

非晶質 Ga_xSe_{1-x} 薄膜における Photo-crystallization および Thermal-vitrification 効果*

Photo-crystallization and Thermal-vitrification Effects in Ga_xSe_{1-x} Thin Films

松下辰彦¹⁾ 鈴木晶雄²⁾
Tatsuhiko MATSUSHITA Akio SUZUKI

Reversible optical changes in parylene(poly-para-xylylene)-coated amorphous Ga_xSe_{1-x} films are reported. A physical meaning for the crystallization and the vitrification processes related to reversible optical changes was given by differential thermal analysis of the Ga_xSe_{1-x} bulk system. Dependence of the transmittance in three states(“as deposited”, “darkened” and “bleached” states) for He-Ne laser beam on the composition of Ga_xSe_{1-x} films was represented. It was found that the differences in transmittance between “bleached” and “darkened” states showed the maximum value (55%) at the composition of $x=0.1$.

1. 緒 言

カルコゲナイド薄膜を用いた光メモリについては、レーザ光照射による読み出し (Read Only) メモリ、可逆的光メモリ等が種々検討されてきた。カルコゲナイド薄膜の材料により分類すると、Te を主成分とするもの¹⁾、Se を主成分とするもの²⁻⁴⁾、As-Se-Ge 系を用いるもの⁵⁾、As-Te-Ge 系を用いるもの⁶⁾、 As_2Se_3 および As_2S_3 を成分とするもの⁷⁾がある。これらのうち我々が興味があり、そして以前より検討してきたのは Se を主成分とするものである。すなわち、long chain の polymeric material である Se を主体とする薄膜において光照射による結晶化 (crystallization) に基づく透過率の減少(‘darkened state’)と、より強度の大なる光照射によるガラス化 (vitrification) に基づく透過率の増大(回復) (‘bleached state’) の2つの状態間の2値情報記録媒体として用いるための検討である。そして以前の論文⁴⁾では、非晶質 Se-SnO₂ ヘテロ構造における逆バイアス印加による増感効果を光メモリに用いたが、本報告では Ga_xSe_{1-x} 膜を有機パリレン膜で挟んだ素子構造における可逆的光学的変化を、光結晶化、示差熱分析、X線ディフラクトメータによる解析等の観点から検討し、そして He-Ne レーザビームによる透過率変化を ($0 \leq x \leq 0.4$) なる組成範囲にわたって述べ、高密度、高解像度の光メモリ記録媒体としての応用への端緒を与えている。

2. Ga_xSe_{1-x} 系バルクの示差熱分析

後節で述べる ‘darkened state’ (つまり crystallization) および ‘bleached state’ (つまり vitrification) の物理的意味を明確にするため、 Ga_xSe_{1-x} 系バルクの熱量的測定を行なった。Fig. 1 に

*昭和58年2月25日原稿受理

1), 2) 大阪産業大学工学部機械工学科

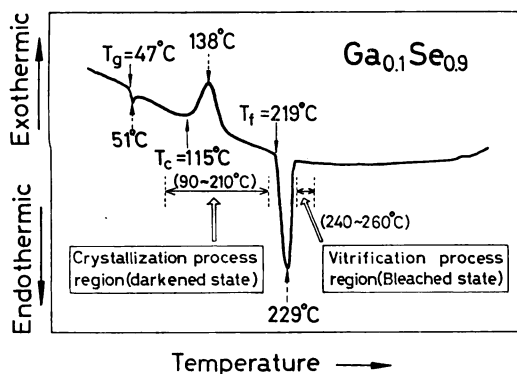


Fig.1 Differential thermal analysis curve in the case of $x=0.1$.

クがある。そして溶解温度 $T_f (=219^\circ\text{C})$ に続いて大きな吸熱反応のピークが存在する。(このとき T_g , T_c , T_f の求め方は基線と、発熱ピークあるいは吸熱ピークの低温側の接線との交点をとるものと定義する。⁸⁾) まず非晶質 $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜を数分間の光照射下での加熱により結晶化させるのであるが、この場合の加熱温度範囲は図示するように T_c の手前の温度 (90°C) より T_f の手前の温度 (210°C) までとする。これは T_f に伴う吸熱ピーク温度を超えると薄膜試料はガラス化し非晶質状態に戻るからである。このような処理により薄膜試料は 'as deposited state' から 'darkened state' に移行する。そして透過率が減少する。次にこの 'darkened state' の薄膜試料を Fig.1 に示すような温度範囲 ($240\sim 260^\circ\text{C}$) で暗中共に加熱すると、約10秒間で非晶質状態 'bleached state' に戻り、透過率は殆んど 'as deposited state' と同じ値に回復する。さて 'bleached state' と 'darkened state' 間の透過率の差が、この Ga-Se 系が他の Se を主成分とする系たとえば In-Se 系, As-Se 系, Te-Se 系等に比べて5~30倍大きく、故に2値情報記録媒体として S/N 比が大なる点で非常に優れているのである。これより Ga-Se 系薄膜情報記録媒体の書き込み、消去の物理的意味を Fig.1 の Ga-Se 系バルクの示差熱分析結果と対応させて行なったことになる。Fig.2 に各 x の値の増大 (Ga の含有率の増加) と

