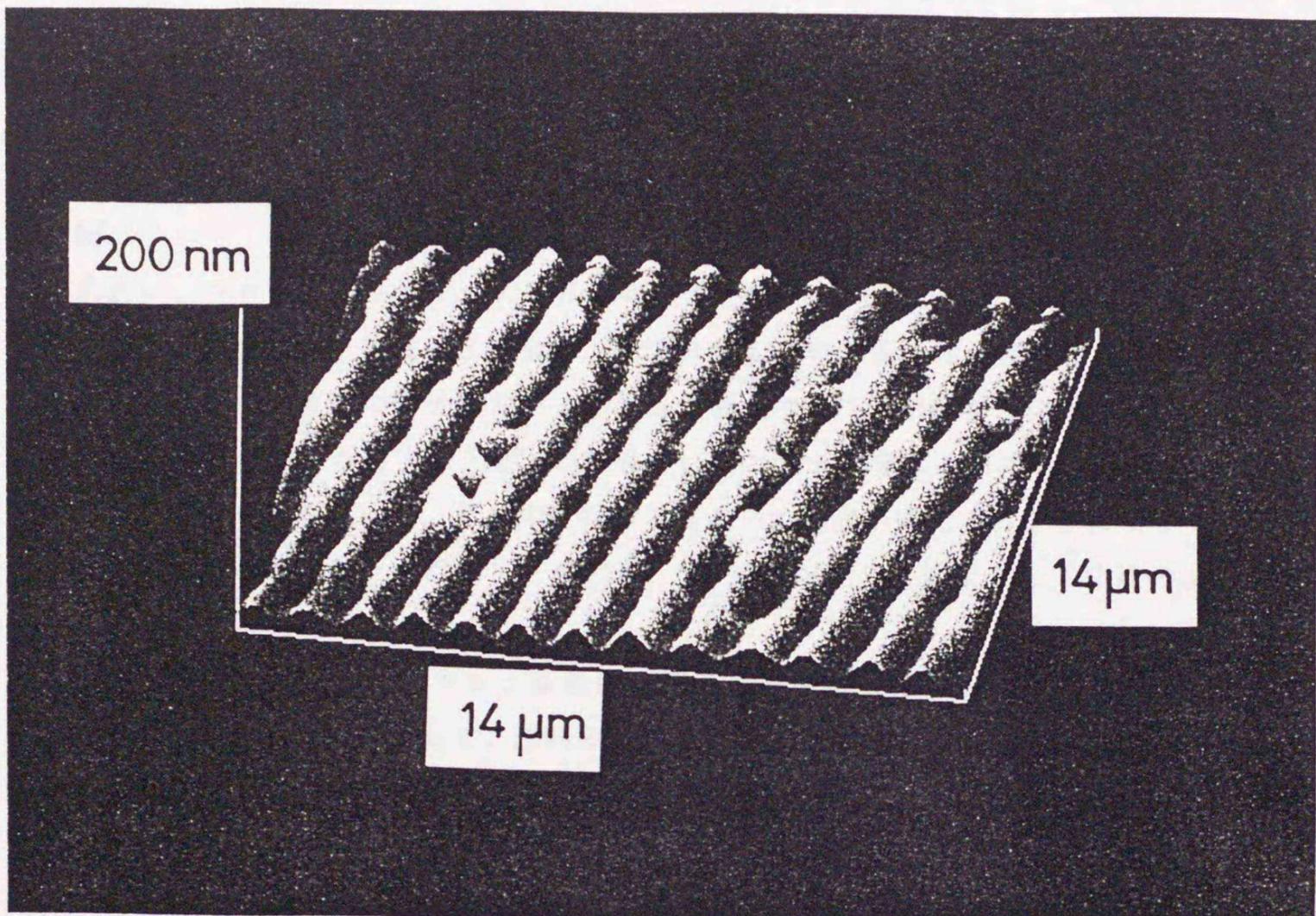


図 6-11. : $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ バルクガラス上で作製した、グレーティングの AFM 像。

図 6-11. のような Ag-As-S ガラスの表面変形は、実際にグレーティングとして機能するであろう。あるいは、他の材料でグレーティングを作製するにあたっての、原型として役に立つかもしれない。ただし、上の方法で作製したグレーティングについて、その性能についてはまだ調べていない。

最後に、カルコゲナイドガラスにおける粒子線照射による形状変化について概観する。Ag を含まないカルコゲナイドガラス（例えば As_2S_3 ガラス）においては、光 [124, 125] および電子線照射 [72] によって、その領域が体積膨張することがわかっている。しかしながら光照射による形状変化の場合、体積膨張をおこさせるには厚い試料が必要 [124, 125] となる。また、その分解能は $\sim 10 \mu\text{m}$ 程度である。これは、 As_2S_3 ガラスにおける光の自己収束 [126] が原因となっている。一方、電子線照射による形状変化では、線状のパターンは作製できるが、図 6-7. のようなドット状のパターンを作製することは、現在までのところできていない [72]。また、照射電子線量に対する感度もあまり良くない。さらに、

