

非晶質As₂S₃における光・音響効果

著者	岡野 修一, 岩佐 慎一, 鈴木 正國, 畑 朋延
雑誌名	真空 =Journal of the Vacuum Society of Japan
巻	21
号	10
ページ	338-342
発行年	1978-10-01
URL	http://hdl.handle.net/2297/24472

非晶質 As_2S_3 における光・音響効果*

岡野 修一**, 岩佐 慎一**, 鈴木 正國**, 畑 朋延**

(昭和53年7月24日 受理)

Acousto-optical Effects in Amorphous As_2S_3

Shuichi OKANO, Shinichi IWASA, Masakuni SUZUKI and Tomonobu HATA

(Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawashi, Ishikawa)

(Received July 24, 1978)

Strong acoustic fluxes in the CDS acoustic domains were injected into a- As_2S_3 . The velocity and the attenuation constant of the acoustic flux in a- As_2S_3 were measured. The optical transmission around absorption edge was found to change after the injection of the acoustic fluxes. The change in the optical transmission can be erased by the annealing below the glass transition temperature. These phenomena are considered to be due to the structural changes which are caused by the injected intense acoustic phonons.

1. ま え が き

非晶質半導体の音波物性は、Acousto-electronics のための素子への応用の観点から従来いくつかの研究が行われてきた¹⁻³⁾。また、最近、非晶質半導体を示す特有の性質の解明のために音波物性の面からの研究を利用することも行なわれている⁴⁻⁶⁾。これらの方法では音波の励起には通常水晶振動子を用いており、パルスエコーと呼ばれる方法が使われることが多い。伝搬する音波の最高周波数は数10 MHz 程度が普通であり、それ以上の周波数の利用は格段に困難性が増す。また伝搬する音響パワーも比較的小さい。

これに対して我々が用いた超音波注入法は、圧電半導体と測定試料との接合により圧電半導体中で励起された超音波束を試料中に注入するもので⁷⁾、注入超音波束の中心周波数は数 GHz に達することが可能と考えられておりまた大振幅の格子振動が励起されるので非線形効果も期待されている。このような方法が非晶質半導体に適用されたのは筆者らの研究が初めてであり、その結果100 MHz 付近での音速や減衰定数が得られ、また超音波誘起構造変化によると考えられる光学的特性の変化が見出された⁸⁾。

2. 試料の製作

純度99.999%のAsとSを用い、組成比が2:3の割合になるように適量のAsとSを秤量し、総量数g程度のAsとSの混合物を用意する。これから均質な非晶質 As_2S_3 を得るためには真空中で熔融状態におくことが必要であり、このためこの混合物を石英管中に真空中で封じ込んでアンプルを製作する。真空中での熔融が必要な理由はAsが特に酸化されやすく、単にAsとSの混合物を加熱しただけでは、Asは酸化によって失われ、非常に危険であるばかりでなく所定の組成のAs-S固体が得られないからである。従って真空封じの際にはできるだけ高真空が望ましいと考えられるが、我々の場合には $\sim 10^{-3}$ Torr程度で真空封じを行っており、この程度で特に支障となるようなことはなかった。ただしAsは真空封じの前に $\sim 10^{-3}$ Torrの真空中で約300°Cで2時間程度加熱し表面酸化層を除いたものを用いている。

以上のようにして準備した石英アンプルを炉中で加熱する。昇温速度は100°C/hrで1000°Cに到達した後10時間この温度に保持する。この過程で1分に1回の割合でアンプルを振動させAsとSの融液を充分に混合させ反応の促進を計りアンプルの爆発をさける。その後、炉よりアンプルを取り出し空気中で自然冷却する。室温にまで冷却された石英アンプルを割って取り出された試料は均

* 昭和53年春季第25回応用物理学関係連合講演会で講演。

** 金沢大学工学部(金沢市小立野2-40-20)

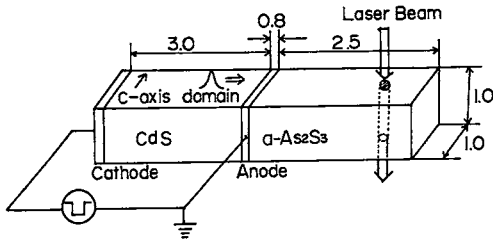


Fig. 1 Sample dimensions.