$\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 系バルクの $X=0.1$ の組成の示差熱分析 (differential thermal analysis) の結果を示す。すなわち、まずガラス転移温度 $T_g (=47^\circ\text{C})$ の直後に小さな吸熱反応 (endothermic) があり、結晶化温度 $T_c (=115^\circ\text{C})$ に続いて発熱反応 (exothermic) のピー

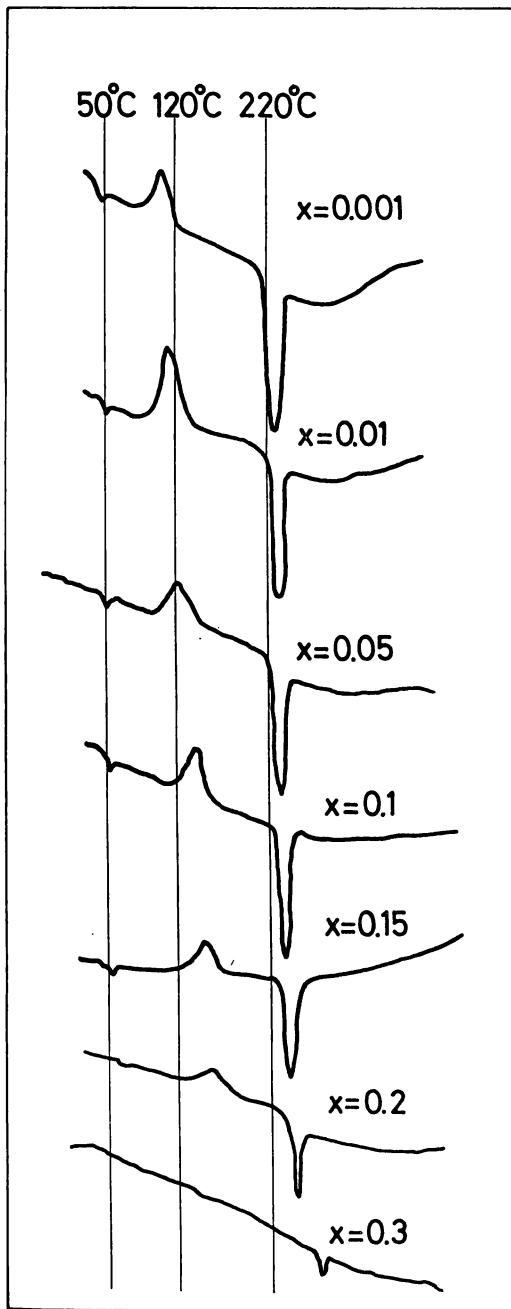


Fig.2 Differential thermal analysis curves in the $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ system.

共に発熱反応，吸熱反応のピーク温度が上昇し，且つ，値そのものは減少することが認められる。このうち情報記録媒体として用いるのは $x=0.05$ および $x=0.1$ の組成の試料である。(後述の He-Ne レーザビームによる透過率の項に関連) また， $x=0.3$ になると Se 単独の性質が消失していることがわかる。しかるに Suzuki and Mori によれば，Ga-Se 系は Ga が 40 atomic % までの範囲では，Se 単独の系と Ga-Se 系 が共存しているような結晶相図をしており⁹⁾，これから判断すれば，Fig. 2 の示差熱分析結果は，Ga の増加と共に Se 単独系に少しずつ Ga 添加の効果が加わり， $x=0.3$ では Ga-Se 系が Se 単独の系を凌駕してくるものと思われる。