Ag を含むカルコゲナイドガラスにおいて、光照射（光誘起化学修飾（PCM））による形状変化は認められていない。以上のことから、Ag を含むカルコゲナイドガラスにおいて、電子線照射によって作製されるレリーフパターンは、分解能の点でも電子線に対する感度の点でも優れていると言える。

付記

最後に、コロナ放電を利用した応用への可能性について触れる。文献 [127] によれば、酸化物ガラスをコロナ放電にさらすと、光学的な 2 次の非線形性が発現するという。またこのとき、コロナ放電の前後において、ガラス表面での Na 濃度が変化することがわかっている。以上のことから文献 [127] の著者らは、コロナ放電によってガラス中の Na^+ イオンが移動（6.3 参照）し、ガラス表面における Na 濃度が変化することによって試料内部で分極（これを、コロナポーリング [127] という）が生じ、結果として 2 次の非線形性が発現した、と考えている。

Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電による Ag の移動においても、上で述べた効果が発現するかもしれない。そして、試料の非線形性を利用した応用が可能であるかもしれない。これについての研究は、今後の課題とする。

6.4 まとめ

Ag-As-S ガラスを利用した応用について、以下の 2 つを提案する。はじめに、Ag-As-S ガラスの光照射効果に関して：

- ・ Ag-As-S ガラスにおいて、持続性の光起電圧を発見した。
- ・ この現象は、光 - 正孔（電子） - イオンの相互作用によって説明できると思われる。
- ・ この現象は、ガラスの材料（あるいは組成）および電極の材料を吟味すれば、固体光化学電池への応用が可能であると思われる。

次に、Ag-As-S ガラスにおける電子線照射効果に関して：

- ・ Ag-As-S ガラスに電子線照射すると、その領域で試料が体積膨張することを発見した。
- ・ この現象は、電子（正孔） - イオンの相互作用によって説明できると思われる。
- ・ この現象は、グレーティングなどの光学デバイスの直接的作製や、光メモリなどに応用可能であると思われる。

第 7 章

総括

本研究では、イオン伝導性アモルファス半導体 Ag-As(Ge)-S(Se) における粒子線照射効果について調べた（序論でも定義したように、ここでいう「粒子線」とは、光や電子線あるいはコロナ放電によるイオン流を指す）。以下に、その成果を掲げる。

第 2 章では、Ag-As-S ガラスにおける光照射効果について実験的に調べた。その結果、光誘起化学修飾（PCM）という現象を発見した。PCM とは、試料の光照射領域に Ag が可逆的に移動する、という現象である。また、PCM における Ag の移動は、以下のようなメカニズムで発現することを、現象論的な解析により示した：光 - 正孔（電子） - イオンの相互作用によって発現する、すなわち、光励起された正孔が拡散することによって生じた電場が、 Ag^+ イオンの移動を誘起する。

第 3 章では、Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける電子線照射効果（電子線誘起化学修飾：ECM）について実験的に調べた。その結果、ECM とは試料の電子線照射領域に Ag が移動してくるとい現象であることがわかった。また、ECM における Ag の移動は、以下のようなメカニズムで発現することを、現象論的な解析により示した：入射電子（あるいは、励起された電子・正孔対） - イオンの相互作用によって発現する、つまり、電子線照射することによって試料内部に生じた電場が、 Ag^+ イオンの移動を誘起する。

第 4 章では、Ag-As-S ガラスにおけるコロナ放電の効果について調べた。その結果、Ag-As-S ガラスをコロナ放電にさらすと Ag の移動が誘起されることを発見した。コロナ放電による Ag の移動は以下のようなモデルで説明できる：コロナ放電によって発生した正または負イオンが、試料表面に付着することによって表面が帯電し、試料内部に電場が生じる。この電場によって、Ag-As-S ガラスの Ag^+ イオンの移動が誘起される。

第 5 章では、粒子線照射による固体中の原子（またはイオン）の移動について考察を進めた。その結果、カルコゲナイドガラスにおける粒子線（光および電子線）照射による

Ag の移動では、Ag のドーピング、析出および化学修飾（PCM および ECM）のすべての現象において、光よりも電子線照射の方が Ag の移動に関する効率が良いことがわかった。上の結果は、粒子線照射によって発生する試料内部の電場の大きさの違い、あるいは可動 Ag^+ イオン数の増加量の違いを反映しているものと思われる。

