

アモルファス赤リンの光および
熱誘起現象に関する研究

川島孝一

目 次

	項
第 1 章 緒 論	4
文 献	7
第 2 章 アモルファス赤リン薄膜の光誘起現象	8
第 1 節 はじめに	8
文 献	9
第 2 節 薄膜の作製と光ダークニング	10
1 緒 言	10
2 実 験	12
2.1 スパッタリング法の概要	12
2.2 アモルファス赤リン薄膜の作製方法	13
2.3 光学特性の測定方法	14
2.4 光学的バンドギャップの求め方	16
3 結果と考察	17
3.1 アモルファス赤リンのバンドギャップと 光ダークニング現象	17
3.2 アモルファス赤リンの光ダークニング機構	20
4 まとめ	25
文 献	26
第 3 節 - I 光ブリーチング現象	27
1 緒 言	27
2 実 験	28
3 結果と考察	30
3.1 光ブリーチングスペクトルと膜厚の関係	30
3.2 光ブリーチングの温度依存性	33
3.3 熱ブリーチングとの比較	34
3.4 光ブリーチングの酸素分圧依存性	36
4 まとめ	39

文 献	39
第3節-II 光ブリーチング機構	40
1 緒 言	40
2 光照射後の膜の状態のE S C Aによる キャラクタリゼーション	40
3 光ブリーチング機構	45
4 まとめ	51
5 Appendix	52
文 献	52
第4節 光ドーピングとそれによる電気特性への影響	53
1 緒 言	53
2 実 験	54
3 結果と考察	56
3.1 アモルファス赤リンの光ドーピング現象	56
3.2 A gドーピングによる電気特性への影響	59
4 まとめ	63
文 献	63
第5節 まとめ	64
第3章 アモルファス赤リンのリン酸塩ガラス中における 生成と光及び熱誘起現象	66
第1節 はじめに	66
文 献	67
第2節 アモルファス赤リンコロイドの調整と 光及び熱誘起現象	68
1 緒 言	68
2 実 験	69
2.1 ガラスの調製	69
2.2 光学特性の測定方法	69

3	結果と考察	71
3.1	アモルファス赤リンコロイドの調整	
	(ストライキング)	71
3.2	光誘起現象	73
3.3	熱誘起現象	76
4	まとめ	83
	文 献	84
第3節	熱誘起現象とリンの相転移との関係	85
1	緒 言	85
2	実 験	87
3	結果と考察	89
4	まとめ	96
	文 献	97
第4節	まとめ	98
第4章	総 括	100
	著者発表の論文リスト	104
	謝 辞	106

第 1 章 結 論

アモルファス物質は近年新素材として大いに注目されるようになってきた。その理由は、ここ 20 年あまりエレクトロニクス産業をリードしてきた結晶物質では実現できないような新しい物性をアモルファス物質で実現できることが分かってきたことと¹⁾⁻⁴⁾、アモルファスシリコンによる太陽電池の実用化が成功したことであろう⁵⁾⁻⁶⁾。アモルファス物質の持つ主な特長は、均質で結晶粒界がない；大面積化・大型化が可能である；熱力学的に非平衡系なため外部からの少ないエネルギーによって状態が変化しやすい；物性定数を変化させることができるため物質の組成に幅を持たせることができる；などであり、いくつかの優れた点を有している。

このアモルファス物質の中にアモルファス半導体と呼ばれる物質がある。これらは、IV 族元素のアモルファスシリコンと VI 族元素の S, Se, Te などを含むアモルファスカルコゲナイドの二つに大別される⁷⁾⁻⁸⁾。その中でアモルファスカルコゲナイドは、バンドギャップ光の照射で様々な光誘起変化が観測されるためよく研究されている⁹⁾⁻¹²⁾。では、何故これら二つの中間の族である V 族元素がアモルファス半導体と呼ばれないのだろうか？ V 族元素の代表的存在であるリンは、シリコンと同様に地球上に多く存在する物質であり、リンを含む物質や材料は身近にたくさんある。しかし、現在のところリンと半導体を結びつける接点は、n 型半導体を作製するときのホスフィン (PH₃) の注入、Ga-P, In-P などの化合物半導体や、P-Se 系などのアモルファスカルコゲナイドの副成分などしかない。つまりこのような分野では、わき役的な存在を演じてきたからなのだろう。

このようにして考えてみると、V 族元素自身がアモルファス半導体となっても何ら不思議はない。逆に、もしアモルファス半導体になり得るなら、どちらの族 (IV 族か VI 族) に近い特性を示すのか、あるいは両方の特性を有する中間の特性を示すのか、など興味津津である。

しかし V 族元素を扱った研究は少なく¹³⁾⁻¹⁵⁾、特にそのアモルファス半導体的な現象や機構の系統的研究はないと思われる。そこで筆者は V 族元素の中でよく知られている赤リンに着目し、これを新しいアモルファス物質としてみる観点から本研究を行った。

本研究の目的は、(1) アモルファス赤リン ($a\text{-P}_{red}$) 薄膜にそのバンドギャップ相当の光を照射したときに誘起される現象について調べ、その機構や特長を明らかにすること；(2) アモルファス赤リンのコロイドを生成させたリン酸塩ガラスの呈する光着色と熱着色の現象について調べ、これらの着色が光や熱によるリンコロイドの相変化によって引き起こされることを明らかにすること；であり、新しいアモルファス半導体材料や新しい機構に基づいた感熱・感光ガラスへの発展が期待できる。したがって本論文は、アモルファス赤リンの示す物理的現象（第2章）と化学的現象（第3章）とからなっている。

各章の内容は以下の通りである。

$a\text{-P}_{red}$ 膜を高周波スパッタリング法で作製し、さらに連続スパッタで SiO_2 保護膜を形成した試料について調べた。これは $a\text{-P}_{red}$ 膜固有の特性を明らかにするために、外界雰囲気との反応を除きつつ実験を行うためである。473 K以上の温度からアニールして得た $a\text{-P}_{red}$ 膜にバンドギャップ相当の光を照射すると、吸収端が長波長側へ移動する現象を見出した。これは、光照射によりバンドギャップが低エネルギー側に移動するいわゆる光ダークニング現象で、カルコゲン元素を含まない物質で観測された初めての例である。その機構は $a\text{-P}_{red}$ のバンド構造から、バンドギャップを支配するP-Pの σ 結合の光による解離とその後若干不安定な結合に再配列することによって起きると推測できた。（第2章・第2節）

一方、保護膜を有しない $a\text{-P}_{red}$ 膜にバンドギャップ相当の光を照射すると前の現象とは逆に、吸収端が短波長側へ移動する現象を見出した。この光ブリーチング現象は、バンドギャップ光により励起され解離したP-Pの σ 結合（リンのラジカル）と雰囲気中から拡散してきた酸素が結合してP-O結合を形成する光酸化と、表層に生成したリンの低級酸化物の蒸発からなることを明らかにした。（第2章・第3節）

$a\text{-P}_{red}$ 膜の上にAg（または、Cu）の薄膜を蒸着しバンドギャップ相当の光を照射するとAg（Cu）が $a\text{-P}_{red}$ 膜中へ拡散するいわゆる光ドーピング現象が起きることを見出した。 $a\text{-P}_{red}$ 膜の電気的特性は、Agを熱でドーピングした

場合はほとんど変化しないのに対して、光ドーピングでAgをドーブした場合は大きく変化することが分かり、光ドーピング現象の拡散種はイオンであると推測できた。(第2章・第4節)

以上、第2章ではa- P_{red} 薄膜にバンドギャップ相当の光を照射したことにより誘起される、いわば物理的現象について述べる。

リン酸塩ガラスを還元雰囲気中で熔融した融液から急冷して得るとガラス中のリンの一部がリン原子として残る。このガラスを適切な温度域で再加熱すると熱力学的に不安定な状態で凍結されていたリン原子は拡散し、互いに会合することにより表面エネルギーを減少させ、成長してより安定なコロイド粒子を形成する。このコロイド粒子は、約580℃以下の温度域では赤リンである。こうして得られたガラスは赤色を呈している。この現象は一般にストライキングと言われる。ストライキングせしめたガラスを赤リンの融点以上の約600℃以上の温度に保持して赤リンを融解させこれを厳しく急冷すると、赤リンを析出せず過冷却された液体リン(または一部白リン)となり、ガラスは無色透明となる。この論文では、この無色透明なガラスをPTC-RPガラスと呼ぶこととする。PTC-RPガラスは室温での光照射により、あるいは光照射を行わなくても200℃以上に加熱すれば過冷却液体リンはアモルファス赤リンになり再び赤く着色する。以上より還元リン酸塩ガラスのストライキング、光着色、熱着色の各現象はアモルファス赤リンの生成によって起きる現象と解釈することができた。

(第3章・第2節)

PTC-RPガラスの熱による着色や退色が前に述べたようなガラス中に生成せしめたリンコロイドの相変化によって引き起こされる現象ならば、その相転移に基づいた吸熱反応あるいは発熱反応をともなうことが予想される。そこで着色-退色の機構をDTAで検討し、200℃以上の温度域における着色は発熱反応をともなうことより、過冷却液体リンまたは白リンの液体からのアモルファス赤リンへの転移; 570℃付近の退色は吸熱反応をともなうことより赤リンの液体リンへの転移(融解); より、前節の解釈をより一層確かにする結果を得た。

(第3章・第3節)

したがって、第3章で述べる還元リン酸塩ガラスの光着色と熱着色の現象は、リン酸塩ガラス特有の現象ではあるがガラスの本質的な特性ではなく、ガラス中に生成させたリンコロイドのいわば化学的变化（相変化）によって引き起こされた現象と言えよう。

文 献

- 1) N.F.Mott,Philos.Mag.,19,853 (1969)
- 2) D.W.Anderson,Phys.Rev.,109,1492 (1958)
- 3) S.Mader and A.S.Novick,Appl.Phy.Lett.,7,57 (1965)
- 4) P.K.Weimer,Phys.Rev.,79,171 (1950)
- 5) D.E.Carison and C.R.Wronski,Appl.Phys.Lett.,28,671 (1976)
- 6) T.Hamasaki,et al.,Phys.Lett.,37,1084 (1980)
- 7) B.T.Kolomiets,Phys.Status Solidi,7,359 (1964)
- 8) 田中一宜, アモルファス半導体の基礎, オーム社 (1982)
- 9) J.Feinleib, et al.,Appl.Phys.Lett.,18,254 (1971)
- 10) S.A.Keneman,Appl.Lett.,19,205 (1971)
- 11) J.Feinleib, et al.J.Non-Cryst. Solids,8-10,909 (1972)
- 12) A.Yoshikawa,et, Appl.Phys.Lett.,31,292 (1977)
- 13) J.S.Lannin,B.V.Shanabrook and F.Gompf,J.Non-Cryst. Solids,49,209 (1982)
- 14) P.B.Kirby and E.A.Davis,J.Non-Cryst.Solids,35-36,945 (1980)
- 15) B.V. hanabrook and P.C.Taylor,Phys.Rev.B,28,1239 (1983)

第2章 アモルファス赤リン薄膜の 光誘起現象

第1節 はじめに

1968年にOvshinskyによってアモルファスカルコゲナイド薄膜の電氣的スイッチーメモリー現象が発表されて以来¹⁾, 次々にアモルファスカルコゲナイドの示す新しい現象が報告されるようになった. その主な光誘起変化としては, 原子レベルの微視的な変化により光学的吸収端が移動する光ダークニング (Photo-darkening)^{2) 3)} や光ブリーチング (Photo-bleaching)^{4) 5)}, また物理的・化学的变化による原子あるいは分子の再配列によって引き起こされる光重合 (Photo-polymerization)^{6) 7)}, 光結晶化 (Photo-crystallization)^{8) 9)}, 光ドーピング (Photo-doping)^{10) 11)} などがある. そして, これらが物質中の欠陥や準安定状態に起因し, しかもほとんどがアモルファス状態特有の現象であることは非常に興味深い^{12) 13)}.

しかしながら, これらの現象はカルコゲン元素 (S, Se, Te) 単体か, あるいは As_2S_3 , $GeSe_2$ など代表されるアモルファスカルコゲナイドでしか観測されていなかった. そのため光誘起現象の出現にはカルコゲン元素の存在が必須の条件と考えられ, V族元素の果たす役割, あるいはV族元素単体についてのこの手の研究は, ほとんど行われていないのが現状である. しかし, このような光誘起現象の研究や発展のためには, V族元素の研究が欠くことのできないことのように思われる.

そこで筆者は, V族元素の代表的存在であるリンの中から, よく知られている赤リンに着目し, この赤リンを新しいアモルファスの素材として見る観点から, この光誘起現象についての研究に着手した. 以下に, 本章で述べる内容の概略を示す.

アモルファス赤リン (a- P_{red}) の薄膜は, 真空蒸着法では得られ難いため高周波スパッタリング法によって作製した. この a- P_{red} 膜の上にさらに SiO_2 の透明膜をスパッタして外界からの保護膜とし, 光ダークニングについて検討した. そ

の結果，V族元素では初めて光ダークニングを示すことを見出し，その機構について考察を行った。（第2節）

次に，保護膜を有しない $a-P_{r_{e,d}}$ 膜に光を照射した場合について調べた。その結果，光照射の時間とともに膜の色が薄くなり，最終的には完全に膜が消失する現象，いわゆる光ブリーチング現象と光蒸発現象が観測された。そこで，この光ブリーチング現象特性（第3節-I）と，機構について検討した（第3節-II）。

最後に光ドーピング現象について調べた。 $a-P_{r_{e,d}}$ 膜の上に銀や銅の薄膜を蒸着し，光を照射すると，銀や銅が $a-P_{r_{e,d}}$ 膜中に拡散する，光ドーピング現象が観測された。この光ドーピングが， $a-P_{r_{e,d}}$ 膜の電気的特性にどのような影響を与えるかについて検討した。（第4節）

アモルファス赤リンは，アモルファス半導体として知られているシリコン系（ $a-Si$ ）とカルコゲナイド系の中間の族に相当する。これが新しいアモルファス半導体材料の出現に寄与できるならば非常に興味深い。

文 献




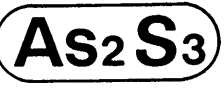


- 1) S.R.Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 21, 1450 (1968)
- 2) S.A.Keneman, Appl. Phys. Lett., 19, 205 (1971)
- 3) K.Tanaka, Appl. Phys. Lett., 26, 243 (1975)
- 4) J.S.Berkes, S.W.Ing and W.J.Hillegas, J. Appl. Phys., 42, 4908 (1971)
- 5) K.Tanaka and M.Kikuchi, Solid State Commun., 11, 1311 (1972)
- 6) S.A.Solin and S.N.Papatheodorou, Phys. Rev. B, 15, 2084 (1977)
- 7) J.R.Nemanich, et al., Phys. Rev. B, 18, 6900 (1978)
- 8) J.Dresner and G.B.String fellow, J. Phys. Chem. Solids, 29, 303 (1968)
- 9) R.J.Gtuheld and P.Chaudhari, J Appl. Phys., 43, 4688 (1972)
- 10) I.Shimizu, et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1173 (1971)
- 11) H.Mizuno, et al, Solid State Commun., 12, 999 (1973)
- 12) 田中一宜, 応用物理, 47, 2 (1978)
- 13) 服部健雄, 固体物理, 6, 383 (1971)

第2節 薄膜の作製と光ダークニング

1. 緒言

アモルファスカルコゲナイドの半導体的性質の一つとして、光ダークニング (Photodarkening) と呼ばれる現象がある。光を照射すると吸収端が長波長側に移動し (red shift), バンドギャップの低エネルギー側への移動と定義されるこの光ダークニングは、表 2.1 に示したように、これまで As_2S_3 ¹⁾, P_2Se_5 ²⁾, Ge-As-Se 系³⁾ などに代表されるアモルファスカルコゲナイドでしか観測されていない。また、アモルファス単元素でこれらの現象を扱った報告は極めて少なく⁴⁾, 特に V 族元素 (pnictide elements) ではアモルファスヒ素 (a-As) は光ダークニングを示さないという報告があるだけで⁵⁾, バンド構造から考えて V 族元素では起こらない現象と考えられていた。

Table 2.1 Photodarkening observed in various amorphous materials.