3. Ga_xSe_{1-x} 系薄膜の結晶化およびガラス化

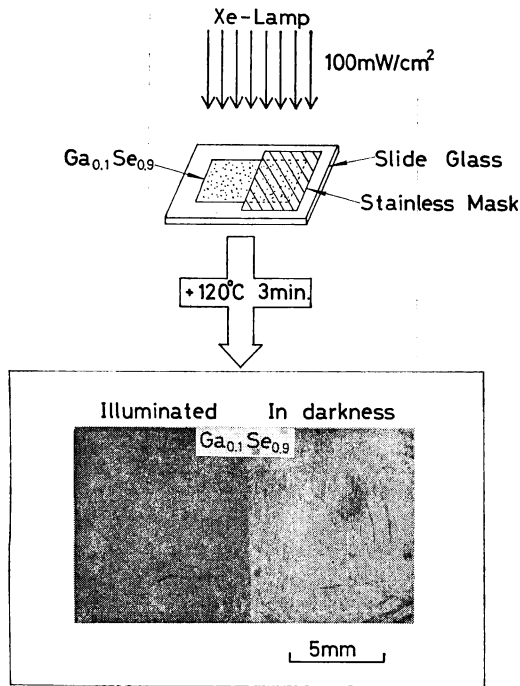


Fig. 3 Photocrystallization effect observed on the $Ga_{0.1}Se_{0.9}$ thin film.

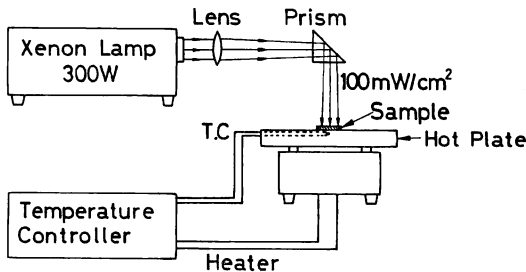


Fig. 4 Measurement system to observe the photocrystallization effect.

Fig. 3 に示すように，光結晶化の実験に用いる試料は， $Ga_{0.1}Se_{0.9}$ なる組成の薄膜をガラス基板上に蒸着しその上に有機パリレン膜をさらに蒸着して作成する。ここにパリレン膜（膜厚 1~2 μm ）はパリレンN (poly-para-xylylene) を用いており融点は 405°C である。 $(Ga_{0.1}Se_{0.9})$ の膜厚は 0.5~1 μm ）いま試料の半分をマスクし光を遮断する。そして残りの半分を光照射する。120°C で 3 分間加熱すると光照射された部分の結晶化が，暗中で加熱された部分よりも進行していることがわかる。これは光照射により Se-Se bond がより容易に切断され，Chain 構造への移行すなわち結晶化が進むものと考えられる^{10, 11)}。このような光結晶化過程において，加熱温度を Fig. 1 に示す範囲内で変化させたとき，結晶化の様子にどのような相違が生じるかを見るため，Fig. 4 のように温度設定を T. C. (thermo-couple) により綿密に行ない，且つ試料を顕微鏡にて観察した。それを Fig. 5 に示す。これより暗中で加熱だけの結晶化の様子と，それに光照射が加わった場合の結晶化の様子が著しく異なり，光照射の効果非常に大きいことがわかる。すなわち加熱温度を 120°C から 210°C まで上昇させていくと，暗中で加熱のみの場合はより大きな結晶領域が成長するが，一方光照射が加わった場合はより細かな結晶領域になる。このように光照射下で加熱温度が高い場合は非晶質膜の殆んど全面から結晶核 (nucleus) 発生の前段階の '核のもと' (embryo¹²⁾) を，均一に発生させる効果がある。この '核のもと' は非晶質膜作成時の潜在要因 (void や構造不規則性に基づく disorder) から成っており，それが光照射

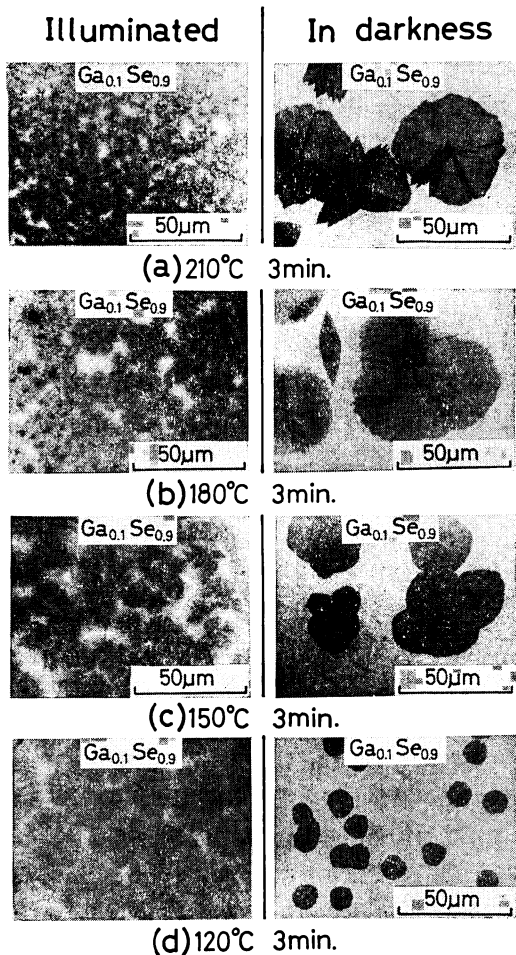


Fig. 5 The photocrystallization (left hand side) and the nucleation for crystallization caused by heating effect, in darkness (right hand side), in the amorphous $Ga_{0.1}Se_{0.9}$ film.