第 6 章では、Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける粒子線照射効果を利用した新しい応用例を提案した。まず、光照射により固体光化学電池としての機能を示すことを発見した。一方、電子線照射により、 $1 \mu\text{m}^3$ サイズのレリーフパターンが直接書き込めることを発見した。この現象を利用すると、グレーティングなどの光学素子の直接的な作製が可能であることを示した。これら 2 つの現象は、いずれも（光-）正孔（電子）- イオン相互作用によって発現するものと考えられる。

以上をまとめ、本研究の総括とする。

Ag を 10 - 30 at.% 含む Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスに粒子線を照射すると、Ag の移動が誘起されることを発見した。また、光よりも電子線を照射したときの方が、Ag が顕著に移動することがわかった。

Ag 移動のメカニズムは、次のようなモデルで統一的に説明できる：粒子線照射によってガラス内部に生じた電場が、 Ag^+ イオンの移動を誘起する。また、Ag の移動量の大小については、電子線照射によって発生する試料内部の電場が、光照射によって発生する試料内部の電場よりも大きい、というモデルで説明できるとと思われる。

結果として、ガラスの組成の空間分布を局所的に制御できることがわかった。特に光誘起化学修飾（PCM）は、Ag の移動を光によって自由に制御できる、という点で特筆に値する。これは、原子配列に規則性がなく熱力学的に非平衡なアモルファス物質（ランダム系物質）であるからこそ発現する現象である。

しかしながら、本研究で述べた Ag-As(Ge)-S(Se) ガラスにおける Ag 移動についての描像は、現象論の域を脱していない。今後、学問上の課題としてあるいは応用への一步として、カルコゲナイドガラスにおける Ag（あるいは Ag^+ イオン）の移動の微視的な描像を明らかにしていかなければならないと思われる。

第 8 章

参考文献

- 1) S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials* 2nd ed., Longman, Essex, (1990).
- 2) 清水立生 編, アモルファス半導体, 培風館アドバンストエレクトロニクスシリーズ (1994).
- 3) W. E. Spear and P. G. LeComber, *Solid State Commun.*, **17** (1975) 1193.
- 4) review として、K. Shimakawa, A. V. Kolobov and S. R. Elliott, *Adv. Phys.*, **44** (1995) 475.
- 5) review として、K. Tanaka, *Current Opinion in Solid State & Materials Sci.*, **1** (1996) 567.
- 6) P. G. LeComber, W. E. Spear et al., *Electron. Lett.* **15** (1979) 179.
- 7) D. E. Carlson and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **28** (1976) 671.
- 8) J. Feinleib, J. de Neufville, S. C. Moss and S. R. Ovshinsky, *Appl. Phys. Lett.*, **18** (1971) 254.
- 9) T. Ohta, N. Akahira, S. Ohara and I. Sato, *Optoelectronics*, **10** (1995) 361.
- 10) Y. Utsugi and M. Kakuchi, *Rev. Sci. Instrum.*, **60** (1989) 2295.
- 11) Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, K. Fujiura and S. Sudo, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 13.
- 12) K. Tsuji, Y. Takasaki, T. Hirai, J. Yamazaki and K. Tanioka, *Optoelectronics*, **9** (1992) 367.

- 13) Z. U. Borisova, *Glassy Semiconductors*, Plenum, New York, (1981).
- 14) A. Feltz, *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VHC, Weinheim, (1993).
- 15) Y. Kawamoto, N. Nagura and S. Tsuchihashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (1974) 489.
- 16) Y. Miyamoto, M. Itoh and K. Tanaka, *Solid State Commun.*, **92** (1994) 895.
- 17) M. Ohto, M. Itoh and K. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 1034.
- 18) K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166** (1993) 1179.
- 19) review として、A. V. Kolobov and S. R. Elliott, *Adv. Phys.*, **40** (1991) 625.
- 20) K. Tanaka and M. Itoh, *Optoelectronics*, **9** (1994) 299.
- 21) T. Kawaguchi and S. Maruno, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 628.
- 22) T. Kawaguchi, S. Maruno and K. Masui, *J. Non-Cryst. Solids*, **77&78** (1985) 1141.
- 23) K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **137&138** (1991) 1021.
- 24) K. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991) 7397.
- 25) 井藤幹隆, 学位論文, (1996).
- 26) B. Singh, S. P. Beaumont, P. G. Bower and C. D. W. Wilkinson, *Appl. Phys. Lett.*, **41** (1982) 889.
- 27) B. Singh, S. P. Beaumont, A. Webb, P. G. Bower and C. D. W. Wilkinson, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1** (1983) 1174.
- 28) G. Kluge, R. Klages, A. Thomas, R. Grötzschel and P. Süptitz, *Phys. Stat. Sol. A*, **110** (1987) K9.
- 29) R. Klages, A. Thomas, G. Kluge, W. Beyer, R. Grötzschel and P. Süptitz, *Phys. Stat. Sol. A*, **106** (1988) 57.
- 30) T. Kawaguchi and S. Maruno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 6470.
- 31) Y. Utsugi, *Nature*, **347** (1990) 747.
- 32) Y. Utsugi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 171.