PNICTIDE (V)		CHALCOGEN (VI)
element	alloy	element
<div style="text-align: center;">   </div>	<div style="text-align: center;">    </div>	<div style="text-align: center;">  </div>

○ : observed

△ : unobserved

一方、細野らは熱的に生成せしめた赤リンのコロイドが、光照射によりさらに暗化することを見い出し、定性的にはあったが赤リンの光ダークニングの可能性を示唆してきた⁶⁾。

そこで筆者はこの現象に着目し、赤リン自身の示す半導体特性についての研究に着手した。その結果、高周波スパッタリング法で作製したアモルファス赤リン ($a-P_{red}$) 薄膜がV族の単成分材料、すなわち非カルコゲン系材料としては初めて光ダークニングを示すことを見い出した⁷⁾。

本節では、高周波スパッタリング装置による $a-P_{red}$ 薄膜の作製方法と、この $a-P_{red}$ 膜の示した光ダークニングの結果について述べる。また、その機構については、これまでカルコゲナイド系で受け入れられているモデルとは異なる新しいモデルを提唱する。

2. 実 験

2. 1 スパッタリング法の概要

気相からアモルファス薄膜を作製する方法としては、PVD法 (Physical Vapor Deposition) とCVD法 (Chemical Vapor Deposition) がある。良く用いられる真空蒸着法や本研究で用いたスパッタリング法は、PVD法に属する。

スパッタ法の原理を図2.1に示す。スパッタ法はグロー放電により生成したArなどの不活性ガスイオンを電界で加速し、ターゲットに衝突させ、これにより放出したターゲット原子を基板の上に堆積させる方法である。この方法は、熱的な蒸発を含まないので、真空蒸着法では難しいとされている物質でも成膜することが可能である。その中で、高周波スパッタリング法は、ターゲット表面のチャージアップを防げるため、絶縁体のターゲットでもスパッタすることが可能である。

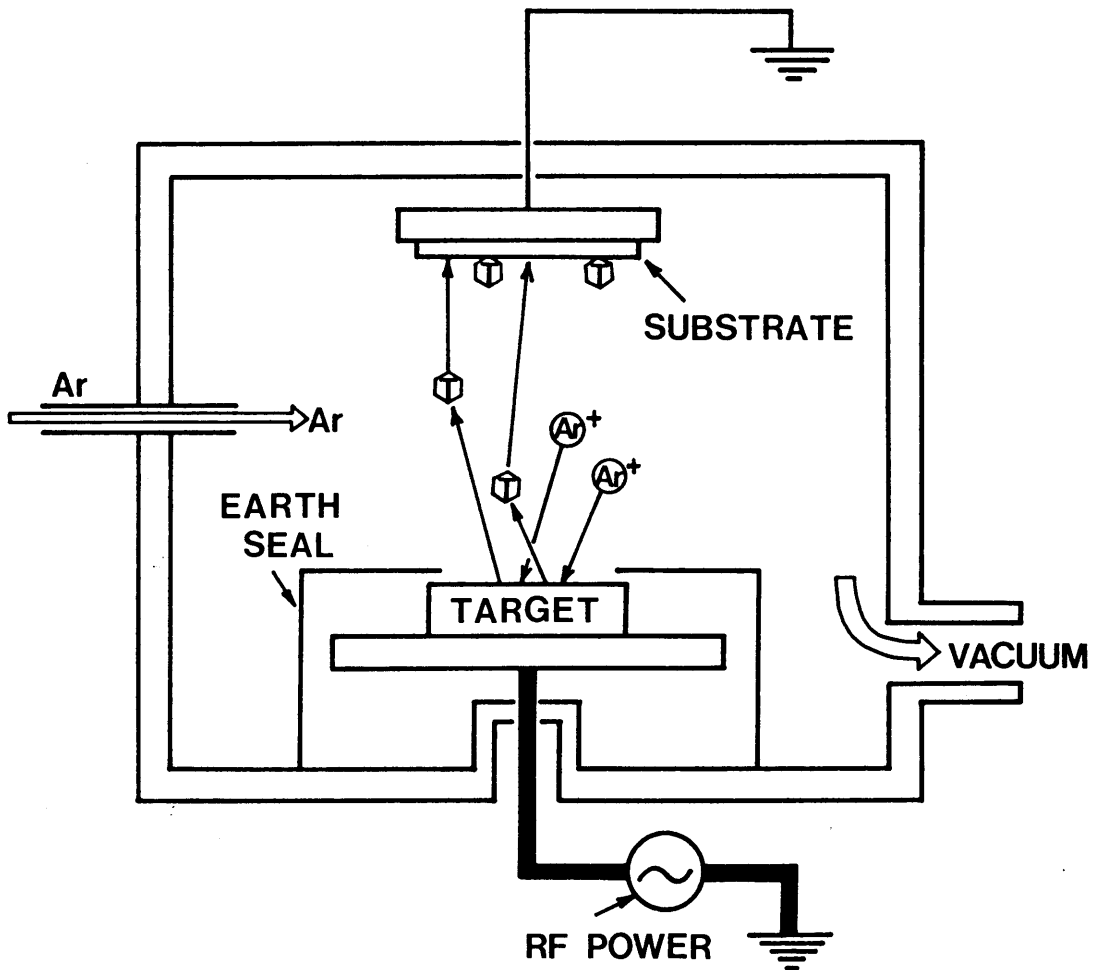


Fig 2.1 Principles of r. f. sputtering.

2. 2 アモルファス赤リン薄膜の作製方法

a- P_{red} 薄膜は、高周波（13.56MHz）マグネトロンスパッタリング装置（SBH-3308型, ULBAC社）で作製した。ターゲットには、直径3インチ、厚さ5mmの赤リンプレート（99.999%）を用いた。基板にはパイレックスガラス（厚さ0.55mm）を使用した。ターゲットと基板を所定の位置にセットし、真空度 6×10^{-4} Pa以下まで到達させた後スパッタリングを開始した。スパッタ時の圧力は0.6~0.7Pa、基板とターゲットの距離（T-S間距離）は60mm、印加電力は300Wで行った。なお、本スパッタを行う前に基板とターゲットの表面をエッチング（プレスパッタ）した。a- P_{red} 膜の厚さはスパッタ時間を変えることで調整し、接針式膜厚計（DEKTAK-II A）で測定した。本実験で使用した膜厚の範囲は、100~6000nmである。a- P_{red} 膜のスパッタ条件を表2.2にまとめた。

Table 2.2 Preparation conditions for a- P_{red} sputtered film.

TARGET	RED PHOSPHORUS PLATE, 5 mmt, 3 inches dia. , 99.999%
SUBSTRATE	BOROSILICATE GLASS, 0.5 mmt (Corning 7740)
SPUTTERING GAS	Ar
SPUT. PRESSURE	0.67 Pa
R.F. POWER	300 W
T-S DISTANCE	60 mm
SPUT. RATE	30 nm/min.

また、 $a - P_{red}$ 膜を外界から保護する目的で、 SiO_2 膜（300nm）をその上からスパッタした。 SiO_2 膜のスパッタ条件は、ターゲットの直径8インチ、印加電力1500W以外は $a - P_{red}$ 膜の条件と同じである。図2.2にその試料構成を示す。

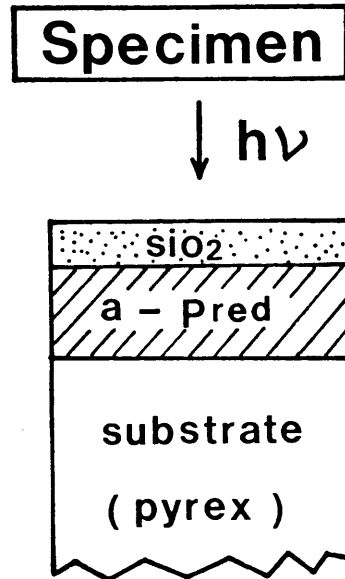


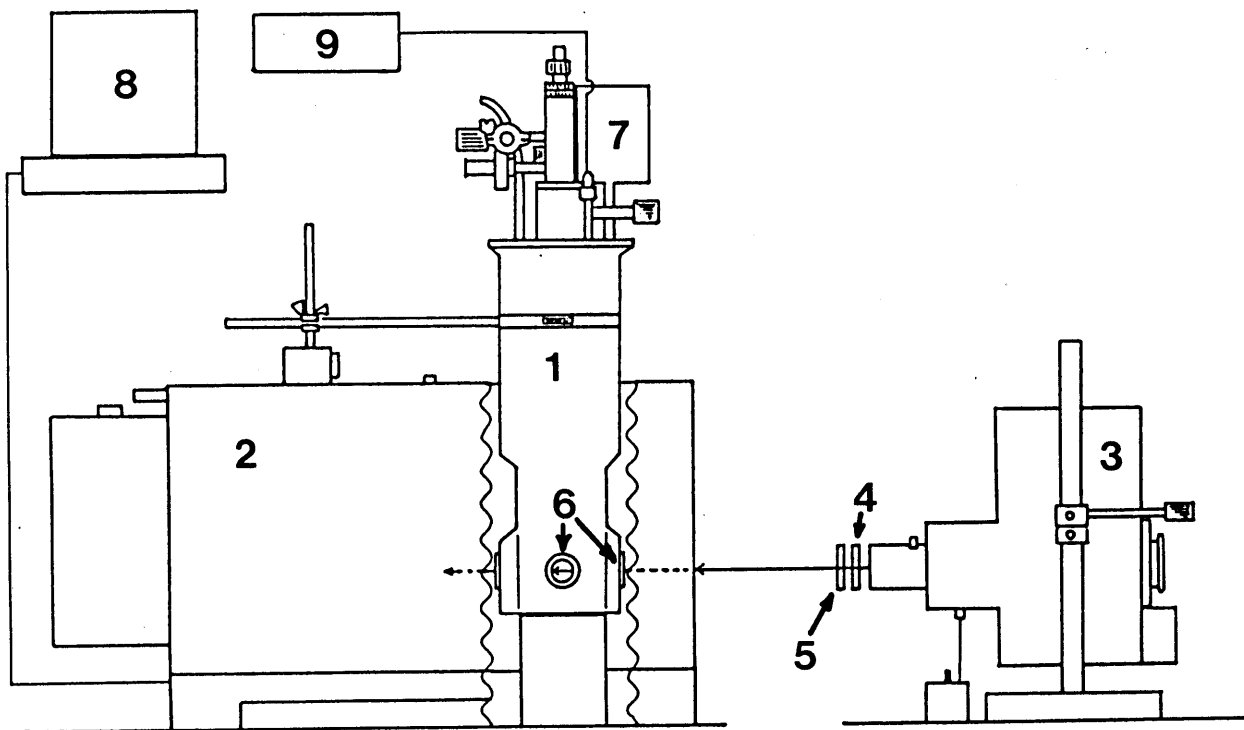
Fig 2.2 Constitution of a sample for observation of photodarkening. After the red phosphorus film is formed on Pyrex glass substrate, amorphous silica film is sputtered successively for protecting the $a - P_{red}$ film.

2. 3 光学特性の測定方法

約10mm角に切り出した試料をクライオスタットにセットし光学特性を測定した。このクライオスタットを分光光度計の試料室に設置し、所定の温度に保持したのち光照射とスペクトル測定を交互に行い、照射時間にもなうスペクトルの変化を測定した。

光源にはXeランプ（500W）を用い、熱の影響を避けるためにIRカットフィルターを通して試料に光を照射した。照射強度は $250 \text{ mJ/cm}^2 \cdot \text{sec}$ で行った。

この方法で光学特性を測定する場合の概略図を図2.3に示す。



1. cryostat 2. spectrophotometer 3. Xe lamp
 4. IR cut-off filter 5. lens 6. SiO₂ glass window
 7. liquid-N₂ 8. computer 9. thermal controller

Fig 2.3 Experimental set-up for light illumination under controlled temperature.

2. 4 光学的バンドギャップの求め方

光学的バンドギャップは, B e e r の法則に従って求めた⁸⁾. その概略を記す.

吸光係数 α は, B e e r の法則より

$$E = \log (I_0 / I_t) = \log (1 / T) = \alpha d \dots\dots\dots (2.1)$$

E : 吸光度

I_0 : 入射光の強度

I_t : 透過光の強度

T : 透過率

α : 吸光係数

d : 試料の厚さ

また, 高吸収領域に於ける α の光子エネルギー (photon energy) 依存性はほぼ

$$\alpha \hbar \omega \propto (E_0 - \hbar \omega)^2 \dots\dots\dots (2.2)$$

であることより⁸⁾, $\hbar \omega$ と $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ の関係をプロットし, 光学的バンドギャップ (optical band gap) E_0 を求めた. 但し,

$$\hbar \omega = 1.2398 \times 10^3 / \lambda$$

である.

