

# アモルファス硫化ゲルマニウムへの銀の光拡散の構造上の起源の解明 Structural origin of silver photo-diffusion into amorphous germanium sulfide

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,

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ブされ、層内を拡散する [1-3]。これは、「銀の光ドーブ」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、もはや不純物ドーブの域を超えており、「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、光により銀イオンがどのように薄膜内に拡散していくのか、そ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、Ag/アモルファス(a-Ge)<sub>20</sub>S<sub>80</sub> 薄膜を対象とした時間分解中性子反射率測定を行い、銀層、反応層、カルコゲナイド層の膜厚プロファイルが、光照射によりどのように変化するのかを明らかにすることに成功した[4, 5]。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、先行する 2020G038 課題実験で、Ag/a-Ge<sub>20</sub>S<sub>80</sub> 薄膜に光照射し、X 線光電子分光 (XPS)、S K 吸収端、Ge K 吸収端 X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光測定を行い、この薄膜で、光照射により、結合状態がどのように変わるのかを明らかにした[6]。これらの測定により、(1) 銀の光拡散に伴い、薄膜表面が金属から半導体に変化したこと、(2) 銀がイオンとして拡散したこと、(3) アモルファスカルコゲナイド層内での銀イオンの捕獲は、Ge ではなく、S によってなされていることが新たな Ag-S 結合生成の観測からわ

かった。Ge-S 系は広い組成範囲でガラス形成能を有するが、組成変化により、局所構造、中距離構造、ナノサイズ領域での構造が変化することが知られている[7]。銀の拡散の受け皿となる母物質の組成を変化させることで銀の拡散プロセスがミクロに見てどのように変わるのかを調べるのは興味深い。そこで本課題実験 (2022G092) では、2020G038 に続き、Ag/a-GeS<sub>2</sub> 薄膜を対象とした XPS 測定を行った。また、励起光源による銀の光拡散の違いを調べるため、白色 Xe ランプ光を Ag/Ge<sub>20</sub>S<sub>80</sub> に照射し、S K-edge, Ge K-edge XAFS 測定も行った。ここでは、前者の結果について報告する。

## 2 実験

Ag 30 nm/ GeS<sub>2</sub> 200 nm/ Si 基板の薄膜試料は真空蒸着法により作製された。XPS 測定は BL-27A において、入射エネルギー 3000 eV の X 線を用いて行われた。銀の拡散を誘起する励起光源としては、408 nm に中心をもつ準単色 LED 光 (FWHM: 11 nm) (LedHUB (ドイツ、オミクロン社製)) を使い、2 つの凸レンズを用いて、XPS 真空チャンバーのガラス窓越しにある試料位置でφ15 となるよう集光、成形した。試料位置での光の強度は 64 mW/cm<sup>2</sup>である。別途行った中性子反射率測定では、この強度での 30 分間の光照射で、薄膜内全体への銀の拡散は完了することが確認されている。

## 3 結果および考察

図 1 に Ag3d バンドを反映する XPS ピークの光照射時間変化を示す。光照射時間の増加に伴って、ピーク強度が減少している。この変化は、銀の光拡散により、銀イオンが、表面とは反対方向の、薄膜の奥の方へと移動し、表面での銀濃度が低くなったことに対応して起こっていると考えられる。図 2 にフェルミエネルギー近傍の価電子帯の光照射時間変化

を示す。(a)は Binding energy 10～-4 eV の全体像であり、(b)は Binding energy 3～-2 eV の拡大図である。～5.5 eV を中心する大きなピークは Ag4d バンドを示し、その右の -1 eV 程度にまで広がる肩の部分は Ag5s バンドを示す。金属電子論によれば、最外殻の Ag5s 電子が非局在化し、格子点上に並ぶ Ag イオンを金属結合により結び付けている。(a)では、30 分の照射により、Ag4d バンドのピーク強度が照射前の半分以上にまで下がっている。この変化も、銀イオンが GeS<sub>2</sub> 層内に光拡散し、表面での銀濃度が減少して生じていると考えられる。(b)では、0 eV での状態が照射時間の増加に伴って減少している。これは、Ag5s の状態の消失、すなわち、金属結合を担う非局在の Ag5s 電子の消失を示しており、表面では、金属銀の層がなくなり、半導体的性質を有する銀化合物の膜となったことを示している。こうした変化は、Ag/Ge<sub>20</sub>S<sub>80</sub> 薄膜を用いて行った実験結果[6]と同様であるが、Ag/Ge<sub>20</sub>S<sub>80</sub> では 0 eV での状態が完全になくなっていたのに対し、ここでは、微妙ではあるが、若干状態が残っている。Kluge が理論的に予測し[8]、我々が実験的に示した[6]ところによれば、銀の光拡散で銀はカルコゲン元素によって捕獲される。このことを考慮すると、おそらく、カルコゲナイド層が Ge<sub>20</sub>S<sub>80</sub> から GeS<sub>2</sub> (Ge<sub>33</sub>S<sub>67</sub>) となり、S の割合が減少したことで、銀の拡散が抑制される方向に働き、マクロに見て銀の拡散が完了しているように見えても、ミクロに見ると、非局在の Ag5s 電子が若干残存することになったものと思われる。