- 33) A. Matsuda and M. Kikuchi, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., **42** (1972) 239.
- 34) J. M. Oldale and S. R. Elliott, Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 1801.
- 35) K. Tanaka, N. Yoshida and Y. Yamaoka, Philos. Mag. Lett., **68** (1993) 81.
- 36) N. Yoshida and K. Tanaka, J. Appl. Phys., **78** (1995) 1745.
- 37) 薄膜試料として、フラッシュ蒸着法 [41] で作製した薄膜 [38] も用いた。膜厚は、 $\sim 0.2 \mu\text{m}$ であった。この試料でも PCM が観測されたが、それ以上に厚い試料を作ることが難しく、PCM を精度良く評価できなかった [36]。したがって、本研究では薄膜試料として、光ドーピング薄膜を用いた。
- 38) 吉田憲充, 田中啓司, 北海道大学工学部高エネルギー超強力 x 線回折室年報, **10**, (1993) 10.
- 39) A. E. Owen, A. P. Firth and P. J. S. Ewen, Philos. Mag. B, **52** (1985) 347.
- 40) 吉田憲充, 修士論文, (1993 年度).
- 41) 金原 粲, 薄膜の基本技術 [第 2 版], 東京大学出版会 (1987).
- 42) 田中一宜 編, アモルファス半導体の基礎, オーム社 (1982).
- 43) 三条宏明, 修士論文, (1991 年度).
- 44) 丸野重雄, 野田三喜男, 山田敏夫, 窯業協会誌, **81** (1973) 445.
- 45) 河本洋二, 阿形全道, 土橋正二, 窯業協会誌, **82** (1974) 502.
- 46) J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echilin, D. C. Joy, A. D. Roming Jr., C. E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* 2nd ed., Plenum, New York, (1994).
- 47) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静男, X 線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社 (1972).
- 48) はじめに、いわゆる線分析を行ってみたが、以下の 2 つの理由により組成分析はうまくいかなかった。ひとつの理由として、S/N 比の悪さがあった。後でわかるように (2.3)、光誘起化学修飾における Ag 濃度の変化は $\leq 8 \text{ at.}\%$ である。線分析では、このような Ag 濃度変化の信号よりもノイズのほうが大きかった。もうひとつの理由は、電子線誘起化学修飾 (3.3) の影響が無視できなかったことである。つま

り、線分析においては組成分析のための電子線照射によって、試料の Ag 濃度が変化してしまい、試料の組成を正しく評価できなかった。

- 49) N. Yoshida, M. Itoh and K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200** (1996) 749.
- 50) N. Yoshida and K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, (in press).
- 51) K. Tanaka, M. Itoh, N. Yoshida and M. Ohto, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 3895.
- 52) *Powder Diffraction File* (ASTM card), ed. L. G. Berry (Joint Committed on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1974)
- 53) この条件下において、吸収光子数は用いた光のスペクトルの間で、最大 2 桁異なる [40]。このことが、次に述べる PCM の光強度依存性の結果に効いているのかもしれない。また、吸収光子数一定の条件下での実験は、光源の出力が足りなかったために行うことができなかった。
- 54) Y. Kawamoto and M. Nishida, *Phys. Chem. Glasses*, **18** (1977) 19.
- 55) $\text{Ag}_{35}\text{As}_{19}\text{S}_{46}$ ガラスでは、例えば、マスク領域から光照射領域へ Ag 濃度が単調に増加するという結果が得られた [36]。このような結果に対しては、PCM の大きさ ΔAg を Ag 濃度が最も増加した位置での値で評価した。なお、Ag-As-S ガラスでは試料の Ag 濃度が高くなると Ag の拡散係数が増加する [54] が、このために上述のような結果が得られたのかもしれない。
- 56) 宮本陽子, 修士論文, (1995 年度).
- 57) S. M. Ryvkin, *Photoelectronic Effects in Semiconductors*, Consultants Bureau, New York, (1964).
- 58) 工藤徹一, 笹木和雄, 固体アイオニクス, 講談社サイエンティフィク, (1986).
- 59) E. Hellner and H. Burzlaff, *Naturwissenschaften*, **51** (1964) 35.
- 60) $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスにおける単位体積あたり Ag 原子の数 ($\sim 10^{22}$ 個/cm³) は、文献 [45, 59] を利用して計算した。
- 61) Ag-As-S ガラス中の Ag の拡散定数は温度とともに増加する [54] ことが知られており、このことが実験結果に影響を及ぼしている可能性がある。すなわち、高温で光照射をした後の試料の冷却時に、Ag が拡散して元に戻り、一見光照射効果が現