3. 結果と考察

3. 1 アモルファス赤リンのバンドギャップと光ダークニング現象

吸光係数 α が $10^8 \sim 10^9$ の範囲に入る厚さの試料（但し、 SiO_2 膜有り）を4種類選び、吸光度の測定値を式 (2.1) と (2.2) の関係に代入し光学的バンドギャップ（以下単にバンドギャップと称す）を求めた。

図 2.4 は、スパッタ法で作製した膜 (as-sputtered) とそれを 553 K で 10 分熱処理 (annealed) , またこのアニールした膜に光照射を 24 時間行い飽和させた場合の (illuminated) , 吸光係数 α の変化を示したもので、一般にバンドギャッププロットと呼ばれている。吸光係数が $10^8 \sim 10^9$ の範囲で得られる直線を外挿し、X 軸 (photon energy) と交わる点はその試料のバンドギャップに相当する。

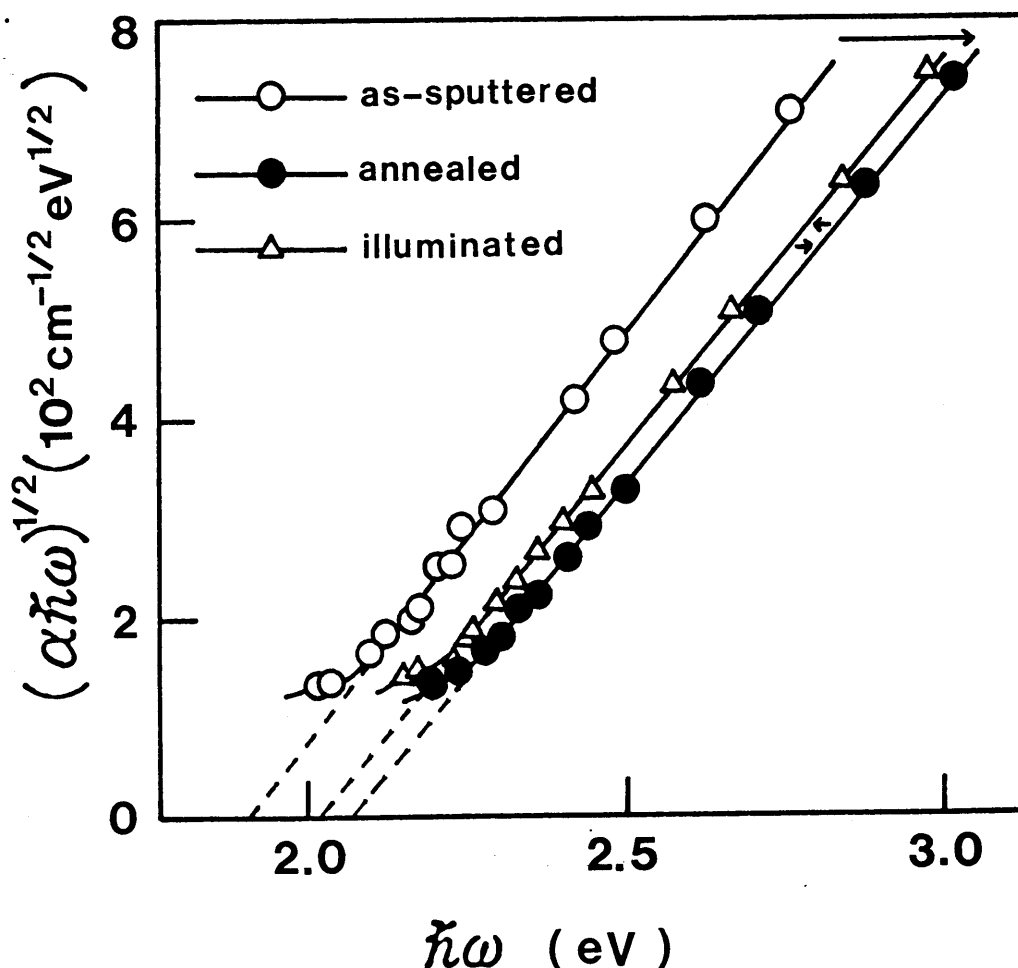


Fig 2.4 Variations in optical band gap by annealing and illumination at room temperature.

この図より求めた as-sputtered 膜およびアニールした膜のバンドギャップは、それぞれ 1.91eV と 2.07eV であった。このアニールした膜に 300 K で光を照射すると、バンドギャップは 0.04eV 低エネルギー側に移動し (red shift) 光ダークニングが観測された。光ダークニングの起きた試料は 473 K 以上の温度 (実験的には 553 K 10 分) で熱処理することにより、光照射以前のアニール膜の状態に戻り (thermo-restoring) このサイクルは数回の繰り返しに対して可逆的であった。

図 2.5 は、アニール試料とそれを 77 K で光ダークニングさせた (24 h で飽和とみなした) 場合のバンドギャッププロットである。この場合は 0.08~0.09eV レッドシフトし、300 K に比べ約 2 倍シフトすることが分かった。以上の関係を図 2.6 にまとめた。

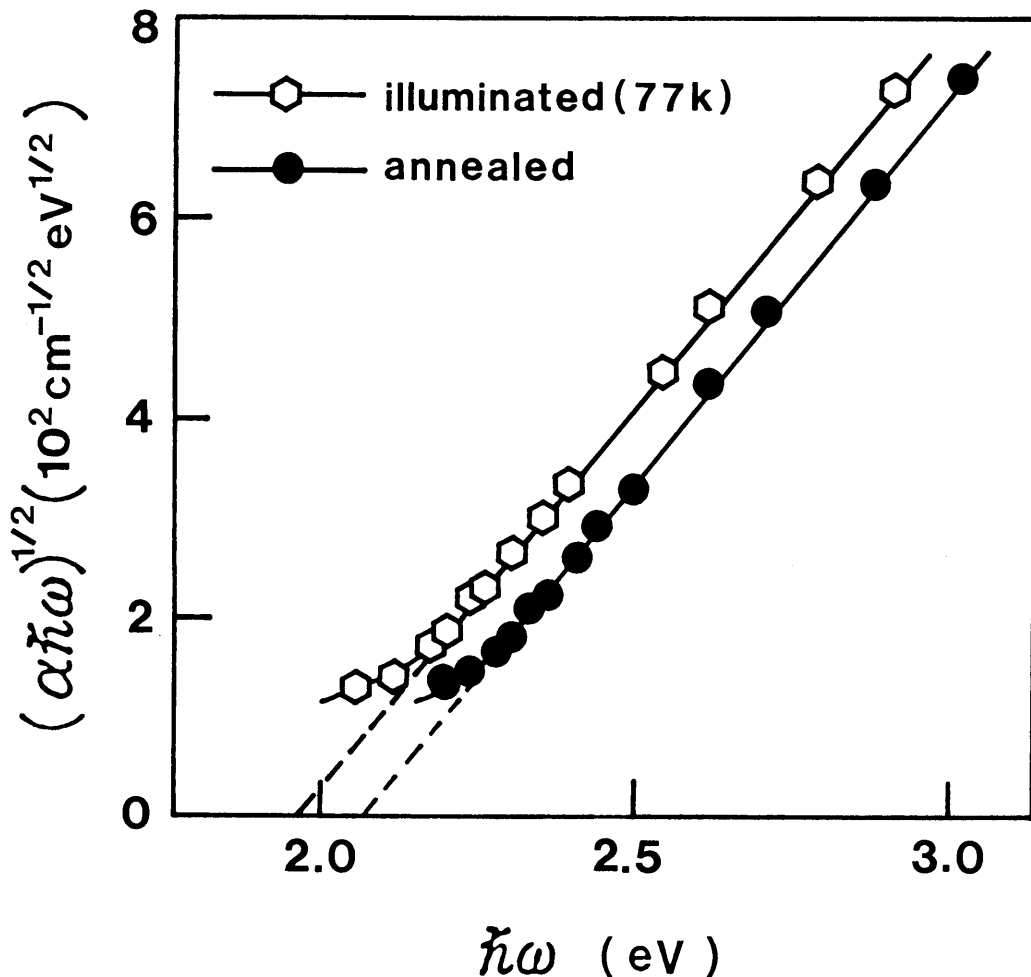


Fig 2.5 Variations in optical band gap by annealing and illumination at 77K.

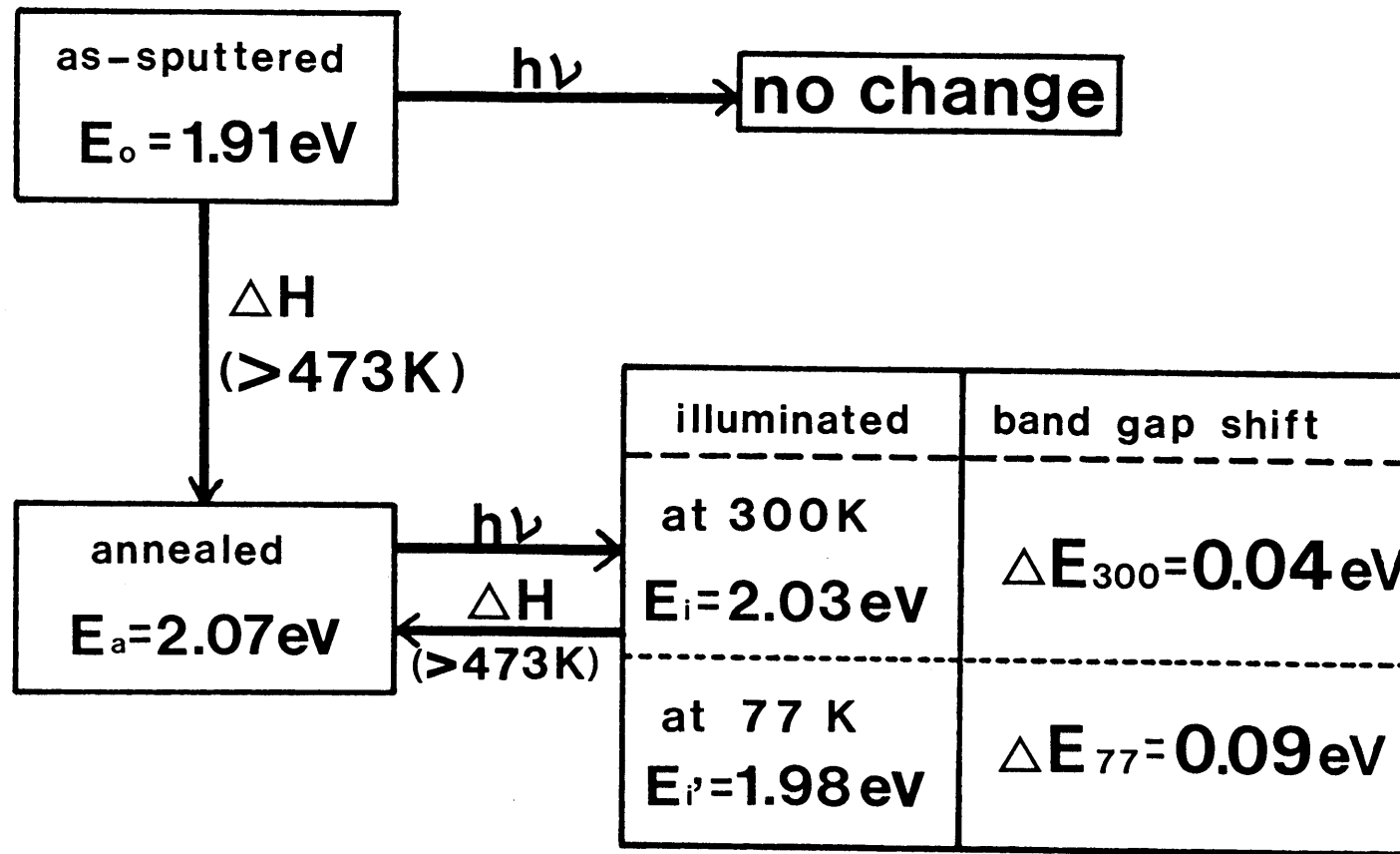


Fig 2.6 Relation between the optical band gap and the temperature illuminated. As-sputtered a- P_{red} film does not show any optical changes by band gap illumination. Once the as-sputtered a- P_{red} film is annealed at a temperature above 473K, the band gap shifts to a higher energy. This resulting a- P_{red} film exhibits photodarkening. The optical band gap shifts at 300K and 77K are 0.04eV and 0.09eV, respectively.

光ダークニングとは光照射により暗化する現象である。同じ様な現象として、光により着色し室温では消色しない“photosensitivity”や室温で光により着色するが照射を止めると消色する“photochromism”があるが、ここでいう光ダークニングとはその機構を異にする。すなわち、a-Pr₂O₃膜の光ダークニングは、バンドギャップの移動（直線の平行移動）に起因するもので、例えば、カラーセンターの生成による新しい吸収帯の出現などによるものではない。

3. 2 アモルファス赤リンの光ダークニング機構

これまで光ダークニングは、a-SeやAs₂S₃、Ge-As-S系などのアモルファスカルコゲナイドでしか観測されておらずカルコゲン元素がその機構に重要な役割を果たしていると説明されてきた⁹⁾。すなわちカルコゲン元素は一般に2配位で結合しており、直接に化学結合にあずからない孤立電子対が二組存在する。カルコゲン元素単体の場合はもちろん、化学量論組成のアモルファスカルコゲナイドにおいても、価電子帯は図2.7(a)のようにカルコゲン元素のp軌道の孤立電子対が最上部を占めており、この電子対がバンドギャップ光により励起されるために光ダークニング（バンドギャップの移動）が起きると考えられている。田中らは、この機構を二極小点モデルで説明している⁹⁾。

一方、V族元素(P,As)は一般に3配位で、sp混成軌道をとらずp軌道で結合している。価電子帯は図2.7(b)のようにp軌道はすべてσ結合にあずかり¹⁰⁾、光ダークニングに必要とされる孤立電子対はs軌道のものしかなく、しかもそれは価電子帯の下の方に位置している。したがってバンドギャップ光では孤立電子対を励起することができないため、V族元素では光ダークニングが起これないことになる。現にa-As単体では、上記の理由により光ダークニングは観測されないと報告されている⁶⁾。

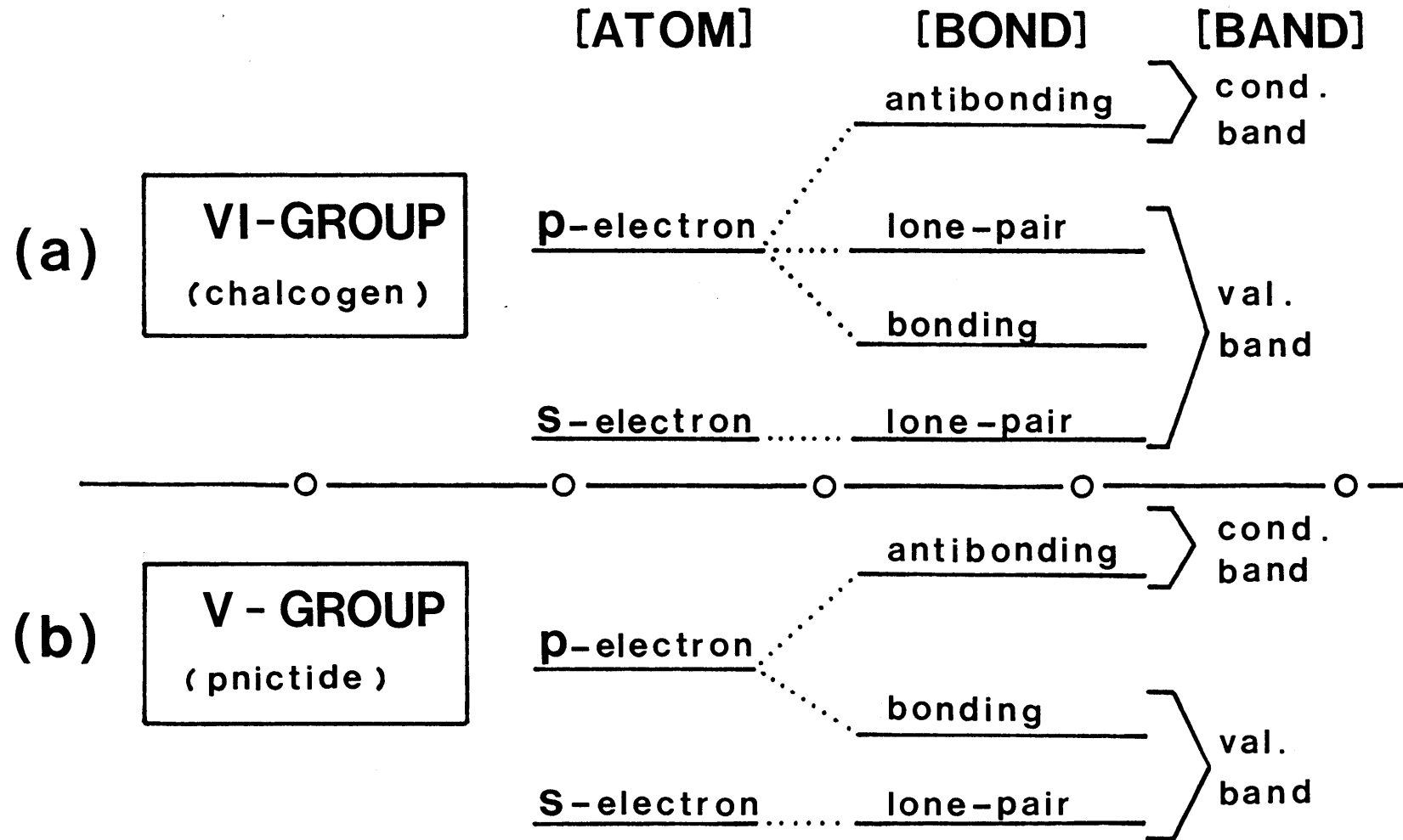


Fig 2.7 Schematic representation of conduction and valence band states.
 (a) VI - group (chalcogen)
 (b) V - group (pnictide)

