

非晶質オキシカルコゲナイド $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$ の光誘起現象

学位論文内容の要旨

酸化物ガラスとカルコゲナイドガラスは、ともに周期律表で VIb 族元素である O、S、Se、Te を主成分としながらも、異なる研究背景と実用歴史を持つ。例えば、酸化物ガラスの特徴は、可視域から近赤外光に対する透明性、ガラス転移に伴う軟化を利用した自由な成型 (ガラス細工など)、そして化学的耐久性である。酸化物ガラスは、窯業における一材料として、主に化学者らの手によって研究・開発が進められてきた。一方で、酸素と同族であるカルコゲン元素 S、Se、Te は、Ge などの他元素と化合してカルコゲナイドガラスを作る。人類が酸化物ガラスをはじめて作ったのが 4000 ~ 5000 年前といわれているのに対し、これらのガラスの研究歴史は比較的浅く半世紀ほどである。そのためか、今なお未知の部分が多い。また、カルコゲナイドガラスの研究は、その共有結合性に伴う半導体的な性質とフォトリソグラフィ的な応用のため、物理学の対象にもなってきた。

光誘起現象についても興味深い違いがある。代表的な酸化物ガラスである SiO_2 ガラスは、バンドギャップ光を照射すると、正規結合の切断、欠陥構造の形成、及び欠陥形成に伴う光吸収帯の増加が誘起されることが知られている。それに対して、カルコゲナイドガラスは、構造柔軟性を反映すると考えられる体積膨張と光黒化現象を示す。

以上のように、酸化物ガラスとカルコゲナイドガラスの構造と光誘起現象には興味深い類似点と相違点があるにもかかわらず、VIb 族系ガラスとしての統一的な研究と理解はほとんどなされてこなかった。そこで本研究では、代表的な酸化物ガラスとカルコゲナイドガラスである GeO_2 と GeS_2 に注目した。第一の目的は、単純な組成でありながら詳しい研究がなされてこなかった GeO_2 ガラス (アモルファス膜) の光誘起現象を調べることであり、第二の目的は、新規材料 $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$ オキシカルコゲナイドガラスを作製し、その構造と光誘起現象を調べることであり、これらの研究を通じて、VIb 族系ガラスを統一的に理解し、光誘起現象に関する新しい知見を得ることをめざした。

本論文は全六章より構成される。以下に各章の要旨をまとめる。

第一章では、酸化物ガラスとカルコゲナイドガラスにおける構造と光誘起現象を比較し、オキシカルコゲナイドガラスの研究の重要性を説いた。

第二章では、アモルファス GeO_2 薄膜の光誘起現象を調べた。試料は高周波スパッター法で作製した。その試料に、バンドギャップ光に相当する ArF エキシマーレーザー光を照射して、光照射効果を調べた。その結果、巨視的な変化として、最大で 60 % の体積膨張と -5 % の屈折率減少が観測された。さらに、大気中光照射による H_2O との反応と、原子結合角の拡大が観測された。以上の結果から構造変化モデルを考案した。すなわち、光誘起された表面変形や光学的変化は、乱れたガラスネットワークの構造緩和と H_2O との反応によって生じると考えた。また、 GeO_2 薄膜と

GeS₂ 蒸着膜の光照射効果の違いは、原子結合がイオン性かまたは共有結合性かの違いに起因すると考えた。

第三章では、融液凍結によって作製した GeO₂ バルクガラスの光誘起現象を調べた。励起光源は、ArF エキシマーレーザー光のほかに、サブバンドギャップ光に相当する Nd:YAG レーザーの三倍波と四倍波を利用した。いずれの光照射においても、欠陥構造の形成と、それに伴う吸収帯の増大が観測された。また、体積増大も観測された。これらの現象は SiO₂ ガラス等の酸化物のそれと似ているが、体積変化の符号が反対である。その理由は、室温安定なルチル型 GeO₂ 構造の存在と、光照射による GeO₂ ガラスネットワークへの変化にあると考えた。

第四章では、 $x\text{GeO}_2-(100-x)\text{GeS}_2$ オキシカルコゲナイドガラス ($x = 0, 30, 50, 60, 80 \text{ mol\%}$) を作製し、その構造と諸特性について調べた。作製法の違いによって、黄色、橙色、茶色を呈した 3 種のガラスができた。そのうち、黄色試料はほぼ化学量論組成であり、ラマン散乱スペクトルの組成依存性から、GeO₂ と GeS₂ クラスターがナノスケール (中距離構造程度) で混合した構造をもつと考えた。この構造モデルを、4 配位で 6 員環からなる三次元ダイヤモンド格子に簡略化することにより、 $x \approx 60 \text{ mol\%}$ に GeS₂ ネットワークのパーコレーション閾値があることを示唆した。黄色試料の光学ギャップとガラス転移温度は、 $x = 0 \sim 80 \text{ mol\%}$ でほぼ一定であった。一方、ラマン散乱スペクトルや組成分析の結果から、橙色試料は Ge 過多で、茶色試料は Ge 不足の組成となっているがわかった。