れていないように見えるだけなのかもしれない。しかしながら試料の急冷に際しては、光を照射しながら急冷した場合と光照射をやめてから急冷した場合の2とおりに行っているので、Agの拡散の効果は現れていないと考えてよいと思われる。

- 62) T. Kawaguchi and S. Maruno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) L1019.
- 63) J. Jäckle, *Philos. Mag. B*, **44** (1981) 533.
- 64) K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **170** (1994) 27.
- 65) M. Itoh, N. Yoshida, H. Tanaka and K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200** (1996) 684.
- 66) 田中裕久, 卒業論文, (1994 年度).
- 67) P. Patel and N. J. Kreidl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (1975) 263.
- 68) Y. Kawamoto, N. Nagura and S. Tsuchihashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (1973) 289.
- 69) N. Yoshida and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, (in press).
- 70) 電子線照射領域に集まってきた Ag の数は、そこでの体積膨張 [69] の大きさと文献 [45, 59, 60] から計算した。一方、周囲で減少した Ag の数は、図 3-1., 3-2. と文献 [45, 59, 60] から計算した。
- 71) L. Jun, J. J. Videau, B. Tanguy, J. Portier, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **23** (1988) 1315.
- 72) K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, submitted.
- 73) G. A. Holmquist and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (1979) 183.
- 74) R. J. Dejus, S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague and D. L. Price, *J. Non-Cryst. Solids*, **143** (1992) 162.
- 75) R. Casting, *Adv. Electron. Electron Phys.*, **13** (1960) 317.
- 76) D. G. Cahill and R. O. Pohl, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 4067.
- 77) E. J. Kobetich and R. Katz, *Phys. Rev.*, **170** (1968) 391.
- 78) 日本材料科学会 編, 照射効果と材料, 裳華房, (1994).

- 79) $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ ガラスにおける加速電圧 10 kV の電子線の侵入深さ z は、以下のようにして求めた。文献 [77, 78] によれば、金属中における電子線の侵入深さ $z(\mu\text{m})$ は、金属の密度を $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、加速電圧を $V(\text{MeV})$ ($0.01 \leq V < 2.5 \text{ MeV}$) とすると、 $z(\mu\text{m}) = 4120V^{1.265-0.0954\ln V}/\rho$ と整理されている。 $\text{Ag}_{25}\text{As}_{25}\text{S}_{50}$ はガラスであるが、ここでは上の金属に対する式をそのまま用いた（半導体や絶縁体に対する式は、調べた限りでは見当たらなかった）。
- 80) J. Cazaux, J. Appl. Phys., **59** (1986) 1418.
- 81) H. Chen, H. Gong and C. K. Ong, J. Appl. Phys., **78** (1995) 3714.
- 82) A. Melchinger and S. Hofmann, J. Appl. Phys., **78** (1995) 6224.
- 83) W. Liu, J. Ingino and R. F. Pease, J. Vac. Sci. Technol. B, **13** (1995) 1979.
- 84) A. Lempicki, A. J. Wojtowicz and E. Berman, Nucl. Instrum. Methods A, **333** (1993) 304.
- 85) 伊藤憲昭, 日本物理学会誌, **50** (1995) 704.
- 86) Yu. G. Vlasov, E. A. Bychkov and B. L. Seleznev, Solid State Ionics, **24** (1987) 179.
- 87) F. Caccavale, G. De Marchi, F. Gonella, P. Mazzoldi, C. Meneghini, A. Quaranta, G. W. Arnold, G. Battaglin and G. Mattei, Nucl. Instr. and Meth. B, **91** (1995) 382.
- 88) N. Kitazawa, T. Yano S. Shibata and M. Yamane, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 2228.
- 89) A. Zakery, A. Zekak, P. J. S. Ewen, C. W. Slinger and A. E. Owen, J. Non-Cryst. Solids, **114** (1989) 109.
- 90) 文献 [89] から、Ag-As-S 光ドープ試料の屈折率 n は可視域から赤外域で、 ~ 3 であるので、 $\epsilon \simeq \epsilon_0 n^2$ の関係から、 $\epsilon \simeq 10 \epsilon_0$ となる。
- 91) J. D. Kraus, *Electromagnetics*, McGraw-Hill, New York, (1991).
- 92) 文献 [16] によれば、Ag-As-S ガラス中の Ag は、比較的動きやすいものとそうでないものがある。このうち、動きやすい Ag は試料中の全 Ag のわずか $\sim 0.1\%$ にしか過ぎず（室温）、その移動度は $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。しかしながら、ECM で

