

# 銀の光拡散による Ag/ Ge-S 薄膜における局所構造の変化 Local structural changes in Ag/ Ge-S films by silver photodiffusion

坂口佳史<sup>1</sup>, 馬場祐治<sup>2</sup>

<sup>1</sup>総合科学研究機構 中性子科学センター

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1

<sup>2</sup>日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

Yoshifumi SAKAGUCHI<sup>1,\*</sup> and Yuji BABA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Neutron Science and Technology Center,

Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS),

162-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

<sup>2</sup>Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata-shirane, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

## 1 はじめに

銀/アモルファスカルコゲナイド二層膜に紫外～可視域の光を照射すると、銀がカルコゲナイド中にドーピングされ、層内を拡散する [1-3]。これは、「銀の光ドーピング」と呼ばれるが、カルコゲナイド中に入る銀の量は最大で全体の 30%程度までにおよび、もはや不純物ドーピングの域を超えており、「銀の光拡散」ともいわれる。銀の光拡散に伴い、薄膜の物理的、化学的性質は劇的に変化する。こうした点を活かし、これまで、フォトリソグラフィや光学部品、メモリーデバイス等への応用が示されてきた。これら応用分野で機能性の向上を図る上で、銀の光拡散のプロセスを明らかにすることは重要である。このため、我々は、中性子反射率法を用いて、膜厚方向における銀層、反応層、カルコゲナイド層の膜厚プロファイルの変化を明らかにし、これにより、銀の光拡散過程を明らかにすることに成功した [4-6]。しかしながら、中性子反射率測定で見ているものは、1nm レベルの膜厚の変化や密度の変化であって、原子レベルでどのように銀が入り込んでいるのかを直接見ているわけではない。銀の光拡散という不思議な現象がどうして可能になっているのかを理解するには、原子レベルでの変化を明らかにする必要がある。このため、我々は、Ag / アモルファス(a-)Ge<sub>20</sub>S<sub>80</sub>/ Si 基板に光を照射し、それによる S, Ge, Ag の局所構造の変化を調べるため、X線光電子分光 (XPS)、SK 吸収端、Ag L<sub>3</sub> 吸収端、Ge K 吸収端 X線吸収微細構造 (XAFS) 分光を行った。

## 2 実験

試料としては、真空蒸着法で作製した Ag 50 nm/ a-Ge<sub>20</sub>S<sub>80</sub> 150 nm/ Si 基板を用いた。光照射の仕方としては二通りあり、(1) PF の実験室に来る前に、あらかじめ中心波長の異なる準単色 LED 光を 60 分間照射した試料を準備し、PF 実験室にてこれらの測

定を行う、(2) PF 実験室にて、まず光未照射試料の測定を行い、続いて、ある時間で光照射をし、測定を行うことを繰り返す、である。XPS 測定は入射 X 線エネルギーを 3000 eV とし BL27A で行った。フェルミエネルギー近傍の価電子帯の測定にあたっては、入射 X 線エネルギーを 2000 eV とした。SK 吸収端、Ag L<sub>3</sub> 吸収端 XAFS の測定は、BL27A で蛍光法を用いて行った。検出器には Si SDD を用いた。Ge K 吸収端 XAFS の測定は BL27B で蛍光法を用いて行った。検出器には Ge 多素子検出器を用いた。

## 3 結果および考察

ここでは、(1) のやり方で、中心波長 (エネルギー) の異なる準単色 LED 光を照射し、それら試料の測定を行った結果を紹介する。

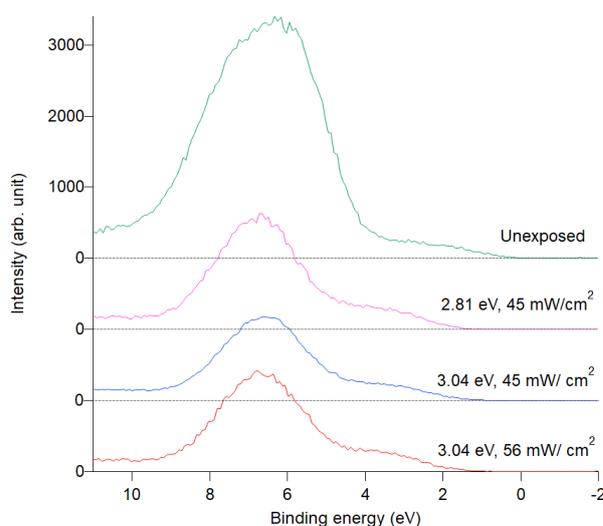


図 1 : フェルミエネルギー近傍の価電子帯

尚、中性子反射率測定の結果から、光のエネルギーが  $a\text{-Ge}_{20}\text{S}_{80}$  の光学ギャップ 2.77 eV よりも大きなエネルギーを持つ場合に銀の拡散が促進されることがわかっている[5, 6]。図 1 はフェルミエネルギー (Binding energy = 0) 近傍の価電子帯を測定した結果である。図から明らかなように、光照射を行っていない試料では、表面の金属銀層の存在を反映し、Ag の最外殻にある 5s 軌道がフェルミエネルギー近傍のギャップを埋め、金属的なバンド構造を呈している。一方、光照射した試料では、銀のカルコゲナイド層への拡散により、表面の金属銀層がなくなり、Ag-Ge-S の半導体膜が形成されることを反映し、フェルミエネルギー近傍でエネルギーギャップが開くのが観測される。また、銀がカルコゲナイド層内に入り新たな化合物を形成し、表面近傍での銀原子の減少するのを反映し、4d バンド (4~10 eV) の中心位置が高結合エネルギー側にシフトし、ピーク強度が減少している。さらに、表面近傍での硫黄原子の増加を反映し、S の価電子帯最上部を形成する孤立電子バンド (2~4 eV) が出現している。