#### 4 まとめ

本研究課題の実施により、アモルファスカルコゲナイドへの銀の光拡散におけるカルコゲナイド層のカルコゲン組成による銀イオンの拡散の違いをミクロな立場で明らかにすることができた。

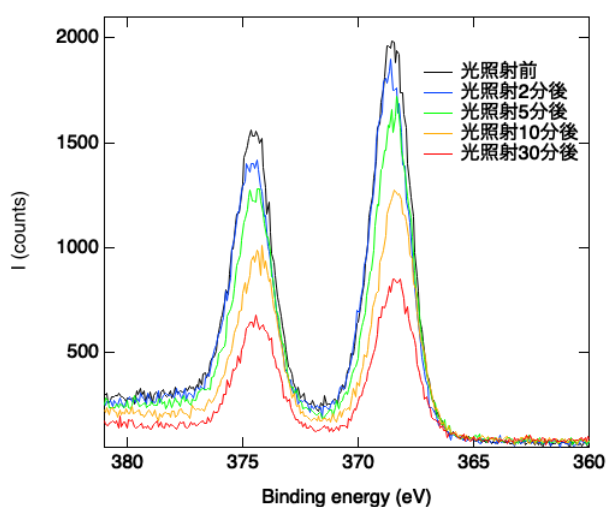


図 1 : Ag3d バンドを反映する XPS ピークの照射時間変化

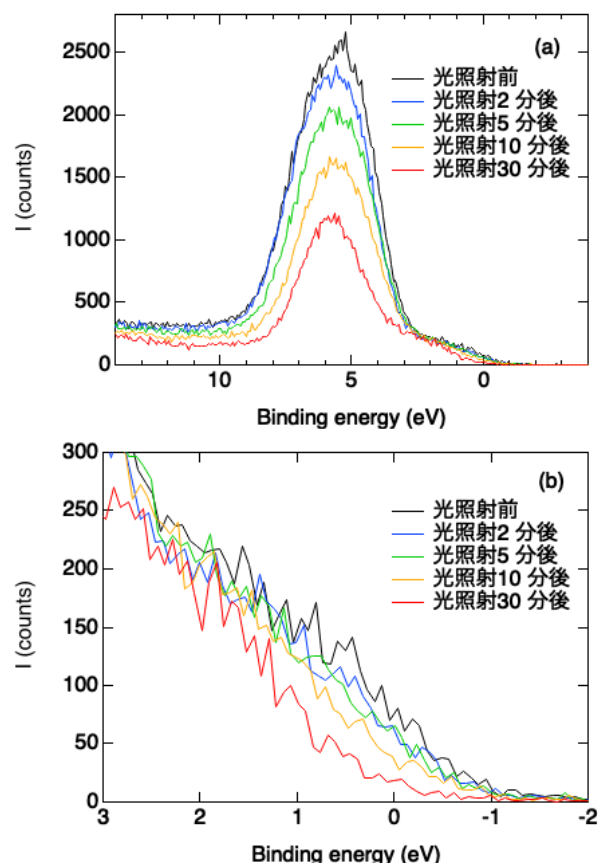


図 2 : フェルミエネルギー近傍の価電子帯の照射時間変化

#### 謝辞

本課題実験を行うにあたり、Ag/GeS<sub>2</sub> 薄膜試料は東海大学の原竜弥氏、渋谷猛久教授にご準備いただいた。また、PF での測定にあたり、BL-27 全般については宇佐美徳子博士 (KEK)、BL-27A では本田充紀博士 (JAEA)、BL-27B では岡本芳浩博士 (JAEA) から多大なるご協力をいただいた。これらの皆様方に感謝申し上げます。

#### 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 *et al.*, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 90, 30101 (2020).
- [5] 坂口佳史, *固体物理* 57 (2022) 45.
- [6] Y. Sakaguchi *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* 666, 123646 (2025).
- [7] Y. Sakaguchi *et al.*, *Phys. Rev. Materials* 3, 035601 (2019).
- [8] G. Kluge, *Phys. Stat. Sol. (a)* 101, 105 (1987).

\* y\_sakaguchi@cross.or.jp