は図 3-2. の結果のように、すべての Ag が移動に関与しているので、Ag 移動度を本文のようにして求めた。

- 93) ここで、拡散係数の Ag 濃度依存性を考慮せず、文献 [54] の値のみを用いた場合も計算してみた。しかし、この場合図 3-10. の計算結果において、Ag がなくなっている領域と Ag が存在する領域の境界が、ぼやけたものになった。これは、Ag がなくなっている領域と Ag が存在する領域の境界が、非常にはっきりしたという実験結果（図 3-2.(a)）を再現していない。したがって、上のように単一の拡散係数のみによる計算は、妥当ではないと思われる。
- 94) J. W. Corbett, *Solid State Physics*, Suppl. 7, ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, (1966).
- 95) C. Kittel, 固体物理学入門 上 第 6 版（宇野良清, 津屋 昇, 森田章, 山下次郎 共訳）, 丸善, (1990).
- 96) J. R. Perkins, *Engineering Dielectrics*, Vol. 1, *Corona Measurement and Interpretation*, ed. R. Bartnikas and E. J. McMahon, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1979).
- 97) A. T. Steel, G. N. Greaves, A. P. Firth and A. E. Owen, *J. Non-Cryst. Solids*, **107** (1989) 155.
- 98) I. T. Penfold and P. S. Salmon, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 2164.
- 99) H. M. Branz, S. E. Asher and B. P. Nelson, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 7061.
- 100) P. V. Santos, N. M. Johnson, R. A. Street, M. Hack, R. Thompson and C. C. Tsai, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 10244.
- 101) D. Goldschmidt and P. S. Rudman, *J. Non-Cryst. Solids*, **22** (1976) 229.
- 102) ここで量子効率とは、以下のように定義して計算したものである。Ag のドーピングに関しては、照射した光子または電子の数に対する、カルコゲナイドガラス中に拡散した Ag の数の比をとった。一方、Ag の析出および化学修飾に関しては、照射した光子または電子の数に対する、照射領域に集まってきた Ag の数の比をとった。
- 103) N. F. Mott and R. W. Gurnay, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Dover, New York, (1948).

- 104) J. F. Hamilton, *Adv. Phys.*, **37** (1988) 359.
- 105) J. L. Lineweaver, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 1786.
- 106) 速水諒三, 若林 肇, *窯業協会誌*, **78** (1970) 138.
- 107) R. G. Gossink, M. Van Doveren and J. A. T. Verhoeven, *J. Non-Cryst. Solids*, **37** (1980) 111.
- 108) G. Battaglin, G. Della Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi and O. Puglisi, *J. Non-Cryst. Solids*, **50** (1982) 119.
- 109) A. Miotello and P. Mazzoldi, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15** (1982) 5615.
- 110) O. Jbara, J. Cazaux and P. Trebbia, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 868.
- 111) A. Miotello and P. Mazzoldi, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985) 1675.
- 112) M. D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses*, **28** (1987) 215.
- 113) N. Yoshida, H. Hiroharu and K. Tanaka, *Solid State Ionics*, (in press).
- 114) A. W. Copeland, O. D. Black and A. B. Garrett, *Chem. Rev.*, **31** (1942) 177.
- 115) T. Kawaguchi and S. Maruno, *J. Non-Cryst. Solids*, **77&78** (1985) 1157.
- 116) T. Kawaguchi, S. Maruno and K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166** (1993) 1231.
- 117) W. M. Moreau, *Semiconductor Lithography*, Plenum, New York and London, (1988).
- 118) C. W. Slinger, A. Zakery, P. J. S. Ewen and A. E. Owen, *Appl. Opt.* **31** (1992) 2490.
- 119) C. H. Lin, Z. H. Zhu and Y. H. Lo, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3072.
- 120) M. Terao, K. Shigamatsu, M. Ojima, Y. Taniguchi, S. Horigome and S. Yonezawa, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 6881.
- 121) M. E. Mochel, C. J. Humphreys, J. A. Eades, J. M. Mochel and A. M. Petford, *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 392.

- 122) A. L. Despotuli, A. A. Shestakov and N. V. Lichkova, *Solid State Ionics* **70/71** (1994) 130.
- 123) 現象が t の時間依存性で進行するものを reaction limit と呼び、 $t^{0.5}$ の時間依存性で進行するものを diffusion limit (図 3-5. 参照) と呼ぶ。本文からわかるように、体積膨張に関しては前者の、Ag 濃度増加に関しては後者の時間依存性をそれぞれ示した。これらの時間依存性の不一致については、現在のところ原因はわかっていない。あるいは、体積膨張の発現において、Ag の移動の他に別のメカニズムが関与している可能性がある。
- 124) H. Hisakuni and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2925.
- 125) H. Hisakuni and K. Tanaka, *Opt. Lett.* **20** (1995) 958.
- 126) H. Hisakuni and K. Tanaka, *Solid State Commun.*, **90** (1994) 483.
- 127) S. Horinouchi, H. Imai, G. J. Zhang, K. Mito and K. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 3552.