さてこのような crystallization process に対し, Fig. 11に示す vitrification process を観察しよう。Fig. 6 に示すように結晶化した膜を250°Cにて加熱すると, 熱流の方向に沿ってガラス化してゆることがわかる。以上のようなガラス化過程において 'as deposited state' に復していることを確かめるべく, X線ディフラクトメータにより3つの状態, 'as deposited state', 'darkened state', そして 'bleached state' につき各々測定した。その結果を Fig. 7 に示す。これより加熱温度が120°Cおよび210°Cの場合, ガラス化過程により全く, 'as deposited state' に復していることが認められる。また 'darkened state' については加熱温度が高い程, その結晶化がより進んでいることが, そのピークの高さから了承される。さらにこれらの結晶ピークはセレンウムに関するものが顕著であり, このような Se rich の Ga-Se 系においては主として Se-Se bond の切断による chain 構造への移行に基因する結晶化であることが頷ける。

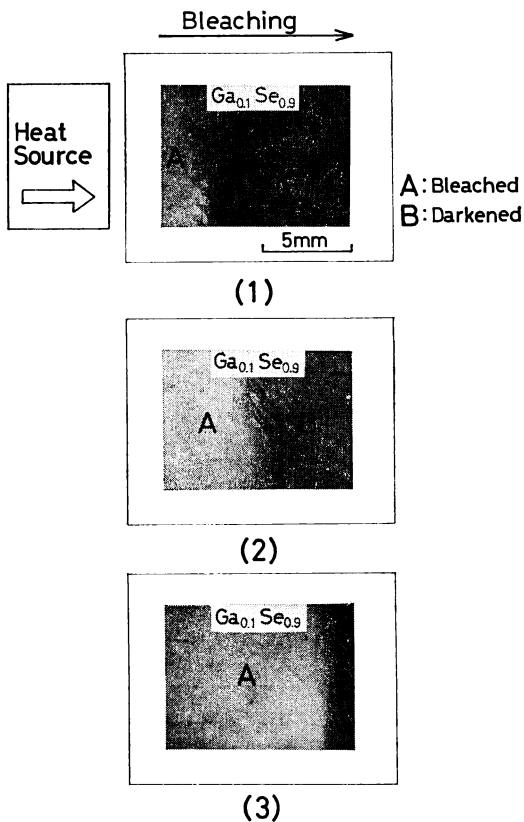


Fig. 6 Vitrification process observed on the $Ga_{0.1}Se_{0.9}$ thinfilm.

により一様に '核' にまで成長する。そしてこの均一な 'embryo' → 'nucleus' なる発達過程は重畳する加熱効果が大きい程より速いものとなることがわかる。

