

Quick XAFS 法によるアモルファスカルコゲナイドへの銀の光拡散の研究 Investigation on silver photodiffusion into amorphous chalcogenides by Quick XAFS

坂口佳史¹, 阿部仁², 丹羽尉博², 野口慎平²

¹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

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Yoshifumi SAKAGUCHI^{1,*}, Hitoshi ABE, Yasuhiro NIWA and Shinpei NOGUCHI²

¹Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society, 162-1 Shirakata, Tokai, Naka-gun, Ibaraki 319-1106, Japan

²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

銀/アモルファスカルコゲナイド (a-Ch) 二層膜に紫外～可視域の光を照射すると銀が a-Ch 内にドーブされ、a-Ch 層内全体に拡散する[1]。この銀の光拡散により、物理的、化学的性質は劇的に変化する。このため、この性質を利用し、回折格子等の光学部品の製作[2]や、フォトリソグラフィーに応用すること[3]が可能である。また、銀が光拡散した後の薄膜は固体電解質としての性質を有する。これを利用し、バイアス、逆バイアスの印加により銀イオンの架橋状態を操作し、オン、オフスイッチすることのできる抵抗変化型の不揮発性メモリーデバイスも開発されている[4]。

これら応用分野で実用化に向けた性能向上を目指すにあたっては、光によって銀がどのように a-Ch 内に拡散していくのかという光反応過程の理解が必要不可欠である。銀の光拡散過程については、ラザフォード後方散乱測定がその理解に大きく貢献してきた[5, 6]が、時間変化を追うために強いイオンビームを用いると、プローブとなるイオンビームで銀の拡散が起こってしまう[7]ため、*in situ* による測定は容易ではなかった。

このような中、我々は、銀の拡散を誘起しない中性子ビームに着目し、銀/アモルファス硫化ゲルマニウムを対象とした中性子反射率を時間分解で測定し、銀の光拡散の反応過程を明らかにすることに成功した[8-11]。この測定で実現した最短の時間分解は 30 秒である。特に、S-rich な試料 (Ag/Ge₂₀S₈₀) の場合、まず、銀層とアモルファス硫化ゲルマニウム層の界面に Ag-rich な準安定な銀反応層が形成され、そこに多くの銀イオンが入り、その後、その準安定反応層から奥のアモルファス硫化ゲルマニウム層内全体に銀イオンが拡散し、反応が完了する、ということがわかった。

次に問題となるのが、この銀の光拡散過程において、銀イオンが原子レベルでどのようにして入り込んでいるのか、ということである。このため、我々は、X 線光電子分光と X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) 測定を Photon Factory BL-27A, B で行った (2020G038)。いずれも光照射しながらの測定ではなく、一定時間光を照射して測定を繰り返す方法である。しかしながら、光照射停止により反応が停止するかどうかの保証はないため、光照射しながら測定することが望まれていた。

2 実験

XAFS 測定においてこの問題を解決できる手法が Quick XAFS 法である。分光器を高速スキャンし測定することを繰り返す。このため、S K-edge と Ge K-edge の Quick XAFS 測定を Photon Factory BL-9A にて行った。試料は Ag 50 nm/ Ge₂₀S₈₀ 150 nm/ Si 基板である。光は中心波長 408 nm (FWHM: 11 nm) の準単色 LED 光源 (LedHUB (オミクロン社製)) を用いた。測定は蛍光 XAFS 法によって行い、蛍光 X 線の検出には 7 素子 SDD を用いた。軟 X 線を用いる S K-edge の測定にあたっては、光照射 Quick XAFS 用ガスフローチャンバーを製作した (図 1)。チャンバー側面左側から X 線が導入される。この X 線導入用ダクトからはヘリウムガスが導入され、チャンバー下にある排気口より排出される。正面には光照射用の石英ガラス窓がある。その中央には、蛍光 X 線を取り出すためのカプトン窓がある。このカプトン窓の厚みは、使い始めた当初は 25 μ m のものを用いたが検出 X 線強度が弱く、8.5 μ m に変更し、最終的には 5 μ m とした。薄膜試料は入射 X 線に対して 45° 傾けて設置される。薄膜試料で発生した蛍光 X 線は入射 X 線に対して 90° 方向にある 7 素子 SDD で検出される。LED 光は薄膜試料に対して正面方向から照射される。Ge K-edge XAFS では、ガスフローチャンバーは用いず、大気下で、入

射 X 線、試料、検出器、LED 光源が同様の配置となるよう設置し、測定を行った。

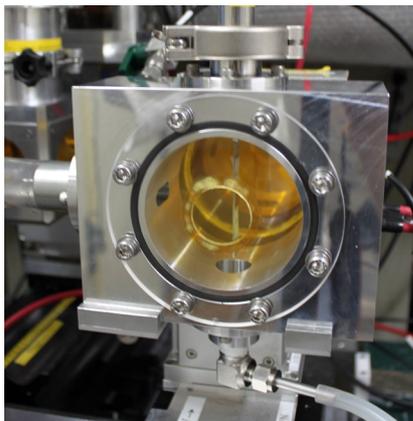


図 1 : 光照射 Quick XAFS 用ガスフローチャンバー

3 結果および考察

図 2 に S K-edge の EXAFS 振動 ($k^2\chi(k)$) の光照射時間変化を示す。光照射開始と同時に分光器スキャンが開始され、測定される。スキャン時間は 67 秒。スキャン測定終了後、分光器の巻き戻しがなされ、135 秒間隔で次の測定が始まる。光照射に伴う S 原子周りの局所構造変化を受けて、EXAFS 振動のピーク位置、振幅の変化が生じている。