第9章

謝辞

本研究を遂行するにあたり、田中啓司 北海道大学工学部応用物理学科教授には、日頃から親身の御指導を賜りました。本研究に関して時間を厭わず議論していただいたばかりでなく、興味ある物理現象を教えてください、国内外における科学技術の将来について数々の話題を提供してくださいました。あらためて物理の面白さを認識し、研究者を志す者としての責任を自覚した次第です。ここに、深く感謝致します。

嶋川晃一 岐阜大学工学部教授には、応用物理学会講演会や北海道大学工学部応用物理学科の特別講義などで、アモルファス半導体における電子輸送現象について、多くのことを学ばせていただきました。ここに、深く感謝いたします。

川口 健 名古屋工業大学工学部講師には、Ag を含むカルコゲナイドガラスの研究に関して、多くの助言をいただきました。また、試料 ($\text{Ag}_{40}\text{As}_{20}\text{S}_{40}$ ガラスおよび $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ 結晶) を提供していただきました。この場を借りて、深く御礼申し上げます。

山口雅史 北海道大学工学部応用物理学科助教授には、本研究の遂行にあたって常日頃から励ましをいただきました。また、光散乱に関して多くの基本的・専門的知識を教授していただきました。ここに、深く感謝致します。

白峰賢一 同助手には、本研究の遂行にあたって常日頃から励ましをいただきました。ここに、深く感謝致します。

また、北海道大学理学研究科地球惑星科学専攻 寺田省一技官には、x 線マイクロアナライザーの使用に関して、何かと便宜をはかっていただきました。この機器がなければ、本研究の遂行は不可能であったと思われます。この場を借りて、深く御礼申し上げます。

北海道大学工学部応用物理学科応用光学講座の皆様には、毎日の研究生活を軸に、喜怒哀楽を共に過ごさせていただきました。おかげで私の学生生活は、とても充実したものになりました。ここに深く感謝致します。

最後に、常に精神的・経済的に自分を支えてくださった両親に感謝致します。28 年間、本当にありがとうございました。

第 10 章

付録

第 2 章の 2.4.2 では、Ag-As-S ガラスでの光誘起化学修飾 (PCM) における Ag 移動を、現象論的に記述した。しかしながら、(2.9) 式 (p. 40) は解析的に解けないので以下のような方法を用いて解いた。まず (2.9) 式を差分方程式になおした。次に、この差分方程式を計算機を用いて逐次的に計算して解いた。以下に、逐次計算のためのプログラム (BASIC) を掲げる。なお、電子線誘起化学修飾 (第 3 章の 3.4.1) における Ag の移動についての (3.17) および (3.18) 式 (p. 67) も、同様のプログラムによって計算した。