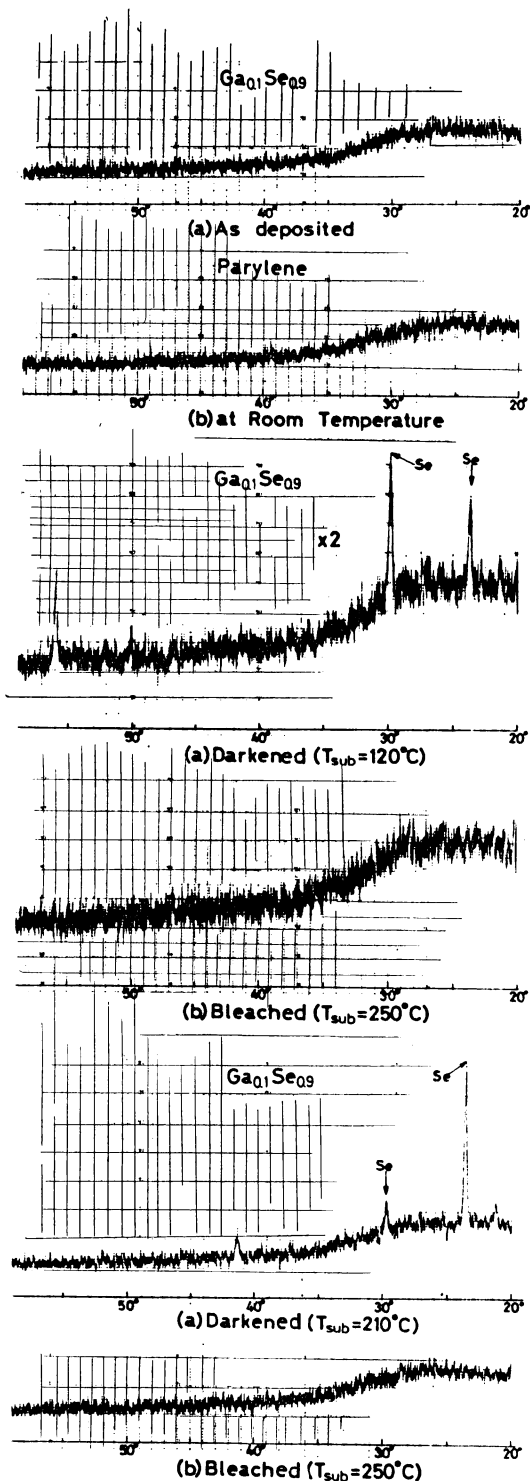


Fig. 7 Observation of the photocrystallization and the vitrification effects using X-ray diffraction for the $\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ film.

4. $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 系薄膜の電気的光学的性質

さて我々は以前に $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 系薄膜については $0.05 \leq x \leq 0.5$ の組成範囲につき、その電気的光学的性質の報告をした^{13, 14)}。それによると $x=0.1$ の組成の 'as deposited state' については、比抵抗 $\rho = 1.2 \times 10^{11}$ (ohm-cm), 熱的活性化エネルギー $\Delta E = 0.75$ (eV), エネルギー・ギャップ $E_g = 2.65$ (eV), 光学的能量・ギャップ $E_g^{\text{opt}} = 2.03$ (eV) である。しかるに Fig. 7 に示すように、X線ディフラクトメーターによる 'as deposited state' と 'bleached state' の区別は全く付け難いが、この両 state の比抵抗を調べると Fig. 8 に示すように、約 1 桁、'bleached state' の方が低いことがわかる。これは 'as deposited

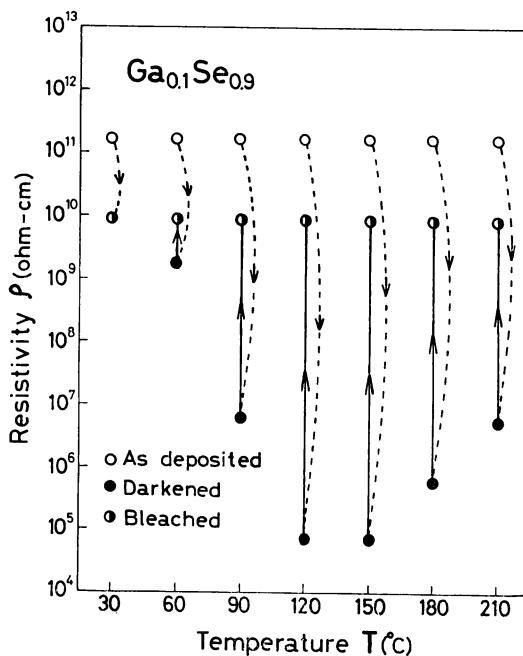


Fig. 8 Change of the resistivity among the three states for the $\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ film.

state' \rightarrow 'darkened state' なる過程で結晶化した領域が、'darkened state' \rightarrow 'bleached state' なる過程で完全にはガラス化しないことを意味している。しかし今の場合の測定はX線による測定とは違って、比抵抗測定用の Au のくし型電極を薄膜上に設けてあり、その電極下の部分における電極材料と薄膜との外部エネルギー（加熱および光照射）印加による反応によって、抵抗率の少し減

少をもたらしたと思われる。それは同図より、加熱温度の如何にかかわらず、'bleached state' においては、その比抵抗がほぼ一定値を取り、ガラス化そのものはほぼ完全に進行していると思われる。

次に光学的性質をみるため光電流のスペクトルを測定した。Fig. 9 に3つの状態についての光電流のスペクトルを示す。これより 'as deposited state' (pA 単位) の光電流のピーク値からエネルギー・バンドギャップの値は $E_g = 2.65$ (eV) になる。それを結晶化させ 'darkened state' (μA 単位) にすると約6桁の光電流値の増大があり、そしてピーク値が低エネルギー側に移行する。(2.16eV) これをガラス化により 'bleached state' なる非晶質状態に再び戻すと、光感度は減少し (pA 単位)、そしてピーク値は再び高エネルギー側に戻る。(2.60eV)