質で赤色透明な非晶質固体である。

超音波注入用の接合試料は次のような手順による。まず、単結晶 CdS と非晶質 As_2S_3 ($a-As_2S_3$) を Fig. 1 に示すような寸法に切り出し、その表面をカーボラダムおよびアルミナ粉末でラッピング処理して鏡面に仕上げる。CdS の両端面に In を真空蒸着し、超音波ドメイン励起用の電極とする。また、 $a-As_2S_3$ の端面の片側にも In を真空蒸着する。In が真空蒸着されている $a-As_2S_3$ の端面と CdS の端面を突き合わせ、パイスで圧力を加えた状態で $200^\circ C$ に 5 分間保持し、CdS と $a-As_2S_3$ の接合試料を得る。

3. 測定原理と方法

上述のように作られた $a-As_2S_3$ -CdS 接合試料の CdS の電極間にしきい値電界以上のパルス電圧（繰返し周波数 8 Hz, パルス幅 $5 \mu V$ ）を印加するとカソード電極近傍で超音波束が発生し増幅されながらアノード側に伝搬する。結晶軸と電界が図のような関係の場合は励起される音波束は横波である⁹⁾。この超音波束は CdS と $a-As_2S_3$ との間の薄い In の接合層を通り抜け $a-As_2S_3$ に注入される。 $a-As_2S_3$ に光ビームが照射されるとそれは伝搬する超音波束によって散乱され、入射光ビームの波動ベクトルが変化すると共にその偏光面が回転する。これは Brillouin 散乱として知られている現象である¹⁰⁾。そこで Fig. 2 に示すような測定系によって超音

波束の通過を検出することができる。すなわち試料の前後に偏光子と検光子を置き、偏光面が 90° 回転した光のみが光電子増倍管に到達できるようにしておけば超音波束の通過した瞬間だけ光電子増倍管より出力信号が得られる。 $a-As_2S_3$ のような等方性媒質において横波音波による Brillouin 散乱光の偏光面は 90° 回転することが理論的に示されている¹¹⁾。試料はマイクロメータによって微動するようになっており、試料への入射光ビームの位置は正確に設定されるようになっている。また CdS に加えられる超音波励起用パルスは別のトリガーパルスによって駆動されるようになっており、このトリガーパルスを基準として光電子増倍管へ光入力支える時間が計測される結果、超音波束の音速を定めることができる。なお、光電子増倍管への入力光は Brillouin 散乱光であるので、超音波束の強度に比例することがわかっており、従って超音波束の伝搬距離による光信号の強度変化を測定することにより、超音波束の減衰定数を得ることができる。

4. 測定結果

CdS 中で励起される超音波束は $a-As_2S_3$ との接合面の直前の領域では、その中心周波数が $1 \sim 2$ GHz の波束であるが、 $a-As_2S_3$ を伝搬する音波の周波数は光ビームの散乱角より ~ 100 MHz 程度と見積もられた¹²⁾。Fig. 3, Fig. 4 はこの約 100 MHz の超音波の伝搬による伝搬距離と時間の関係、および散乱光強度と伝搬距離の関係を示すものである。これらより $a-As_2S_3$ 中の音速は約 1.21×10^5 cm/s, 減衰定数は 25 dB/cm という値が得られた。これらの値はパルスエコー法で得られている低周波領域での値を外挿して得られるものに近いが、音速に関してはやや低めの値となっている。

ところで、注目すべきことは音波を注入する前と注入した後での $a-As_2S_3$ の光透過率に変化が見出されたことである。この変化は Fig. 5 に示すようにガラス転移点以下の熱処理によって回復する傾向にあり、可逆的な現象と思われる。

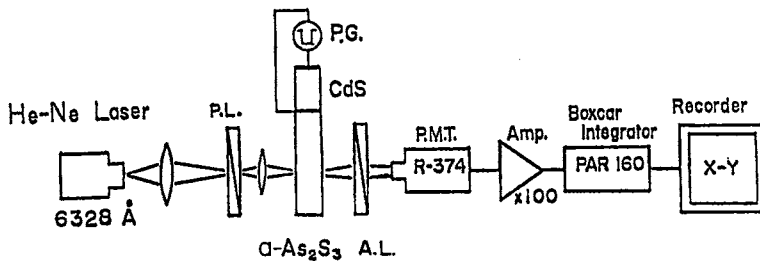


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup.