図 2.8 は $a\text{-P}_{\text{red}}$ 膜 (a) と $a\text{-P}_2\text{Se}_3$ 膜 (b) の 77 K における光ダークニング速度を比較したものである。縦軸の $\lambda_{\text{abs}=1}$ は透過率曲線の吸光度 (absorbance) が 1 の場合の波長で横軸は光照射時間である。 $a\text{-P}_2\text{Se}_3$ はアモルファスカルコゲナイドの代表例として選んだ。カルコゲン元素の Se が加わることにより光ダークニングの速度が大きくなることが分かる。

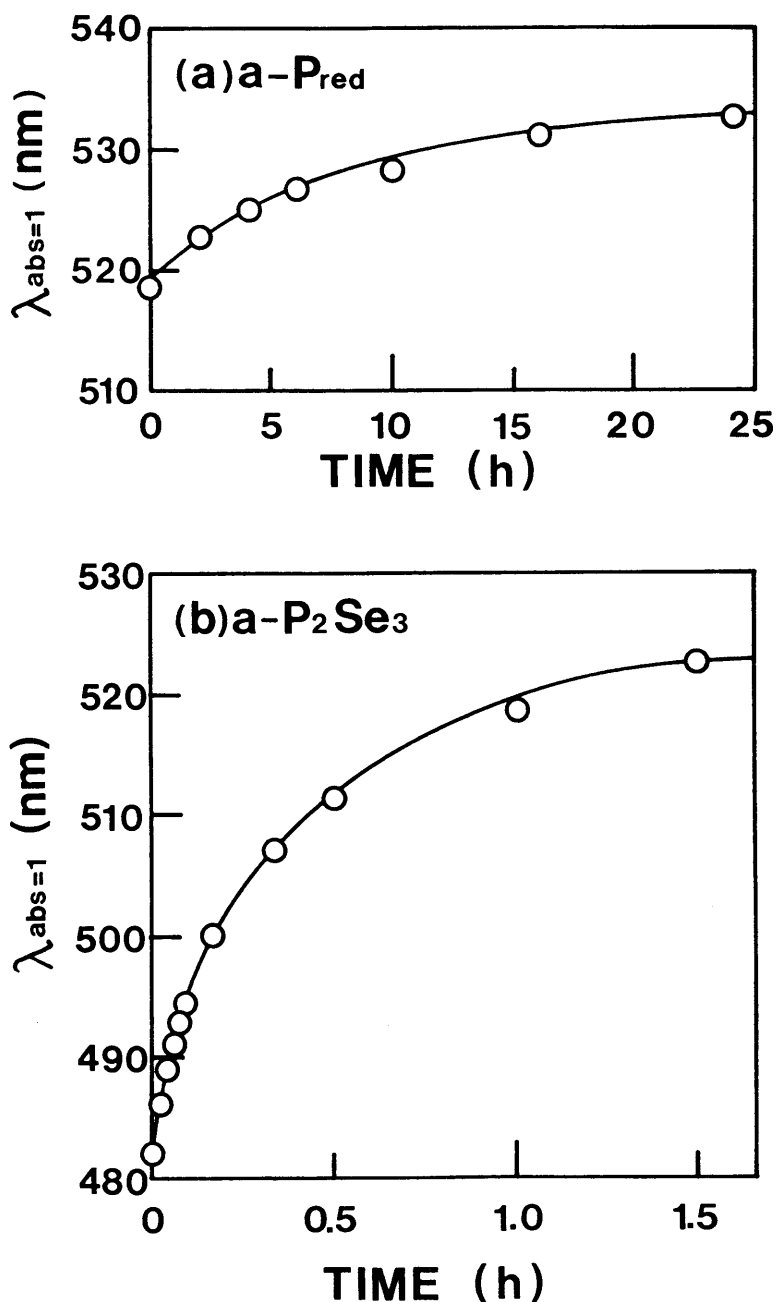


Fig 2.8 Changes in transmission shift (photodarkening) at 77K with illumination time. $\lambda_{\text{abs}=1}$ represents the wavelength corresponding to absorbance = 1.

このように、その時間はアモルファスカルコゲナイドと比べかなり遅いものの、 $a - P_{red}$ が光ダークニングを示すことは実験結果から明白である。そこで $a - P_{red}$ の光ダークニングを説明する新しいモデルを提唱する。

Van Wazerは、赤リンは三次元的ネットワークからなっており容易に P_2 分子に解離することを指摘した¹¹⁾。また P_2 蒸気は冷却されたガラスの表面には、 P_4 分子（白リン）ではなく赤リンとして析出することが知られている。一方、 SiO_2 膜を付けていない $a - P_{red}$ 膜に光を照射すると、その時間につれて膜の色が消色していき最終的には全て蒸発する現象を見出した（第2章・第3節で詳しく述べる）。もちろんこの場合、熱による蒸発は無視できることを確認している。

これらの実験結果から、 $a - P_{red}$ で観測された光ダークニングは、 $P - P$ 結合の光解離を経て構造の再配列が起きていることが推測される。

すなわち、

- 1) バンドギャップ光はs軌道の孤立電子対ではなく、 $P - P$ 結合を形成している σ 結合の電子を励起する。
- 2) 励起された $P - P$ 結合の一部が解離し、活性な P_2 分子が生成する。
- 3) その P_2 分子は互いに瞬時に再結合し、若干異なった（不安定な）配列を形成する。

という現象が起きているものと考えられる。

77 Kの場合の方が300 Kと比べバンドギャップの移動が大きい。この理由も上記のモデルに準ずるならば、光により解離した $P - P$ 結合が再配列する場合、熱エネルギーが小さいためにより不安定な配列のまま凍結されうるからである。すなわち、300 Kの場合と比べ光解離は同じように起きるが、その後の再配列時は熱エネルギーを必要とするため、熱エネルギーの大きい300 Kの方が77 Kに比べより安定な配列（アニール試料に近い配列）に戻るため、バンドギャップの移動幅が結果として小さくなるためと考えられる。

このモデル (図 2.9) は, 孤立電子対の励起過程を含んでおらずアモルファスカ
ルコゲナイドで受け入れられているモデルとは異なることになる.

また as-sputtered 膜に光照射をしても光ダークニングが起きなかったは, ス
パッタリングの操作中に同時に随伴するグロー放電中に放射される短波長光で既
にサンプルが光ダークニングを生じていたためと思われる. これは as-sputtered
膜のバンドギャップ (1.91eV) が実験的に完全に光ダークニングさせた膜 (2.03eV)
より小さいことから推測される.

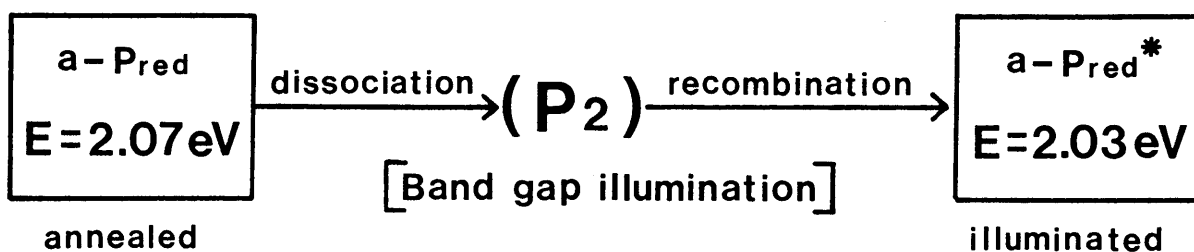


Fig 2.9 A tentative model of photodarkening in a - P_{red}.

4. まとめ

高周波スパッタリング法で作製した a-P_{red} 膜 (SiO₂ 保護膜有り) にバンドギャップ付近の光を照射したときに観測される光ダークニング現象について検討した。そして、V 族元素単体としては初めて a-P_{red} が光ダークニングを示すことを見い出した。

本節で得られた結果を以下に要約する。

- 1) 未処理の膜のバンドギャップは 1.91 eV で、この膜に光を照射しても何も変化はなかった。
- 2) 未処理の膜を 473 K 以上の温度でアニールすると、構造の緩和が起こり、バンドギャップの値は 2.07 eV と高エネルギー側へ移動した。
- 3) アニールした膜にバンドギャップ付近の光を照射すると、300 K 照射では 0.04 eV, 77 K 照射では 0.09 eV, バンドギャップはそれぞれ低エネルギー側へ移動し、光ダークニングが観測された。
- 4) 光ダークニングの起きた膜を 473 K 以上の温度でアニールすると、バンドギャップは再び高エネルギー側のもとの値に戻り、この光ダークニングは可逆的であることが分かった。
- 5) a-P_{red} の光ダークニングの機構は、従来のアモルファスカルコゲナイドで受け入れられている機構では説明できない。そのため、P-P の σ 結合の解離を経由する新しいモデルを提唱した。

文 献

- 1) K.Tanaka,Solid State Commun. ,15,1521 (1974)
- 2) A.Kumar,L.malhotra and K.L.Chopra,J.Non-Cryst.Solids, 92,51 (1987)
- 3) T.Igo and Y.Toyoshima,J.Non-Cryst.Solids,11,304 (1973)
- 4) R.T.Phillips,J.Non-Cryst.Solids,70,359 (1985)
- 5) E.Mytilineou,P,C.Taylor and E.A.Davis,Solid State Commun. ,35,479 (1980)
- 6) H.Hosono,T.Satake,M.Hosoe and Y.Abe,J.Am.Ceram.Soc. ,68, 7 (1985)
- 7) Y.Abe,K.Kawashima and S.Suzuki,J.Am.Ceram.Soc. ,64,206 (1981)
- 8) 化学総説 No.39, 無機光化学, 学会出版センター (1983)
- 9) K.Tanaka,J.Non-Cryst.Solids,35-36,1023 (1980)
- 10) G.E.Jollison,G.L.Petersen,P.Taylor,Phys.Rev.Lett.,42,1413 (1979)
- 11) J.R.V.Wazer,“Phosphorus and Its Compounds”,Vol.1 ; Chap. 4,Interscience,New York,1958

第3節 - I 光ブリーチング現象

1. 緒 言

光ダークニング現象 (photodarkening) は、局所的な構造変化によりバンドギャップが低エネルギー側に移動するために起きると考えられ¹⁾, a-Se²⁾, As₂S₃³⁾, As-Ge-Se系⁴⁾ などのアモルファスカルコゲナイドの幅広い組成範囲で観測される。逆に、光照射により吸収端が短波長側に移動する現象は、一般に光ブリーチング現象 (photobleaching) と総称されている。しかしアモルファスカルコゲナイドの場合は、いわゆる光酸化 (photo-oxidation)⁵⁾⁻⁷⁾ に基づく現象であり、光による蒸発は観測されていない¹⁾。

筆者は、前節でスパッタ法で作製したアモルファス赤リン (a-P_{red}) 薄膜がV族元素として初めて光ダークニングを示したことを述べた。すなわち、まずガラス基板上に a-P_{red} 膜を堆積し、さらにその上に保護膜として SiO₂ 膜をスパッタした試料 (as-sputtered) を作製する。次にこれを 473 K 以上の温度で熱処理して得た試料 (annealed) にバンドギャップ付近の光を照射すると、a-P_{red} のバンドギャップが低エネルギー側に移動し、光ダークニングが観測された。

一方、SiO₂ の保護膜なしの場合には、a-P_{red} 膜に光を照射すると膜の色が退色し最終的には完全に消失する現象が起きることが分かった。そこで本節では、この a-P_{red} 膜の光ブリーチングの主に現象論について述べる。なお、これまでにV族元素単体やIV族元素単体の光ブリーチングの報告はない。

2. 実験

a-*P_{red}* 薄膜は前節と同様、高周波スパッタリング装置で作製した。作製の条件は表 2.2 と同じである。試料の構成を図 2.10 に示す。

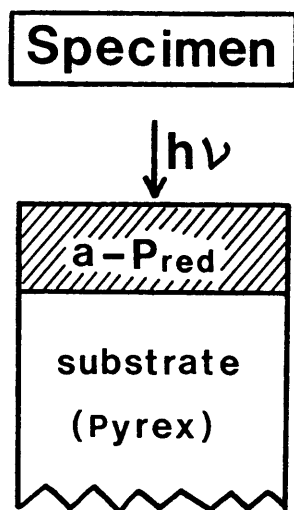


Fig 2.10 Constitution of a sample for observation of photobleaching.