さて一般に多くの半導体では光学的エネルギー・ギャップ E_g^{opt} は次の関係式より求める¹⁵⁾。

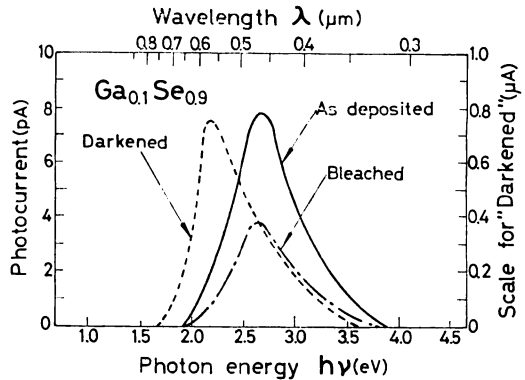


Fig. 9 Spectral response of the photocurrent for three states of $Ga_{0.1}Se_{0.9}$ film.

$$(\alpha h\nu)^n \propto h\nu - E_g^{opt} \quad (1)$$

これより次のような手順で E_g^{opt} の値を求める。すなわち、まず薄膜の透過率 (あるいは吸収率) を測定し、 I/I_0 対 $h\nu$ 曲線を得る。ただし I_0 , I は入射光強度, 透過光強度であり

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha d) \quad (2)$$

の関係を満たす。ここに α は吸収係数, d は膜厚である。これより

$$\alpha = (2.303/d) \log \{1/(I/I_0)\} \quad (3)$$

から吸収係数 α を算出し、 $(\alpha h\nu)^n$ 対 $h\nu$ が広いエネルギー範囲にわたって直線関係を示すように n の値を種々仮定して $(\alpha h\nu)^n$ 対 $h\nu$ をプロットし、 $(\alpha h\nu)^n \rightarrow 0$ と外挿したときの $h\nu$ の値を E_g^{opt} として求めるのである。(この過程において膜厚を繰り返して干渉計にて綿密に測定することが最も重要である。) Fig. 10 に $x = 0.1$ の組成の薄膜試料

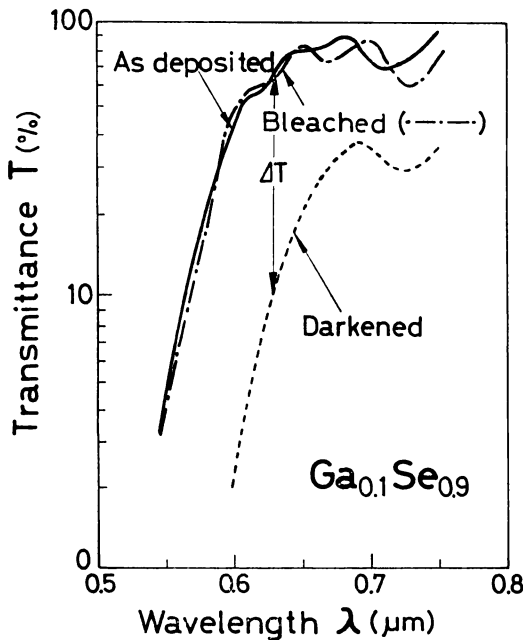


Fig. 10 Spectral response of the transmittance for three states of the $Ga_{0.1}Se_{0.9}$ film.

の3つの状態における透過率スペクトルを示す。これより 'darkened state' と 'bleached state' 間には大きな透過率の差があり、これが2値情報記録媒体として使用できる所以である。(図中に He-Ne レーザ光の 6328 \AA における 'bleached state' と 'darkened state' 間の透過率の差 ΔT を示す。)

さて式(1)に戻り、 Ga_xSe_{1-x} 薄膜の透過率 (吸収係数) を測定し上述の方法で n の値を求めると、

$$\left\{ \begin{array}{l} x=0.05, 1 \text{ では } n \sim 1 \\ x=0.2 \text{ では } n \sim \frac{2}{3} \\ x=0.3, 0.4 \text{ では } n \sim \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

となった^{16, 17)}。これにより $x=0.1$ の組成については、 $\alpha h\nu$ 対 $h\nu$ の関係から E_g^{opt} の値を求めることになる。Fig. 11 に $x=0.1$ の3つの状態についての $\alpha h\nu$ 対 $h\nu$ の関係を示す。'as deposited state' については $E_g^{opt}=2.03\text{eV}$ 、'bleached state' については $E_g^{opt}=2.01\text{eV}$ である。これは Fig. 8 において 'as deposited state' の抵抗率が 'bleached state' のそれより約1桁大きいこととよく対応している。また 'darkened state' については結晶性の膜に式(1)を敢えて適用すれば $E_g^{opt}=1.73\text{eV}$ となる。