この現象を詳細に調べるために試料の光吸収係数を求めた。その手続はラッピングにより試料の厚さを数段階にわたって変化させ、そのつど透過率を測定し、対数透過率と厚さの関係式が与える直線の勾配によって吸収係数を求めるものである。その結果を Fig. 6 に示す。この結果は非晶質半導体で良く知られた Urbach tail と呼ばれるもので、

$$\alpha = A \exp(\hbar\omega/\Gamma) \quad (1)$$

と表わされる。超音波束の注入が行なわれた試料は、透

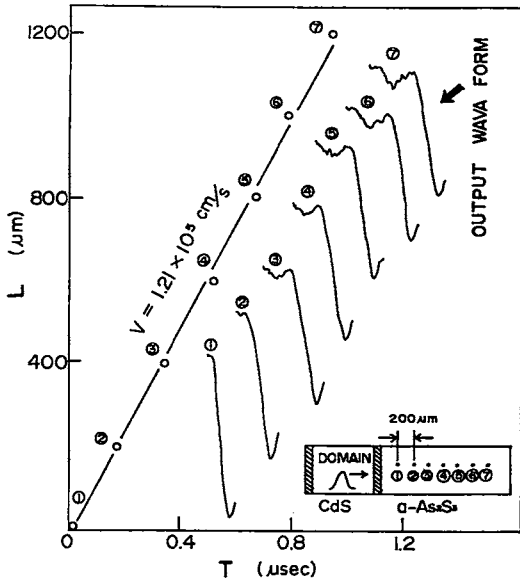
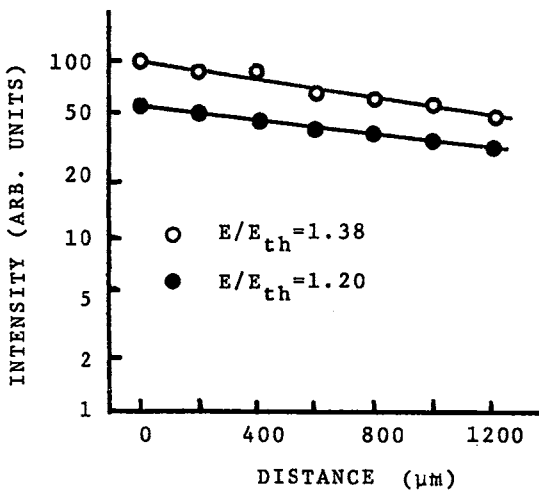


Fig. 3 Observed signals and the relation between distance L and time T.



Attenuation characteristics

Fig. 4 Attenuation characteristics.

過率の測定結果から予想されるように上式の A および Γ が変化している。

この Γ の大小は非晶質構造のランダムネスの程度を示す目安と考えられており、 Γ の値の大きいことは、構造

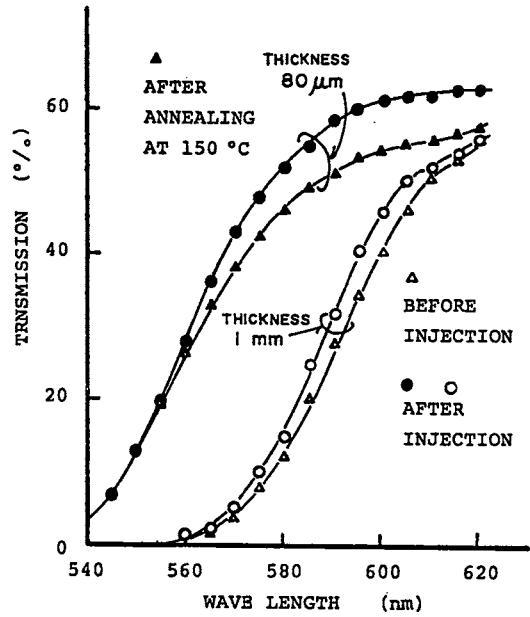


Fig. 5 The changes of optical transmission due to the injection of acoustic fluxes and annealing.