光ブリーチングのモニタリングは、光透過率スペクトルの変化と接針法による実際の膜厚変化を測定することにより行った。

光照射の光源には Xe ランプを用い、照射強度は $250 \text{ mJ/cm}^2 \cdot \text{sec}$ であった。また、熱の影響を避けるために IR カットフィルターを通して光照射を行った。

光ブリーチングの照射温度依存性は、試料をセットしたクライオスタットをそのまま分光光度計の試料室内に設置し、 $77 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ の温度に設定後、光照射とスペクトル測定を繰り返す方法で調べた。

光ブリーチングに対する光照射時の雰囲気中の酸素分圧依存性の実験は、図 2.11 に示す構成で行った。すなわち、酸素と窒素のガスをマスフローブレンダーで所定の酸素分圧に調整し、これを濃硫酸に通して脱水後、 0.5 l/分 の割合でサンプルチャンバー内に流した。チャンバーの窓にはパイレックスガラスを使用した。そして一定時間光照射を行った後サンプルを取り出し、分光光度計にて透過率スペクトルを測定した。光照射時の試料の温度上昇は、熱電対を基板に接触させることによりチェックした。

また、光ブリーチングと比較する目的で熱ブリーチングについても調べた。熱ブリーチングの実験では、あらかじめ 553 K 10 分の熱処理でアニールした試料を用いた。そして、光を遮断した電気炉に所定時間保持した後スペクトルを測定し各温度における熱ブリーチング速度を調べた。

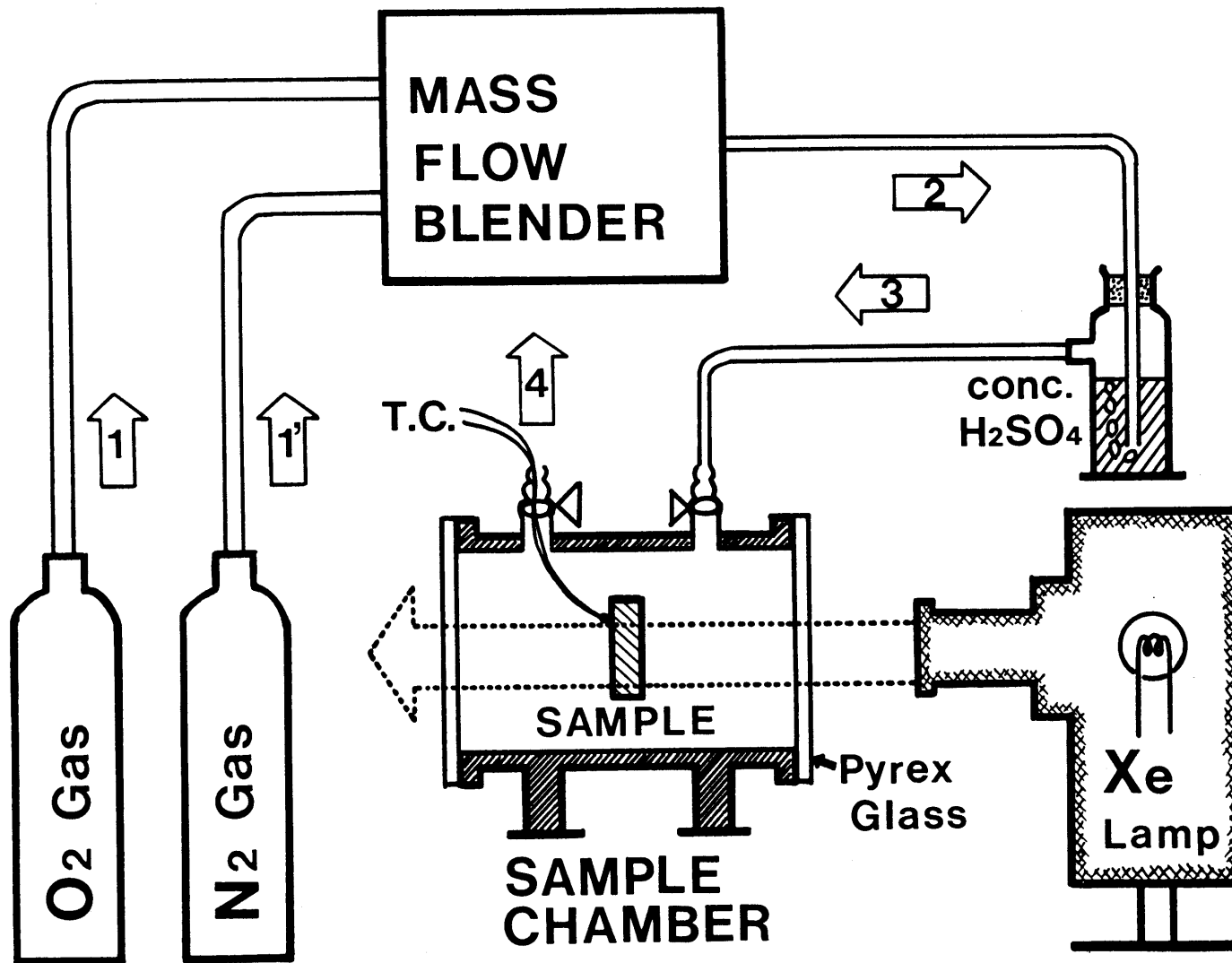


Fig 2.11 Experimental set-up for light illumination under controlled oxygen partial pressure.

3. 結果と考察

3. 1 光ブリーチングスペクトルと膜厚の関係

図 2.12 に a-P_{red} 薄膜に Xe 光を照射した場合の光透過率スペクトルを示す。光照射の時間に依存してスペクトルの吸収端は短波長側に移動し、光ブリーチングが観測された。さらに光照射を続けると最終的に a-P_{red} 膜は完全に透明になり、スペクトルは基板自身のスペクトルと同一になった。すなわち a-P_{red} 膜に光を長時間照射し続けると膜は完全に消失することが分かった。

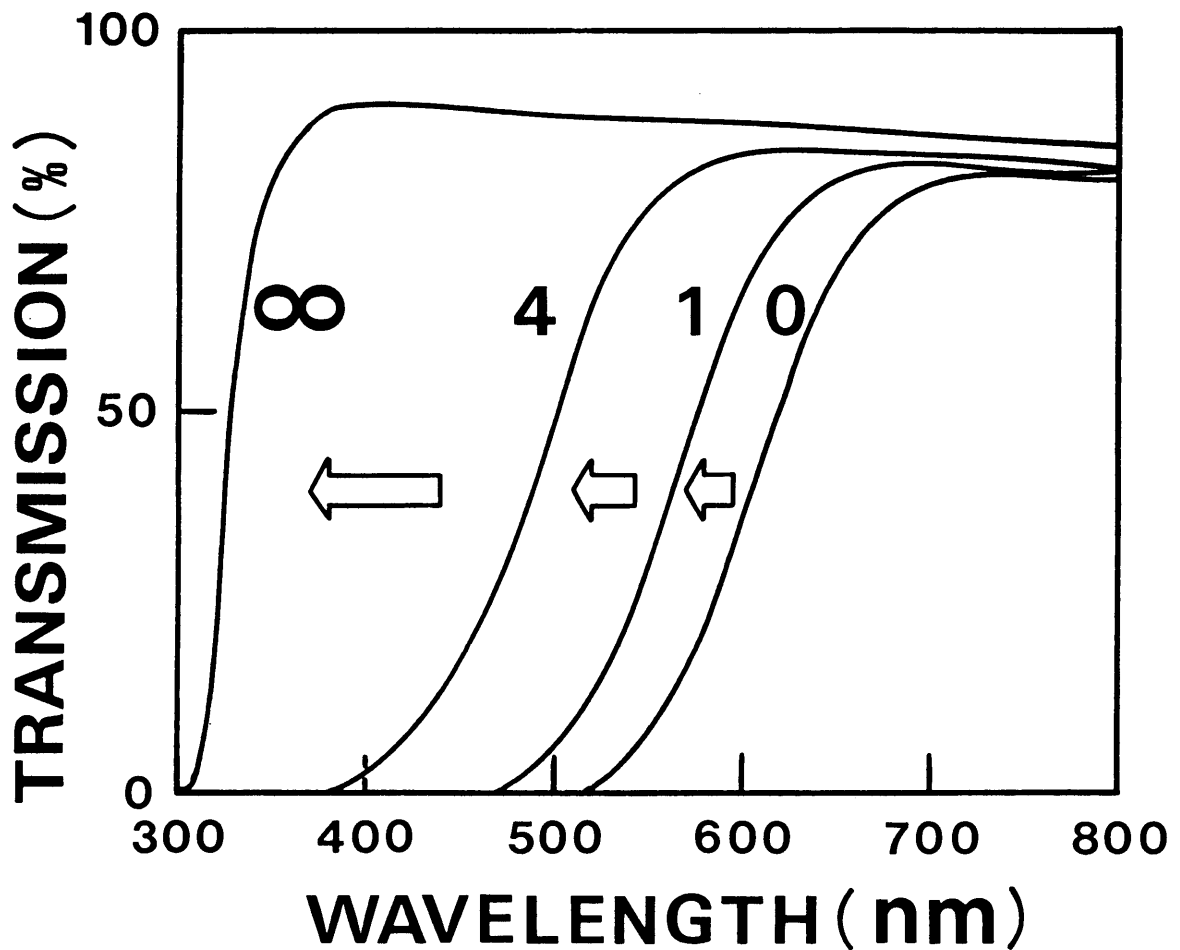


Fig 2.12 Changes in optical transmission of a-P_{red} film by Xe-light illumination. Numbers on curves indicate illumination time (hour).

そこで、この光ブリーチングを定量的に評価するために、まずスペクトルと膜厚の関係を調べた。図2.13のAにスパッタ法で作製した a- P_{red} 膜 (as-sputtered) の接針法で測定した膜厚 (d) とその試料の吸光度が1に相当する波長 ($\lambda_{abs=1}$) との関係を示した。

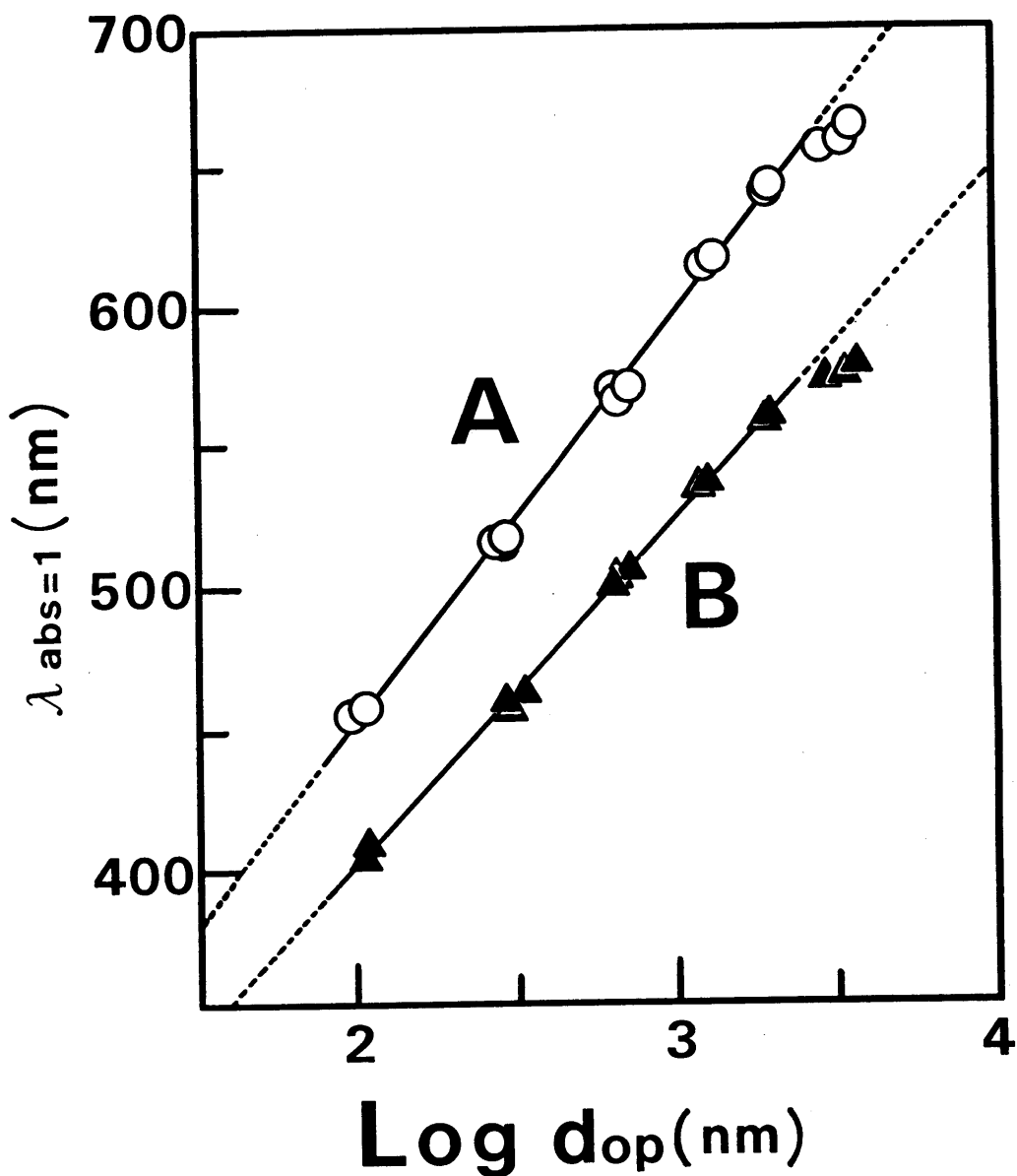


Fig 2.13 Relation between $\lambda_{abs=1}$ and film thickness (d); $\lambda_{abs=1}$ shows the wavelength corresponding to absorbance = 1, and d is the thickness of a- P_{red} sputtered film.

(A : as-sputtered film, B : annealed film)

本実験で用いた膜厚の範囲（100～2000nm）では、 $\lambda_{abs=1}$ と $\log d$ がほぼ比例関係にあることより、 $a - P_{red}$ 膜の光ブリーチングの際に起きる光学的な膜厚（以下これを d_{op} と表わす）変化は、この関係を用いて評価した。したがってこの方法で求めた膜厚 d_{op} は、 $a - P_{red}$ 自身の厚さに相当し、例えば表面あるいは内部に透明な膜が形成されたような場合でも、それら透明部分を除いた $a - P_{red}$ 層のみの厚さを測定することが可能である。

また図2.13のBは、 $a - P_{red}$ 膜をアニールした膜の場合で、Aと同じ関係が得られた。これらの実験式を下記に示す。

$$\text{as - sputtered} : \log d_{op} = 6.86 \times 10^{-3} \lambda - 1.085 \dots\dots\dots (2.3)$$

$$\text{annealed} : \log d_{op} = 8.02 \times 10^{-3} \lambda - 1.22 \dots\dots\dots (2.4)$$

ここで d_{op} は $a - P_{red}$ の膜厚（nm）を、 λ は吸光度 = 1の波長（nm）を表わす。

3. 2 光ブリーチングの温度依存性

光照射時における a - P_{red}膜の温度と膜厚変化 (Δd_{op}) , 照射時間との関係を図 2.14 に示す. 光照射の雰囲気は大気中である. 縦軸 (Δd_{op}) は式 (2.3) を用い, 未処理 (0h) の膜厚の値と所定時間光照射をした場合の膜厚の値との差をとったもので, 光学的な膜厚減少を示す. 光ブリーチングは室温以下の温度でも観測されるが, 温度の低下とともにその速度は小さくなり, 200 K 以下では実験的に無視できる程度になった. なお, この測定範囲において, 光学的には $\Delta d_{op} = 200 \sim 300 \text{ nm}$ の膜厚減少が観測されているが, 接針法で測った実際の膜厚 (d) はほとんど変化していなかった. 換言すれば, 光照射により透明化した部分の厚さが増加していった.

a - P_{red}膜は光を当てない限り室温では有為な変化は観測されず, 長期にわたって安定である. したがって, このブリーチング現象は明らかに光照射により誘起された現象であることが分かる. しかし, a - P_{red}膜の温度に依存していることから考えて, その過程に熱活性化プロセスが関与していることが推測された.