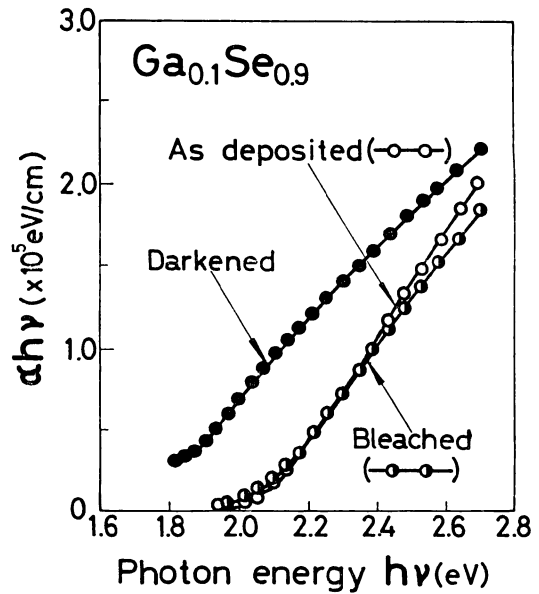


Fig. 11 Relation of $\alpha h\nu$ vs $h\nu$ for three states of the $\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ film.

5. $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 系薄膜を用いた光メモリの基礎実験

さて Fig. 10 に示すように 'bleached state' と 'darkened state' 間の、He-Ne レーザ光

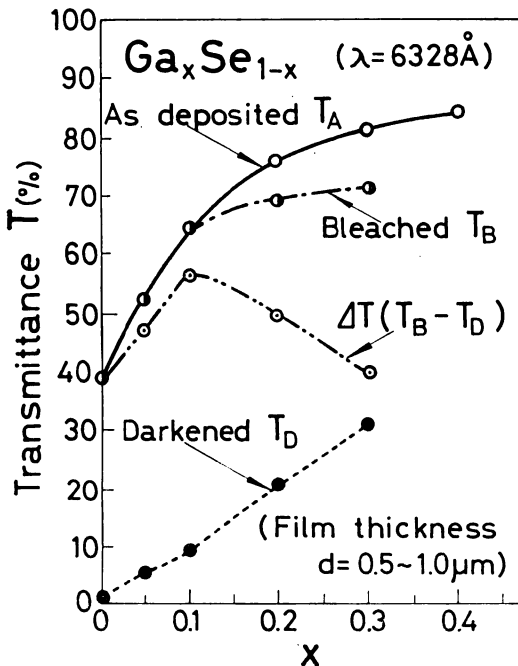


Fig. 13 The compositional dependence of transmittance for He-Ne laser beam in the $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ system.

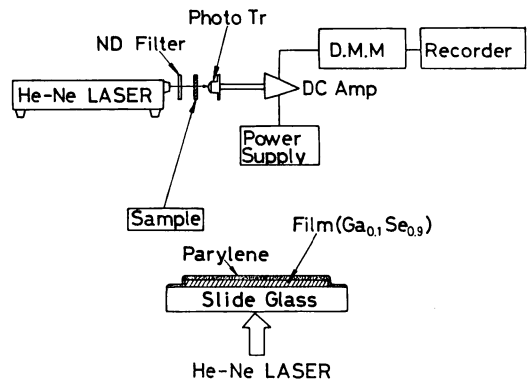


Fig. 12 Measurement system to observe the transmittance for He Ne laser beam in the $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ films.

照射の場合の透過率の差 ΔT を各組成につき調べるため Fig. 12 に示すような測定を行なった。すなわち He-Ne レーザ光の強度を ND フィルタで加減し薄膜試料に照射する。薄膜試料を透過してきたレーザ光をフォトランジスタで検出し、それを DC 増幅器で増幅した後記録する。尚、図示した如く He-Ne レーザ光は試料の基板側から照射する。この結果を Fig. 13 に示す。これより 'bleached

state' と 'darkened state' 間の He-Ne レーザ光における透過率の差 $\Delta T = (T_B - T_D)$ は $x = 0.1$ なる組成において最大値をとることがわかる。すなわち Se rich 領域では 'darkened state' での透過率 T_D が著しく減少しているが 'bleached state' での透過率 T_B も減少するため ΔT は減少し、また Ga rich 領域については T_D の顕著な増加によって ΔT が減少するのである。しかるにこのように最大の ΔT の値を示す組成を用いて結晶化、ガラス化を繰り返し起こさせたときの、両 state 間の透過率の差 ΔT の値の変化を調べた。これを Fig. 14 に示す。これより約10回の繰り返し (図には

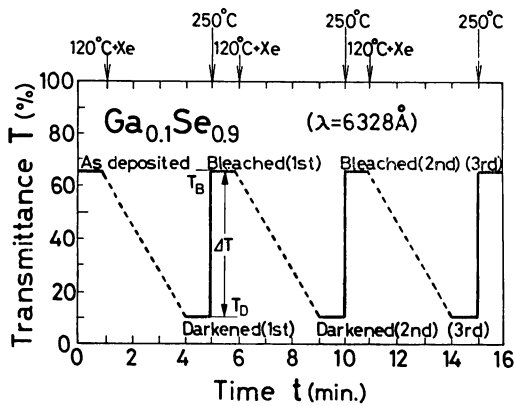


Fig. 14 Reversible transmittance changes occurred between "darkened" and "bleached" states.