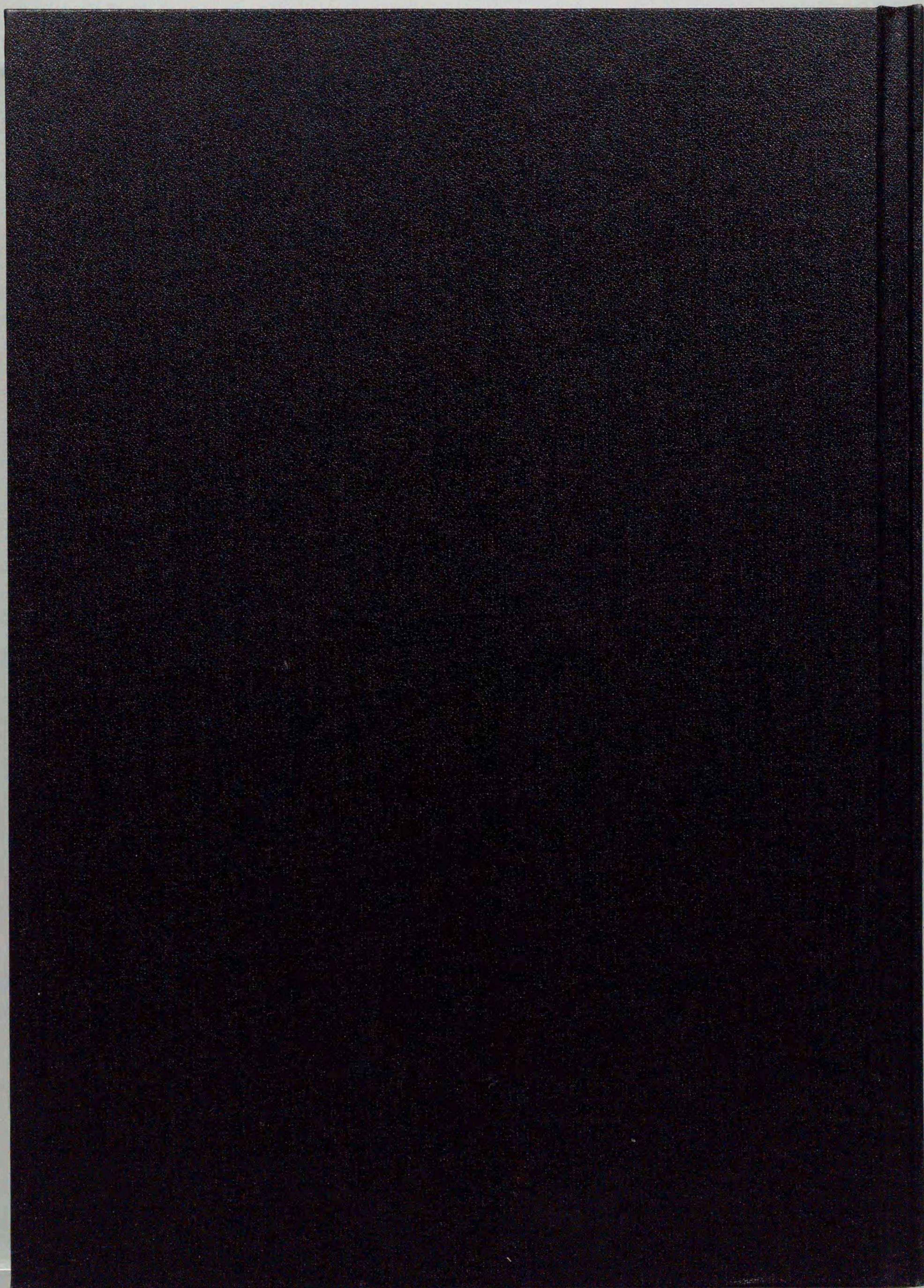
```

10  '*** INITIAL SETTING ***
20  SCREEN 3 : CLS 3
30  PRINT "Photo-induced Chemical Modification : Ag profile N(X,T)
40  '*** AXES ***
50  LINE (0,200)-(639,200),7 : LINE (320,0)-(320,400),7
60  '*****
70  DIM E(103),N(103,80)
80  L=10 : D=.00001 : M=1 : N0=1E+16
90  FOR I=-50 TO 50 : X=1*I
100  N(X+50,0)=N0
110  IF X>=0 THEN E(X+50)=.053*EXP(-X/L) ELSE E(X+50)=.053*EXP(+X/L)
120  PSET (5*X+320,(-1000)*E(X+50)+200),6
130  NEXT I
140  '*** CALCULATION ***
150  INPUT "DIFFUSION TERM : YES(1) OR NO(0) ";P
160  INPUT " DRIFT TERM 1 : YES(1) OR NO(0) ";Q
170  INPUT " DRIFT TERM 2 : YES(1) OR NO(0) ";R
180  FOR J=1 TO 37 : T=1*(J-1) : LOCATE 45,17,1 : PRINT "TIME: T=";100*T
190  FOR K=-50 TO 50 : X=1*K
200  N(X+51,T+1)=N(X+51,T)+P*D*(N(X+52,T)-2*N(X+51,T)+N(X+50,T))
      -Q*M*E(X+50)*(N(X+51,T)-N(X+50,T))
      -R*M*N(X+50,T)*(E(X+51)-E(X+50))

210  GOSUB*PLOT
220  NEXT K
230  N(101,T+1)=N0 : N(100,T+1)=N0 : N(0,T+1)=N0 : N(1,T+1)=N0
240  NEXT J
250  PRINT "*** N(X=-5 TO 5 ,T=3600) ***"
260  '   FOR A=1 TO 80 : T=1*A
270  '   FOR B=-5 TO 5 : X=1*B
280  '   PRINT N(X+50,36)
290  '   NEXT B
300  '   NEXT A
310  GOSUB*TIME
320  END
330  '*** SUB ROUTINE 1 ***
340  *PLOT
350  PSET (5*X+320,(-3E-14)*(N(X+50,T)-N0)+200),2
360  RETURN
370  '*** SUB ROUTINE 2 ***
380  *TIME
390  'CLS 3
400  PRINT "Photo-induced Chemical Modification : Ag profile N(X,T)
410  LINE (320,0)-(320,400),7 : LINE (0,200)-(639,200),7
420  FOR T=1 TO 6
430  FOR D=-50 TO 50 : X=1*D
440  PSET (5*X+320,(-3E-14)*(N(X+50,6*T)-N0)+200),T
450  NEXT D
460  NEXT T
470  RETURN

```

付 -1. : (2.9) 式を数値的に解くための BASIC によるプログラム。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