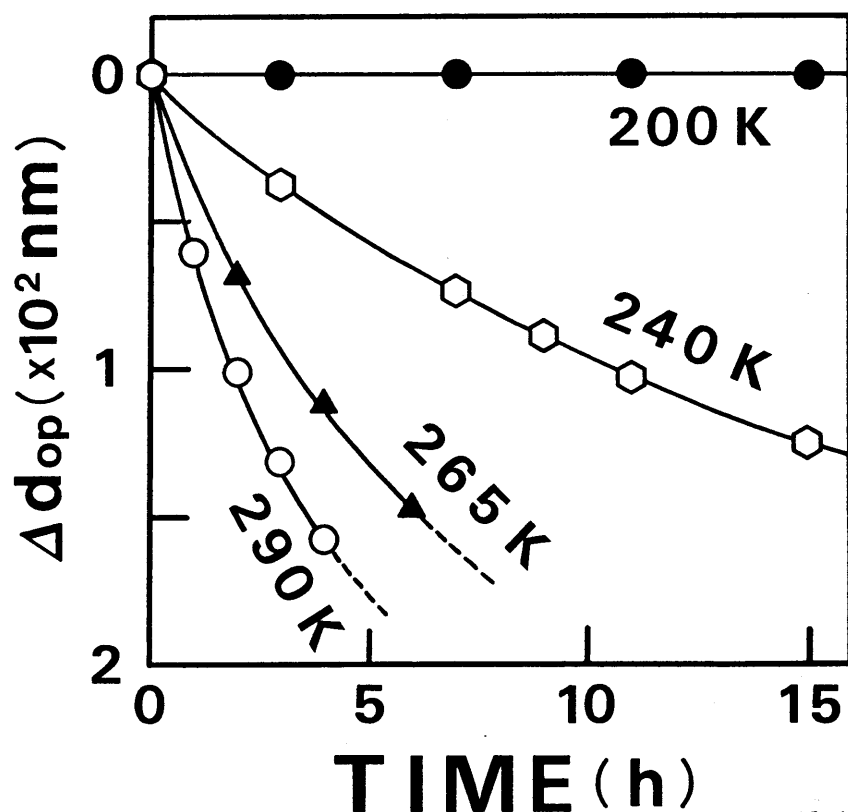


Fig 2.14 Dependence of photobleaching for a - P_{red} films on the illuminating temperature.

3. 3 熱ブリーチングとの比較

光ブリーチングと比較する目的で加熱によるブリーチング（以下熱ブリーチング）について調べた。図 2.15 は光を遮断して熱のみでブリーチングさせた場合の膜厚の減少を示した結果である。この場合は、アニール試料を用いたため、膜厚は式 (2.4) より算出した。a - P_{red} の膜厚 d は、各温度とも熱処理時間に対して直線的に減少しており、光ブリーチング（d そのものは不変で d_{op} が変化）とはその傾向が異なる。また、接針法で測定した実際の膜厚減少 (Δd) が式 (2.4) から求めた値と一致したことより、熱ブリーチングは a - P_{red} 膜の蒸発による単純な膜厚減少により起きる現象であることが分かった。

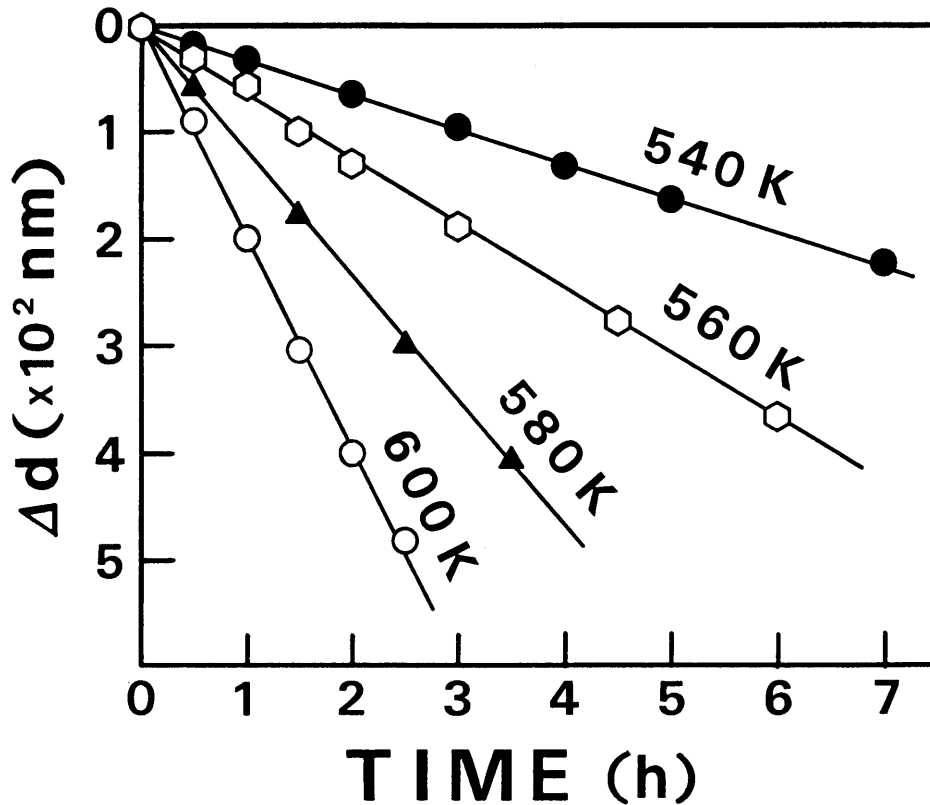


Fig 2.15 Temperature dependence of thermal bleaching for annealed a - P_{red} films.

次に、この熱ブリーチングの結果から、ここで検討している光ブリーチングにする熱の影響を見積ることとする。図2.15の各温度の直線の勾配より求めた膜の減少速度は、それぞれ98.4nm/h (600K), 57.4nm/h (580K), 30.0nm/h (560K), 15.4nm/h (540K)である。

この反応の速度定数 k (nm/h) と熱処理温度 T (K) の関係を Arrhenius プットすると図2.16になる。良い直線性を示し、傾きより求めた活性化エネルギー 0.87eV であった。

この直線を低温側に外挿し、290K付近の熱ブリーチング速度を求めると 10^{-5}m/h のオーダーに相当する。光ブリーチングの速度が同じ290K付近で 10^2m/h であることより、 $a\text{-P}_{red}$ 膜に光を照射するとブリーチング速度は $10^7\sim 10^8$ 倍も大きくなり、図2.14の結果が明らかに光により高められたことが分かる。

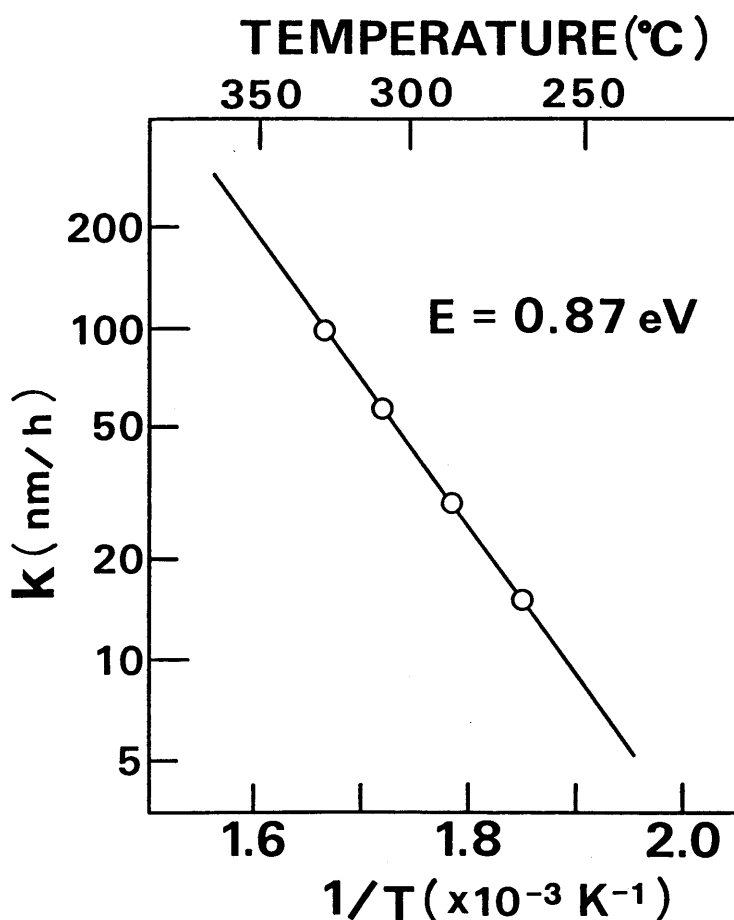


Fig 2.16 Log k vs $1/T$ plots.
(k : the rate of thermal bleaching,
 T : absolute temperature)

3. 4 光ブリーチングの酸素分圧依存性

光ブリーチングと光照射時の雰囲気中の酸素分圧との関係を図 2.17 (a) に示す。図中の記号で、それぞれの酸素分圧は、A : $P_{O_2} = 0.1$, B : $P_{O_2} = 0.2$, C : $P_{O_2} = 0.4$, D : $P_{O_2} = 1.0$, に相当する。縦軸の $\triangle d_{op}$ は式 (2.3) より求めた。また光照射時の試料温度は 316 K であった。

このように、光ブリーチングは酸素分圧に強く依存しており、その速度は酸素分圧が高い程大きくなるのが分かる。また、この光ブリーチングは酸素分圧にかかわらず共通に観測される現象である。膜厚の減少曲線は酸素分圧を変化させてもほぼ同じ傾向にあり、照射初期には急激に減少しその後緩慢化する。一定時間後の膜厚の減少速度は、酸素分圧が高いほど単調に増加することが顕著になる。

図 2.17 (b) は、(a) と同じ方法で光ブリーチングを行った試料の膜厚を、接針法で測定した場合の結果である。実際の膜厚 ($\triangle d$) の減少は、酸素分圧にかかわらず照射初期は観測されない。しかし、ある程度の時間が経過すると膜厚の減少が始まり、以降直線的に減少した。そして、酸素分圧のいかんを問わずその減少速度は (a) の後半のそれとほぼ同じであった。

以上の結果より、光ブリーチングは二つの過程に分けることができる。まず光照射初期は急激な光学的膜厚の減少が起きるにもかかわらず実際の膜厚 ($\triangle d$) 変化は起こらない。光学的膜厚 d_{op} は式 (2.3) より算出しており、その場合は、膜中に存在する a - P_{red} 層のみの厚さを測っていることになる。したがって、光照射初期では膜自身の蒸発は起こらず、a - P_{red} 膜の中に光学的に透明な層が形成され、相対的に a - P_{red} 層の厚さが減少するために光ブリーチングが起きることが分かった。

一方、光学的膜厚の減少が緩慢になるところからは、実際の膜厚の減少も始まる。そして両者とも時間に対してほぼ直線で傾きは同じであった。したがって、この範囲では蒸発が起これ、膜厚の減少がそのまま光ブリーチングとして観測されることになる。この直線部分の傾きより求めた光ブリーチング (光蒸発) 速度と光照射雰囲気中の酸素分圧との関係を図 2.18 に示す。光ブリーチングの後期は酸素分圧に強く依存しており、その速度は $P_{O_2}^{1/2}$ に対して直線関係にあった。

このように a - P_{red} 膜の光ブリーチングは、光学的に透明な層を形成するある種の光反応と光蒸発とが起きる現象であり、ともに酸素分圧に強く依存することが分かった。

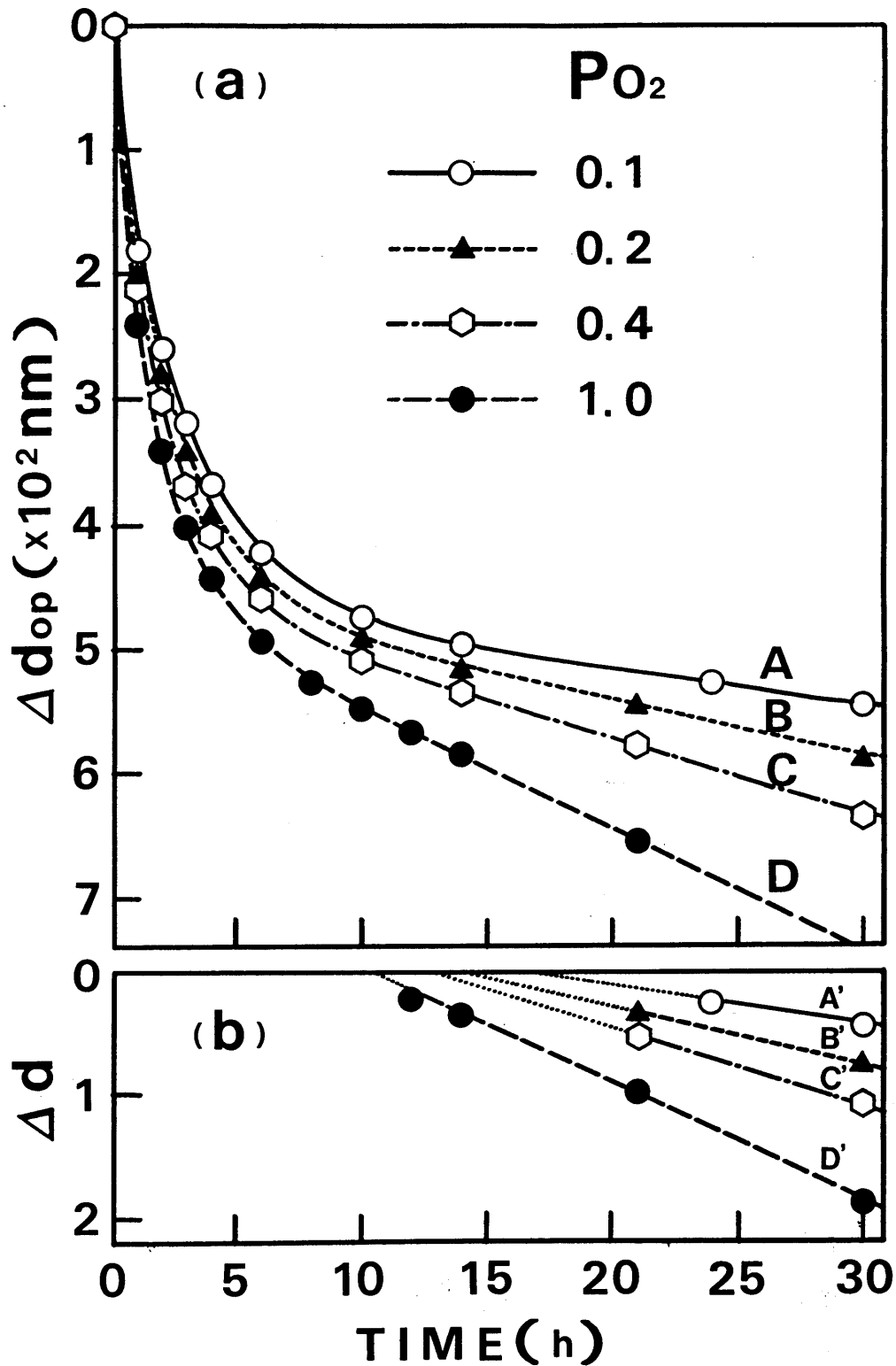


Fig 2.17 Dependence of photobleaching for a- P_{red} films on oxygen partial pressure in the atmosphere.
 (a) : plotted against optical film thickness (d_{op})
 (b) : plotted against physical film thickness (d)