3回まで示す。) に対して T_B , T_D の値は殆んど変化せず、安定な繰り返し特性を示すことがわかる。これは2値情報記録媒体として $Ga_{0.1}Se_{0.9}$ 薄膜は極めて優れた性質を有することを示している。ところが Fig. 12 に示すような素子構造で、もしパリレン膜のコートがなされていない場合は、この繰り返しに対しても ΔT は T_B の減少, T_D の増加のために、大きく減少する。故に、パリレン膜の優れた気密性を利用し、且つGa-Se系の結晶化、ガラス化による光学的性質の変化を組み合わせた素子の特性を Fig. 14 は示している。

6. 結 言

Ga_xSe_{1-x} 系薄膜と有機パリレン膜を組み合わせた2値情報記録媒体(光メモリ)を開発すべく、その基礎的性質を種々検討した。その結果、Fig. 13 に示す如く、素子に用いる組成領域は $0.05 \leq x \leq 0.2$ の範囲で、2値論理素子を構成するに十分な物理量の差(この場合は透過率の差)があるものと認められた。しかるにFig. 12の素子構造でガラス基板とGa-Se膜の間の界面の層が、膜の結晶化に重大な影響を及ぼすので、最適組成範囲については下地(基板)の効果としてさらに検討する予定である。さらにFig. 14において'bleached'および'darkened'各stateの経時変化も重要な因子になってくるが、これも今後検討する。尚現在、集光Xenonランプによって作成した'darkened state'の膜にHe-Neレーザービームのみによる書き込み、消去の実験に成功しているが、その詳細は次の機会に報告する。

謝 辞

本研究を遂行するに当り、大阪府立大学の奥田昌宏氏には種々御検討して戴き、且つ御助言を賜りました。ここに深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Moss and S. R. Ovshinsky: Appl. Phys. Lett. **18** (1971) 254.
- 2) J. Feinleib, S. Iwasa, S. C. Moss, J. P. deNeufville and S. R. Ovshinsky: J. Non-Cryst. Solids **8-10** (1972) 909.
- 3) S. R. Ovshinsky and P. H. Klose: J. Non-Cryst. Solids **8-10** (1972) 892.
- 4) M. Okuda, T. Matsushita, T. Yamagami and K. Yamamoto: Appl. Opt. **13** (1974) 799.
- 5) T. Igo and Y. Toyoshima: J. Non-Cryst. Solids **11** (1973) 304.
- 6) M. Terao, H. Yamamoto, S. Asai and E. Maruyama: Proc. 4th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1972, Supple. to OYO)BUTURI **41**, (1973) 233.
- 7) J. S. Berkes, S. W. Ing, Jr., and W. J. Hillegas: J. Appl. Phys. **42** (1971) 4908.
- 8) K. Tomura, H. Maekawa and M. Yoshizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **14** (1975) 2085.
- 9) H. Suzuki and R. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. **13** (1974) 417.
- 10) 鈴木, 松下: 大阪産業大学論集自然科学編60号(昭55) p.51.
- 11) M. Okuda, T. Matsushita and A. Suzuki: Springer Series in Solid-State Science Vol. 13 "The Physics of Selenium and Tellurium" (1979) p. 270.
- 12) C. N. R. Rao and K. J. Rao: "Phase Transition in Solids" (McGraw-Hill, New York, 1978) p.82.
- 13) T. Matsushita, A. Suzuki, M. Okuda and T. T. Nang: Jpn. J. Appl. Phys. **16** (1977) 2057.
- 14) 鈴木, 松下: 大阪産業大学論集 自然科学編52号 (昭52) p.14.
- 15) N. F. Mott and E. A. Davis: "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" (Clarendon Press, Oxford, 1971) Chap. 7.
- 16) C. Wood, L. R. Gilbert, C. M. Garner and J. C. Shaffer: Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors (Taylor and Francis, London, 1974) Vol. 1, p.285.
- 17) K. Tanaka and A. Odajima: Solid State Commun. **43** (1982) 961.