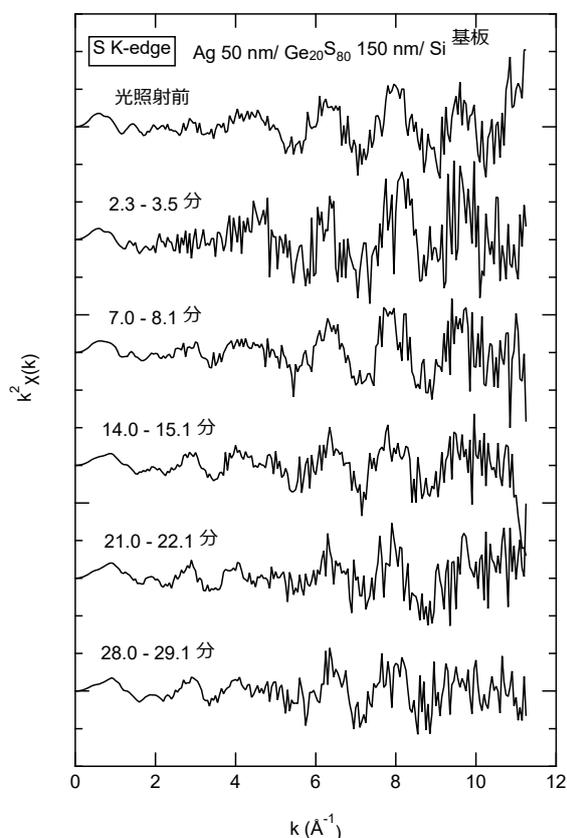


図 2 Ag 50 nm / Ge₂₀S₈₀ 150 nm / Si 基板の S K-edge EXAFS 振動の光照射時間変化

4 まとめ

本課題の Quick XAFS 実験により、光照射しながらの時間分解 EXAFS 測定 (S K-edge, Ge K-edge) が実現した。測定時間が短いことによる S/N の低下は避けられないものがあるが、光照射時間を変えながらの通常スキャン測定の結果と合わせることで、光照射による局所構造変化の理解に大きく役立てられる。

謝辞

BL-9A で Quick XAFS を実施するにあたり、光照射 Quick XAFS 用ガスフローチャンバーの製作に関する助言等、仁谷浩明博士 (KEK) からは多くのご指導、ご支援をいただきました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M. T. Kostyshin *et al.*, *Soviet Phys. Solid State* **8**, 451 (1966).
- [2] Y. Murakami, K. Arai, M. Wakaki, T. Shibuya, T. Shintaku, *Proc. SPIE* 9359, 93591N (2015)
- [3] A. Yoshikawa, O. Ochi, H. Nagai, Y. Mizushima, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 677 (1976).
- [4] M. Mitkova, M. N. Kozicki, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 1023 (2002).
- [5] T. Wagner, V. Perina, M. Vlcek, M. Frumer, E. Rauhala, J. Saarihahti, P. J. S. Ewen, *J. Non-Cryst. Solids* **212**, 157 (1997).
- [6] T. Wagner, G. Dale, P. J. S. Ewen, E. Owen, V. Perina, *J. Appl. Phys.* **87**, 7758 (2000).
- [7] J. Rennie, S. R. Elliott, C. Jeynes, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1430 (1986).
- [8] Y. Sakaguchi, H. Asaoka, Y. Uozumi, K. Kondo, D. Yamazaki, K. Soyama, M. Ailavajhala, M. Mitkova, *J. Appl. Phys.* **120**, 055103 (2016).
- [9] Y. Sakaguchi, H. Asaoka, M. Mitkova, *J. Appl. Phys.* **122**, 235105 (2017).
- [10] Y. Sakaguchi, H. Asaoka, M. Mitkova, *Pure Appl. Chem.* **91**, 1821 (2019)
- [11] Y. Sakaguchi, T. Hanashima, A. A. Simon, M. Mitkova, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **90**, 30101 (2020).

成果

1. 坂口佳史, 花島隆泰, 笠井聡, 大内啓一, 高橋竜太, 阿部仁, 丹羽尉博, 野口慎平, “量子ビーム施設における光照射試料環境 -2022-” 2022 年度量子ビームサイエンスフェスタ P-219T、2023 年 3 月 15 日。
2. 坂口佳史, 馬場祐治, 阿部仁, 丹羽尉博, 野口慎平, “アモルファス硫化ゲルマニウムへの銀の光拡散による局所構造の変化 IV” 日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン) 23pE1-2、2023 年 3 月 23 日。

* y_sakaguchi@cross.or.jp