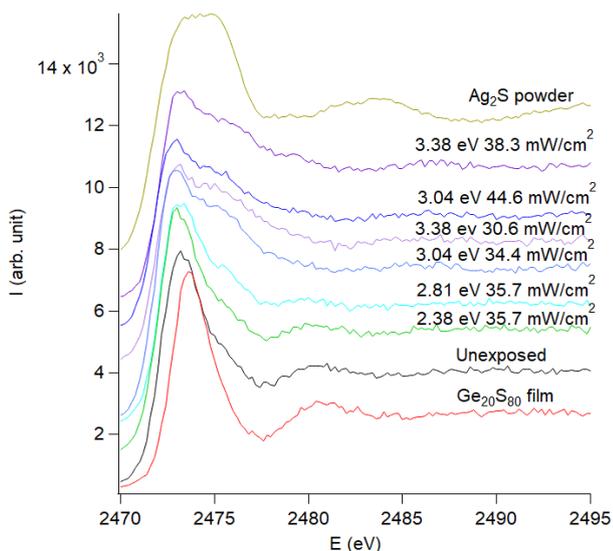


図 2 : 種々の光照射条件に対する S K 吸収端の XANES スペクトル

図 2 に種々の光照射条件に対する S K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。図には、 $\text{Ge}_{20}\text{S}_{80}$  薄膜、 $\text{Ag}_2\text{S}$  粉末の結果も示した。 $\text{Ge}_{20}\text{S}_{80}$  薄膜、 $\text{Ag}_2\text{S}$  粉末の結果を比べると明らかなように、Ag-S 結合が形成されると、S K 吸収端の右肩が膨らむという特徴があり、同様の変化が  $a\text{-Ge}_{20}\text{S}_{80}$  の光学ギャップ 2.77 eV よりも大きなエネルギーを有する光を照射した場合の XANES スペクトルでは明瞭に観測される。したがって、これら  $a\text{-Ge}_{20}\text{S}_{80}$  の光学ギャップ以上のエネルギーを有する光を照射した薄膜においては Ag-S 結合が形成されていると考えられる。

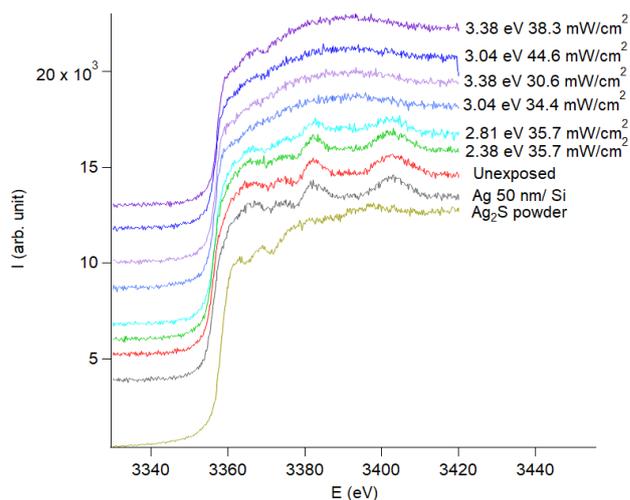


図 3 : 種々の光照射条件に対する Ag  $L_3$  吸収端の XANES スペクトル

図 3 は種々の光照射条件に対する Ag  $L_3$  吸収端の XANES スペクトルを示す。スペクトルの形状を比較すると、 $a\text{-Ge}_{20}\text{S}_{80}$  の光学ギャップより大きいエネルギーを有する光を照射すると、それまで金属結合でつながっていた Ag 原子が、S と共有結合を形成 (Ag-S 結合) するものと考えられる。

#### 4 まとめ

本課題研究の実施により、XPS、S K 吸収端、Ag  $L_3$  吸収端、Ge 吸収端 XAFS 測定が、アモルファスカルコゲナイドへの銀の光拡散における局所構造の変化を明らかにする上で非常に有効な手段であることがわかった。

#### 謝辞

本課題研究の遂行にあたり、BL27 全般にわたっては宇佐美徳子博士 (KEK) から、BL27A では本田充紀博士 (JAEA) から、BL27B では岡本芳浩博士 (JAEA) からの多大なるご協力をいただきました。この場をお借りし、感謝申し上げます。

#### 参考文献

- [1] M. T. Kostyshin, E. V. Mikhailovskaya, P. F. Romanenko, Sov. Phys. Solid State 8 (1966) 451.
- [2] A. V. Kolobov, S. R. Elliott, Adv. Phys. 40 (1991) 625.
- [3] 吉川昭, 応用物理 56 (1981) 1118.
- [4] Y. Sakaguchi, H. Asaoka, M. Mitkova, Pure Appl. Chem. 91 (2019) 18 21.
- [5] Y. Sakaguchi, T. Hanashima, Al Amin A. Simon, M. Mitkova, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 90 (2020) 2019036.
- [6] Y. Sakaguchi, T. Hanashima, Al Amin A. Simon, M. Mitkova, Phys. Status Solidi B 257 (2020) 2000178.

\*y\_sakaguchi@cross.or.jp