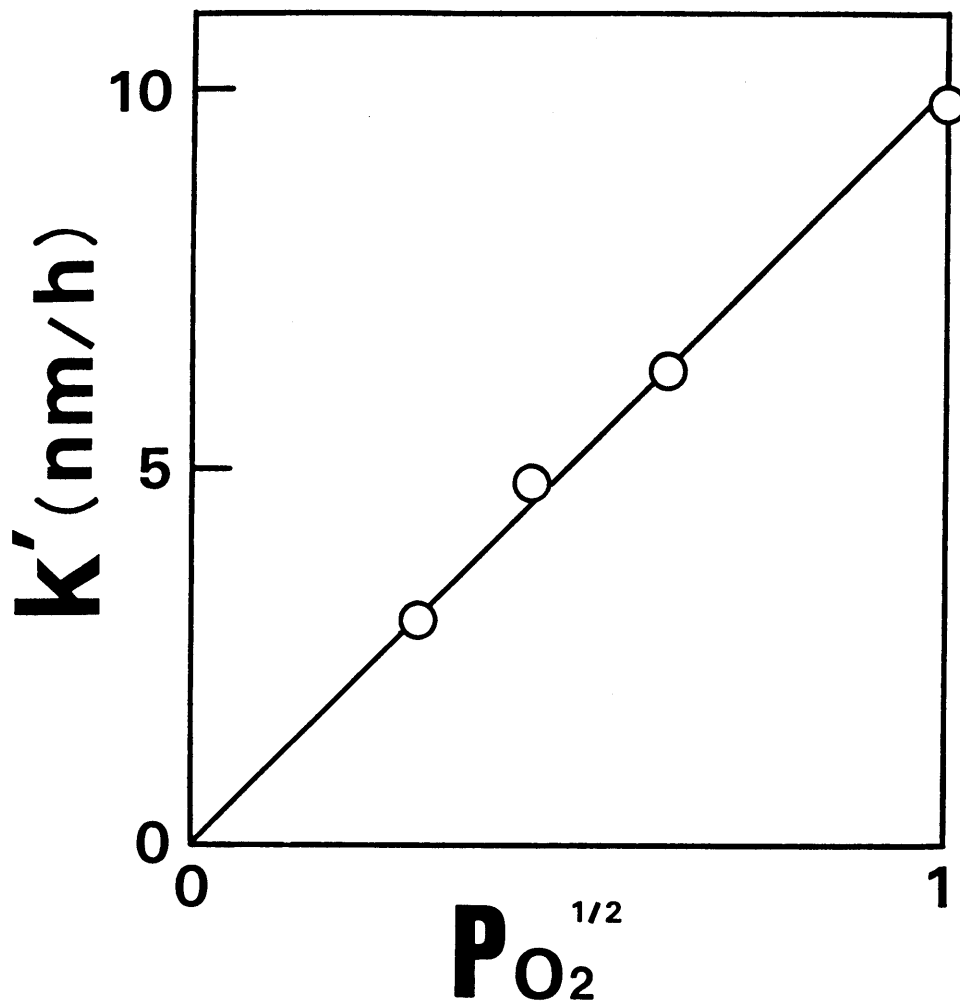


Fig 2.18 Relation between the rate of photobleaching (k') and the oxygen partial pressure ($P_{O_2}^{1/2}$).

4. まとめ

アモルファス赤リンが示す光誘起変化の一つとして、光ブリーチングについて検討を行った。光ブリーチングは、非化学量論組成のアモルファスカルコゲナイドでしばしば観測されているが、単元素材料ではまだ報告されていない。そこで、アモルファス赤リンの光ブリーチング現象について詳しく調べた。

本節で得られた結果を要約すると、以下の通りとなる。

- 1) a- P_{red} 薄膜にバンドギャップ相当の光を照射するとブリーチングが生じ、最終的には膜そのものが完全に消失することを見出した。
- 2) 光ブリーチングの速度は、光照射時の試料温度の低下とともに小さくなり、200K付近では実験的に観測出来なくなる程度まで小さくなる。したがって、この光ブリーチングは温度依存性すなわち熱活性化を必要とする反応である。
- 3) 光ブリーチングは熱のみでブリーチングさせた場合と比べ、その速度は $10^7 \sim 10^8$ 倍大きくなった。
- 4) 光ブリーチングの速度は、雰囲気中の酸素分圧とともに増大した。
- 5) 観測された光ブリーチングは、二つの異なる現象からなる。光照射の初期過程では光学的に透明な層の形成が反応を支配し、実際の膜厚の変化はない。しかし、一定時間光照射後は光学的膜厚 (d_{op}) と実際の膜厚 (d) の減少が等しくなり、光蒸発によるブリーチングが起きる。

文 献

- 1) A.E.Owen, A.P.First and P.J.S.Ewen, Phil.Mag.B, 52, [3], 347 (1985)
- 2) R.T.Phillips, J.Non-Cryst., Solids, 70, 359 (1985)
- 3) K.Tanaka, Appl.Phys.Lett., 26 [5], 243 (1985)
- 4) T.Igo and Y.Toyoshima, J. Non-Cryst., Solids, 11, 304 (1973)
- 5) K.Tanaka and M.Kikuchi, Solid State Commun., 11, 1311 (1972)
- 6) L.Tichy, H.Ticha, M.Vlcek and J.Klikorka, Mater.Sci.Lett., 5, 1125 (1986)
- 7) C.A.Spence and S.R.Elliott, Phys.Rev.B, 39, 5452 (1989)

第3節 - II 光ブリーチング機構

1. 緒言

前節では、アモルファス赤リン ($a\text{-P}_{red}$) 薄膜が示す光ブリーチング現象について述べた。

一方、アモルファスカルコゲナイドの光ブリーチングは、 $\text{As}_{2+x}\text{S}_{3-x}$ ¹⁾ や $\text{Ge}_{1+x}\text{S}_{2-x}$ ²⁾ ($x > 0$) など化学量論組成より As や Ge などの非カルコゲン系元素リッチ組成でしばしば観測される。例えば、 $\text{As}_{57}\text{S}_{43}$ ではその中に存在する As が形成する As-As のホモボンドがバンドギャップ光により解離し、雰囲気中の酸素と結合して As-O 結合を生成することが光ブリーチングの原因と報告されている³⁾。しかし、この場合の光ブリーチングは化学量論比 As_2S_3 より過剰な量の As が酸化されるだけである。そして、その機構は光酸化 (photo-oxidation) であった⁴⁾。

ここでは、光照射後の $a\text{-P}_{red}$ 膜の状態の変化を ESCA を用いて検討し、その結果と前節で述べた現象論から、アモルファス赤リンの光ブリーチング機構について考察する。

2. 光照射後の膜の状態の ESCA によるキャラクタリゼーション*

図 2.19 は、光照射を 1 時間行った $a\text{-P}_{red}$ 膜の XPS スペクトルである。(a) は表面付近 (約 5nm)、(b) は深さ方向に約 400nm エッチングした後の結果である。O-1s のピーク強度は深さ方向へ進むにしたがって減少するが、逆に P-2s と P-2p の強度は増大する。そして 400nm 以上エッチングした表面のスペクトルには P-2s と P-2p のピークのみしか観測されなくなる。また、未照射 (as-sputtered) の膜は表面付近 (約 5nm)、内部とも (b) の場合と同じで P-2s と P-2p のピークのみ観測された。

* 実験については補述を参照

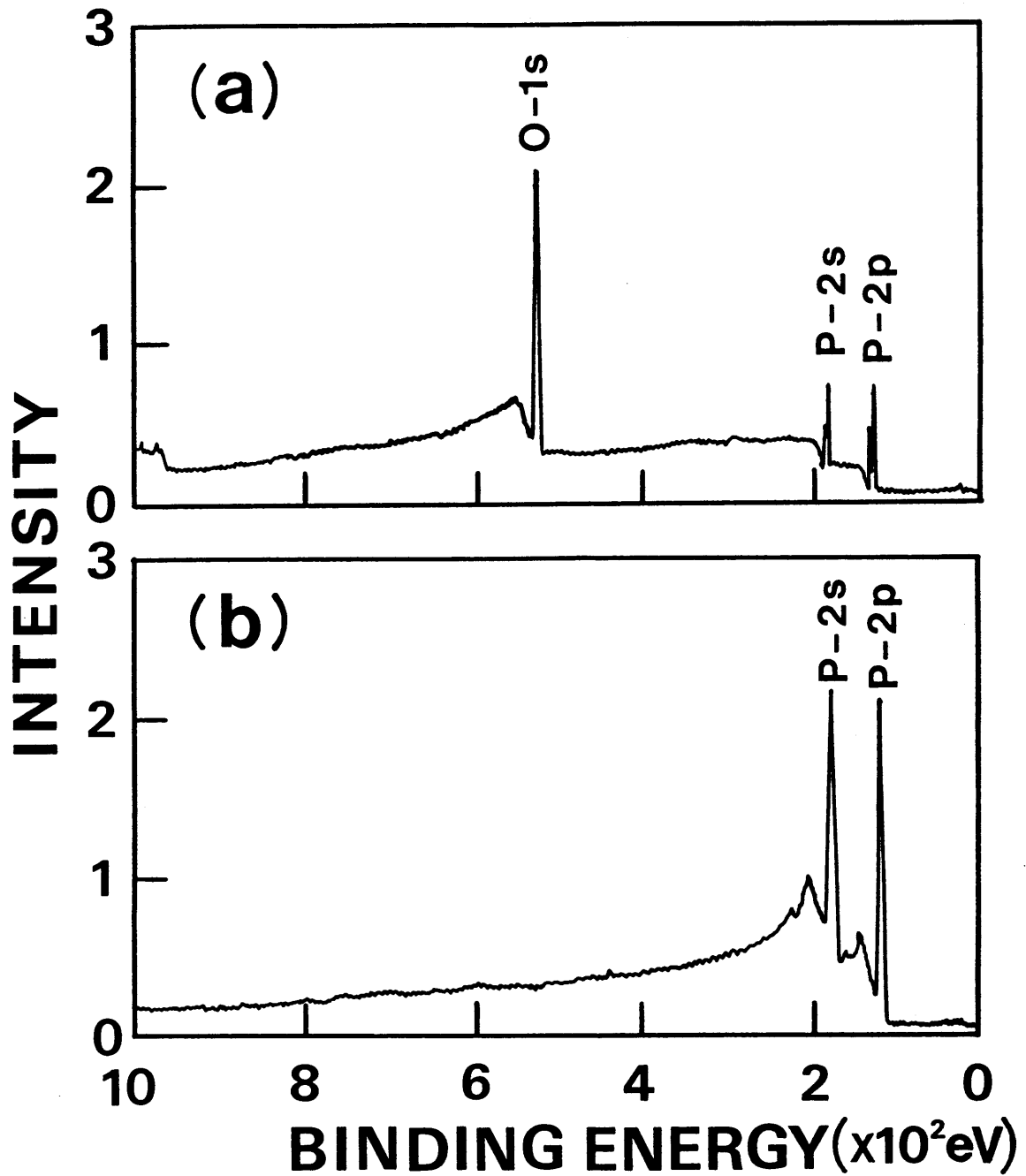


Fig 2.19 XPS spectra for a-P_{red} film illuminated for 1 hour.
 (a) as-illuminated surface
 (b) surface after etching of 3600 sec.

そこで、 $a-P_{red}$ 膜内の酸素のプロフィールを調べた。図 2.20 に $a-P_{red}$ 膜と、それを酸素の雰囲気中で 1, 4, 8, 16 の各時間光照射を行った場合のプロフィールの変化を示す。縦軸は O-1s と P-2p のピークから見積った酸素とリンの原子比である。横軸は膜の深さ方向に相当する。

未照射 (0 h) の試料では、酸素はごく表層しか存在しない。しかしながら、僅か 1 時間の光照射で酸素が約 400nm まで入っていくことが分かった。さらに光照射を続けると 4 時間で約 800nm, 8 時間で約 1200nm まで入った。しかし 16 時間では 8 時間の場合のプロフィールとほぼ同じであった。また表層の O/P 比は 2.3 前後で、各時間とも変化がなかった。

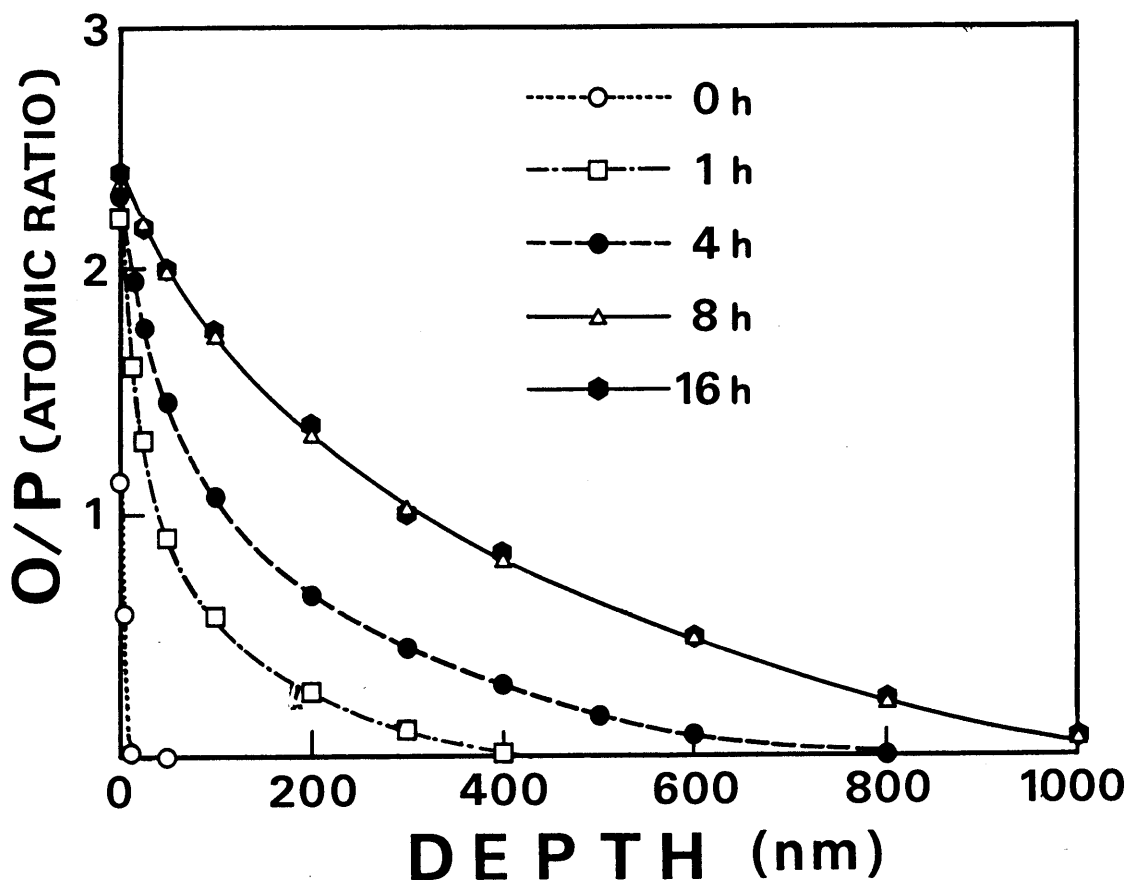


Fig 2.20 Changes in depth profiles of oxygen for $a-P_{red}$ film by illumination. The numbers of curves indicate illumination time in hour.