第五章では、 $x\text{GeO}_2-(100-x)\text{GeS}_2$ の光誘起現象を調べた。薄く研磨した試料に、バンドギャップ光に相当する青紫色レーザーダイオード光を照射して、光黒化量と体積膨張の組成依存性を調べた。黄色試料において、光黒化と体積膨張の大きさは、 x とともに減少し、 $\sim 60 \text{ mol\%}$ で同時に消失した。光黒化と体積変化が同時に消滅するという事実は、その二つの光照射効果が同一の起源を持っていることを示唆する。また、第四章の構造モデルを基に、 $x \geq 60 \text{ mol\%}$ における光照射効果の消失は、局在した GeS₂ クラスター内で光励起されたキャリアが構造変化を引き起こす前に双子再結合した結果であると考えた。つまり、カルコゲナイドガラスにおける光誘起現象には、パーコレートしたカルコゲナイドガラスネットワークの存在が必要不可欠であることを示した。

最後に第六章において、本研究を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 啓 司

副 査 教 授 石 政 勉

副 査 准教授 松 田 理

学 位 論 文 題 名

非晶質オキシカルコゲナイド $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$ の光誘起現象

光によって物質が変化する現象は写真フィルムの感光反応などとして広く知られているところであるが、非晶質非金属固体は普遍的に光誘起現象を示すことが、近年の研究からわかってきた。その中でも非晶質カルコゲナイド固体は、バンドギャップエネルギーが $1\sim 3\text{eV}$ 程度の半導体であり、顕著な光誘起現象を発現することが 1970 年頃から知られている。一方、酸化物ガラスはバンドギャップエネルギーが 4eV 程度以上あり、紫外線などの照射による光誘起現象を示すことが知られていた。

ところが、酸素やカルコゲン元素は同じ VIb 族元素であるにもかかわらず、定性的にも異なる光誘起現象を呈する。たとえば、光黒化現象 (光照射による光吸収端の赤方変位で、ガラス転移温度での熱処理で消去できる) はカルコゲナイドガラスで一般的に見られるが、酸化物ガラスでの様相は不明確である。また、多くのカルコゲナイドは光膨張 (光照射による非熱的な体積膨張) を示すのに、シリカガラスは反対に光収縮を示す。しかし多くの研究にもかかわらず、光照射がどのような機構でこのような現象を発現するのかということは未知のところが多い。一方で、Ge ドープシリカガラスなどの光誘起屈折率増加現象は、そのメカニズムが不明確なままで、ファイバースラッググレーティングなどとして実用化されている。以上のような科学・工学的な背景から、ガラスの光誘起現象のメカニズム解明が渴望されているところである。

本研究は、VIb 族ガラスの光誘起現象のメカニズムを統一的に解明しようとしたものであり、 $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$ ガラスを実験材料としている。オキシカルコゲナイドガラスの光誘起現象の研究は世界初である。

第 1 章では、本研究の背景と目的を述べている。シリカ系でなく Ge 系を対象とした理由は、後者の方がバンドギャップエネルギーが小さく光励起が容易なこと、 $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$ で連続的に組成を変えたガラスが作れること、また Ge の方が Si より原子量が大きく X 線回折測定が容易なことなどの理由による。

第 2 章では、 GeO_2 薄膜の光誘起現象を調べている。 GeO_2 薄膜を高周波スパッター法で作り、その光学物性と光誘起現象を調べている。その結果、 GeO_2 膜は疎な構造であり、ArF エキシマーレーザー光 (光子エネルギー 6.4eV) の照射によって空気中の水分と反応することがわかった。このような光化学反応は、光誘起現象の本質を探る目的からは好ましくない。

そこで第 3 章では、 GeO_2 バルクガラスの光誘起現象を調べている。バルクガラスを空气中で融液急冷法で作し、それを数 10ミクロン の厚さに研磨し、その光学物性と光誘起現象を調べている。試

料をこのように薄くする理由は、励起光の侵入長を考えたからであるが、薄片化せねばならないことがバルク試料での実験を難しくする一理由である。実験の結果、紫外線レーザー光の照射によって、紫外から可視域にかけての光吸収が増加し、光膨張を示すことがわかった。前者はシリカガラスなどの特性と同様であるが、後者は反対の特性であり、その理由を GeO_2 ガラス特有の Ge が酸素と 6 配位した構造にあるのではないかと推定している。

第 4 章では $x\text{GeO}_2-(100-x)\text{GeS}_2$ ガラスの試作と物性について述べている。この系のガラス試料の試作は Kim らによって 2005 年に報告されたが、構造や光学物性については大部分が未知のままだった。本研究では、試料の組成モル比 x を決定した後、X 線回折やラマン散乱法などでミクロ構造を調べ、光学バンドギャップエネルギーの x 依存性を調べている。バンドギャップエネルギーは $x \leq 80$ でほぼ一定だった。

第 5 章は本論文の中核をなす部分であり、光黒化現象と光膨張は $x \leq 60$ でしか出現しないことが記述されている。この結果は、バンドギャップエネルギーが $x \leq 80$ でほぼ一定であるという結果とどう結び付けられるだろうか？ 筆者は、 GeS_2 ナノクラスターがバンドギャップエネルギーを支配しているのに対し、パーコレートした GeS_2 構造がカルコゲナイドガラス特有の光誘起現象出現の必須条件になっているのではないかと考えた。そしてその傍証として、 $x\text{GeO}_2-(100-x)\text{GeS}_2$ ガラスのアルカリ溶液溶解度が $x \leq 60$ でほぼ一定であることを示している。

第 6 章では、以上の結果をまとめ将来展望を述べている。

これを要するに、本論文はガラスの光誘起現象のメカニズム解明を目的として、オキシカルコゲナイドガラスでの研究を初めて報告したものであり、光物性やガラス科学を含む応用物理学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。