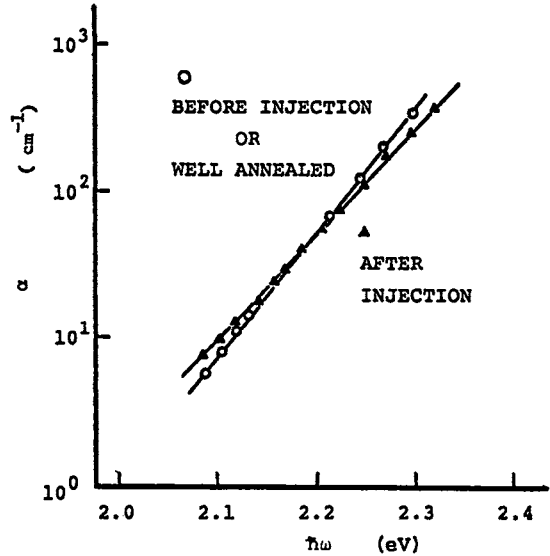


Fig. 6 The optical absorption coefficient α versus $\hbar\omega$ for the sample before and after the injection of acoustic fluxes.

のランダムネスが大きいことに相当するので¹²⁻¹⁴⁾、我々のこの効果は超音波注入によって a-As₂S₃ のランダムネスが増大していることを示している。

試料はバルクであるので、吸収係数の値は100 cm⁻¹前後の値が得られているが Fig. 6 の直線を外挿し $\alpha = 10^8$ cm⁻¹に相当する光子エネルギーを求めれば、その値がエネルギーギャップに対応することが知られているので¹⁵⁾ 超音波束の注入によってエネルギーギャップは0.015 eV 増大したことがわかる。なお、Fig. 5, Fig. 6 の結果は $\sim 1 \times 10^5$ 個以上の超音波束を伝搬させた後の試料での測定結果が示されている。

前述の如く a-As₂S₃ 中を伝搬する超音波束の中心周波数は100 MHz 程度であることが散乱角より知られるが、この値は CdS 中の超音波束の中心周波数 ~ 1 GHz とは著しく異なる。この原因は、接合領域が不完全であることおよび In 層がかなり厚いために高周波成分が減衰してしまうためと考えられる。したがって接合端面の改良および、より薄い In 層の実現をはかることなどにより高周波成分の注入が可能となる見込みである。

5. 測定結果の検討

a-As₂S₃ の音速と減衰定数の測定結果は低周波領域で得られている値を外挿して求められるものに近い値となったが、音速に関しては、我々の測定結果はやや低い値となっていることは興味あることである。この原因については、その詳細は別の場所にゆずるが、更に注目すべきことは、超音波束の注入によって a-As₂S₃ の光透過特性が変化することである。すなわち、a-As₂S₃ は超音波束の通過したことを光吸収係数の変化として記憶しているわけであり、これは Fig. 5 の結果からもわかるように熱処理によって消去される可逆的な現象である。この現象は別の観点からすれば、非晶質構造のランダムネスの増大およびエネルギーギャップの増大によって特徴づけられる。Se や S を含む非晶質半導体ではこれと類似の現象が光照射によっても観測されており、光記憶現象 (optical memory effect) または光誘起構造変化 (photo-induced structural change) として知られている¹⁶⁾。この場合の光照射はエネルギーギャップよりも大きなエネルギーを有するものであることが必要であり、非晶質構造のランダムネスの増大とエネルギーギャップの減少によって特徴づけられる。我々の超音波注入による現象と比較すると、ランダムネスの変化については同じであるが、エネルギーギャップの変化の方向は逆となっている。また光記憶現象の場合は、体積変化を伴うことおよび X 線回折パターンの変化も観測されており¹⁶⁾、非晶質構造の変化が直接的にとらえられている。我々の観測した現象

も超音波注入による非晶質構造の変化が光学的特性の変化としてとらえられたものと考えられる。しかしながら現在の時点では微視的に構造変化のモデルを提出することは困難であって、詳細な議論は差し控えるべきであるが、ローンペア半導体と呼ばれるカルコゲナイド系非晶質半導体の構造柔軟性 (2 配位のカルコゲン元素が主要構成元素であることにその主因が求められる) と価電子帯頂上がローンペア軌道であるという特異な電子エネルギー構造とが関係していると予想することは的外れではないであろう。光誘起構造変化の場合は電子系の励起によって構造変化が生ずるのに対し、超音波誘起の場合には、大振幅の格子振動の励起により生ずると考えられ、より直接的に構造変化が起こされる。カルコゲナイド系非晶質半導体である a-As₂S₃ は層状構造をとっており¹⁷⁾、上述の如く構造の柔軟性のために比較的容易に構造変化を起こし得ると考えられる。すなわち層状構造の層間の結合はファンデルワールス力によるものであり、層間距離が変化することは容易であると考えられる。しかも本来、無秩序な層配列となっているのであるからエネルギーの高い準安定なより無秩序な層配列が多様な仕方を実現することが可能であろう。このように考えると超音波注入による構造変化は、より乱雑な層配列と平均の層間路離の増大であるとすれば(1)式の Urbach tail の勾配の減少と¹²⁻¹⁴⁾、エネルギーバンド幅の減少によるエネルギーギャップの増大とが期待され¹⁸⁾、我々の得た実験結果を矛盾なく説明することができる。そして熱処理による特性の回復は相対的により安定である元の構造への回帰であると考えられる。

カルコゲナイド系非晶質半導体におけるこのような励起構造の出現は、光学的特性のみならず、他の物性定数の変化も伴っていると予想され、今後それらについても検討を加えることにより現象の詳細なメカニズムについて述べる事が可能となろう。また、このような励起構造についての研究は非晶質構造の理解の進展にも大いに寄与するものと思われる。

終わりに、本稿の執筆を奨めて下さった日本真空協会の関係者の方々に感謝致します。なお、本研究は昭和52年度文部省科学研究費助成金の交付をうけて遂行されたものである。

〔文 献〕

- 1) R. W. Dixon: J. Appl. Phys. **38** (1967) 5149.
- 2) J. J. Krause, C. R. Kurkjian, D. A. Pinnow and F. A. Sigety: Appl. Phys. Letters, **17**, (1970) 367.
- 3) Y. Ohmachi and N. Uchida: J. appl. Phys. **43** (1972) 1709.

- 4) L. Piché, R. Maynard, S. Hunklinger and J. Jäckle: *Phys. Rev. Letters*, **32** (1974) 1426.
- 5) K. Tanaka, Y. Ohtsuka, K. Imai and Y. Abe: *Thin Solid Films* **31** (1976) L15.
- 6) D. Ng and R. J. Sladek: *Phys. Rev.* **B11** (1975) 4017.
- 7) K. Ando and C. Hamaguchi: *Solid State Commun.* **16** (1975) 1657.
- 8) M. Suzuki, S. Iwasa, T. Hata and H. Iwahashi: *IEEE 1977 Ultrasonics Symposium Proc.* pp. 355-358.
- 9) B. W. Hakki and R. W. Dixon: *Appl. Phys. Letters*, **14** (1969) 185.
- 10) G. B. Benedek and K. Fritsch: *Phys. Rev.* **149** (1966) 647.
- 11) 岩佐慎一: 金沢大学大学院修士論文 (1978).
- 12) J. D. Dow and D. Redfield: *Phys. Rev.* **B1** (1970) 3358.
- 13) J. D. Dow and D. Redfield: *Phys. Rev.* **B5** (1972) 594.
- 14) J. A. Olley: *Solid State Commun.* **19** (1973) 1437.
- 15) M. Suzuki, H. Ohdaira, T. Matsumi, M. Kumeda and T. Shimizu: *Japan. J. appl. Phys.* **16** (1977) 221.
- 16) 田中一宜: *応用物理* **41** (1978) 2.
- 17) R. Grigorovici: *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, ed. P. G. Le Comber and J. Mort (Academic Press, London and New York, 1973) p. 218.
- 18) M. Suzuki, S. Mitani, M. Kumeda and T. Shimizu: *Structure and Properties of Non-crystalline Semiconductors*, ed. B. T. Kolomiets (Nauka, 1976) p. 98.