次に P-2p のスペクトルの形状に注目する。光ブリーチングさせた試料の P-2p の変化を図 2.21 の A~D に示す。試料の表面付近では (約 5nm) 125eV 付近 (ピーク①とする) と 130eV 付近 (ピーク②とする) に 2 つの P-2p ピークが見られる (A)。そして内部にいくに従って (B → C) ピーク①の相対比が増大し、最終的にはピーク①のみになる (D)。

E はリン酸塩ガラス (45 MgO 55 P₂O₅) のスペクトルで、E と A~D のスペクトルとの比較から、ピーク①は a-P_{red} 中のリンの、ピーク②は P-O 結合を形成しているリンのピークに、それぞれ対応するものと考えられる。

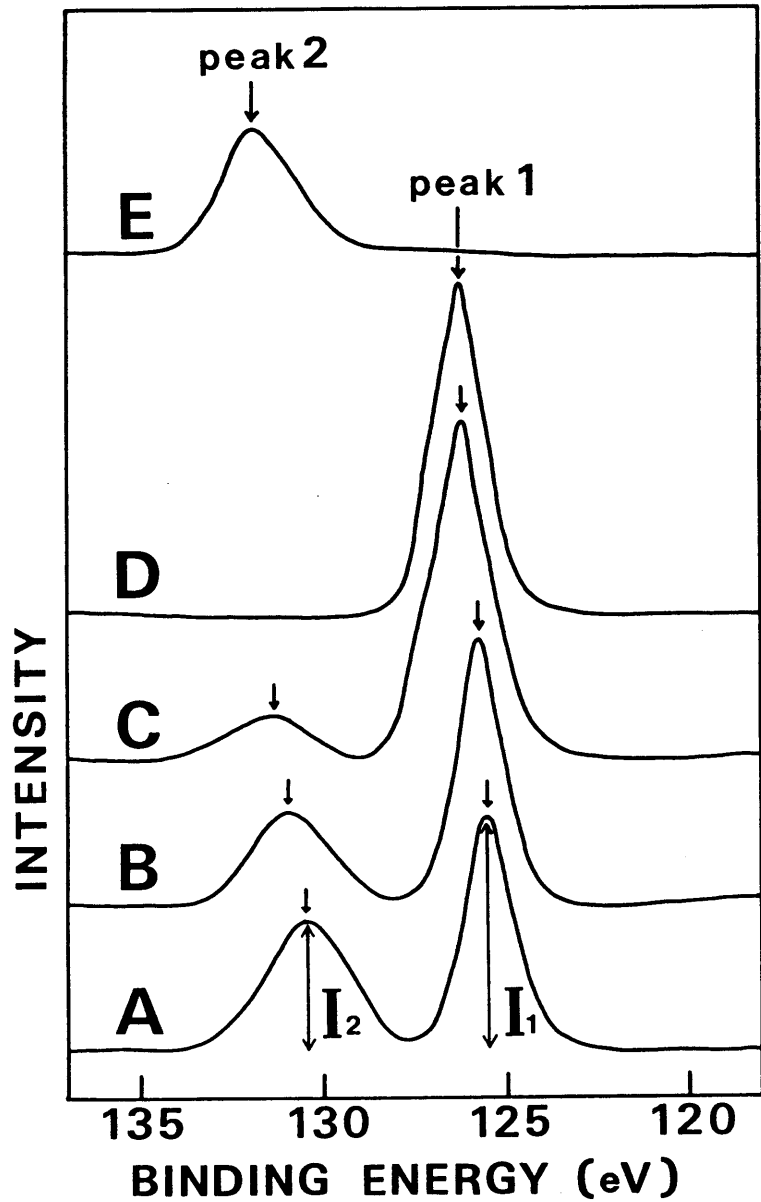


Fig 2.21 XPS P-2p spectra for photobleached a-P_{red} film (A~D) and phosphate glass (E).

この帰属は、図 2.22 のようにピーク①とピーク②の強度比 (I_2/I_1) と O/P 比のプロフィールが良く一致することからも裏づけられる。このように光照射により雰囲気中から a-P_{red} 膜中へ拡散した酸素がリンと結合し、P-O 結合を形成したことが分かる。

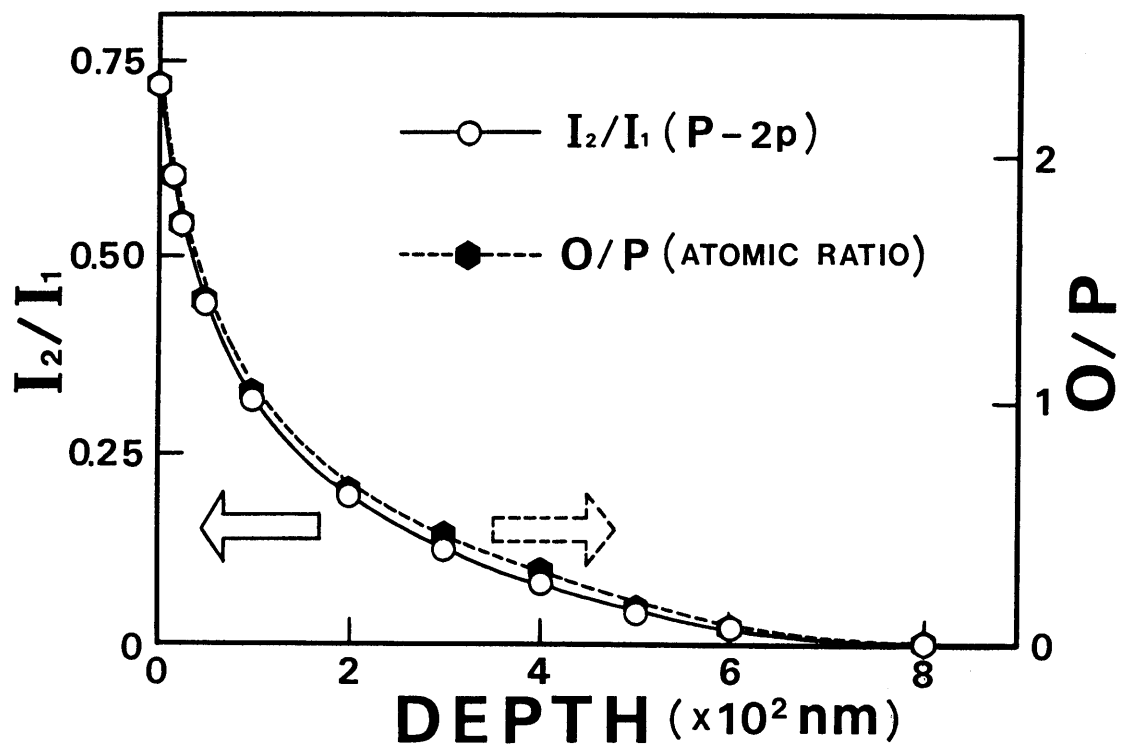


Fig 2.22 Depth profiles for the intensity ratio (I_2/I_1) of two P-2p peaks and for the O/P atomic ratio in a-P_{red} films illuminated.

3. 光ブリーチング機構

図 2.23 に a- P_{red} の模式的なバンド構造を示す。価電子帯の最上部を占める軌道は、カルコゲン元素では非結合軌道にあるローンペアであるが、ニクタイト元素であるリンでは P-P 結合を形成する p 軌道の σ 結合である⁵⁾。バンドギャップは P-P の結合性 σ 結合と反結合性 σ 結合 (σ^*) レベルに相当する。この a- P_{red} にバンドギャップ光を照射すると P-P 結合を形成している σ 軌道から σ^* レベルへ電子励起が起こり、 σ^* レベルから P-P 結合の解離が生ずると考えられる。

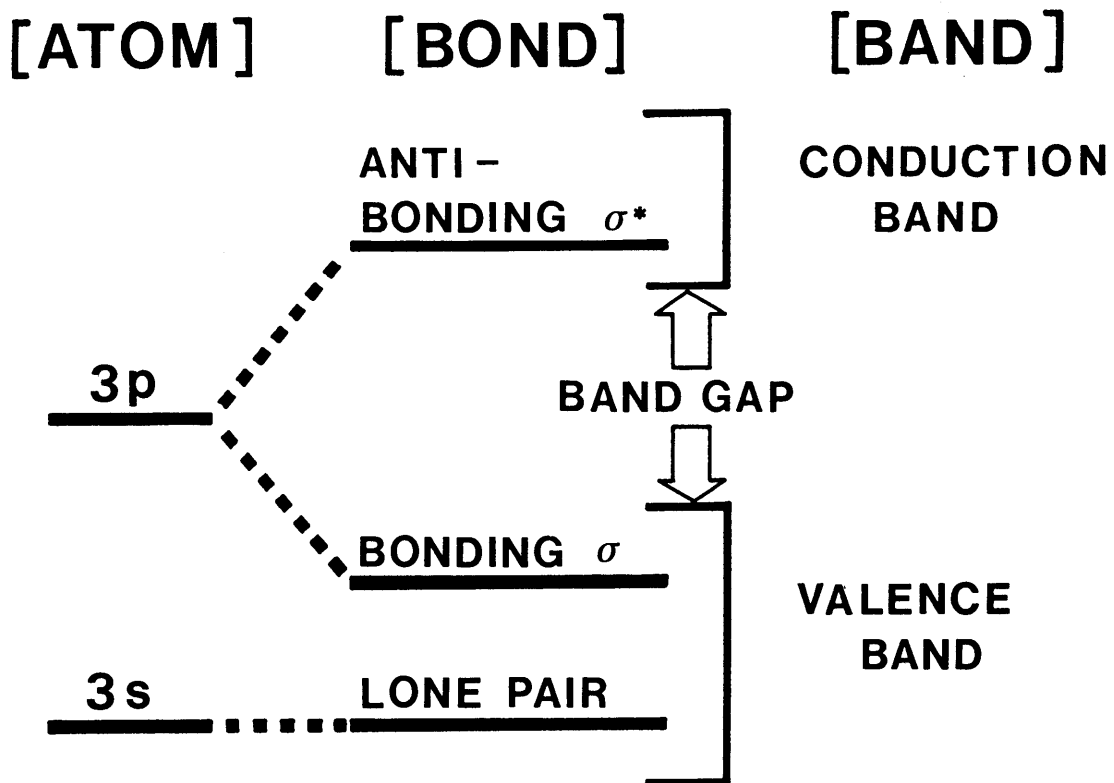


Fig 2.23 Schematic representation of valence and conduction band states for a- P_{red} .

したがって、 $a-P_{red}$ 膜の光ブリーチングはこの解離状態のリンと雰囲気中から膜中へ拡散した酸素が反応しP-O結合を形成するために引き起こされるのであろう。(図2.24)

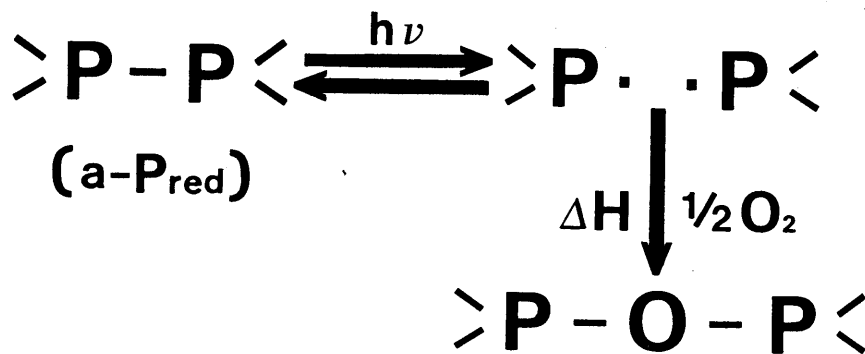


Fig 2.24 A tentative model for photobleaching in $a-P_{red}$ film. Band gap illumination excites the σ -bonding electrons forming P-P bonds to the anti-bonding levels. A part of the excited P-P bonds dissociates and subsequently the resulting active phosphorus combines with oxygen diffused from atmosphere to form P-O bonds.

次に a-P_{red}膜の光ブリーチングの速度について検討する。図 2.25 に a-P_{red}膜の光ブリーチングの照射時間依存性のパターンを示す。前節で述べたように、反応初期（領域 A）では、実際の膜厚減少 (Δd) が起きていないにもかかわらず、急激な光ブリーチングが観測される。この領域は E S C A で酸素の拡散プロファイルが照射時間とともに膜の深さ方向へ形成される範囲と一致する。一方、領域 B では、光学的膜厚 (Δd_{op}) の減少と実際の膜厚の減少が等しく、表層からの酸素のプロファイルは照射時間に関係なく一定である。

なお、光学的膜厚は膜の厚さ方向に測定しているため、膜中に存在する P-P 層（着色層）を積分したかたちで測定していることになる。また、残りの P-O 層（透明層）は、実際には表面から内部へ濃度勾配を有しているが、これも膜の深さ方向にみれば表面からある距離までの平面層とみなせる。したがって、領域 A では、P-P 層が平面的な P-O 層に置き換わり、その境界が光照射時間につれて内部に進むと考えることができる。

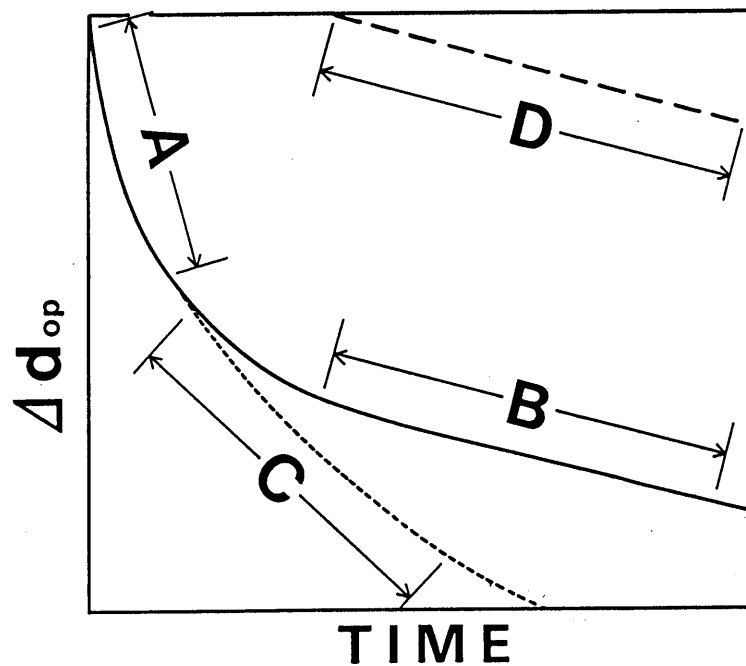


Fig 2.25 Schematic representation of photobleaching behavior as a function of illumination time. Both A and B show the changes in optical film thickness and D shows the changes in physical film thickness. C indicates a hypothetical curve extended from A.

図 2.26 は光学的膜厚の減少 (Δd_{op}) を光照射時間 t の平方根に対してプロットした場合である。図 2.25 の領域 A に相当する範囲では、 Δd_{op} と t との間に

$$\Delta d_{op} \propto t^{1/2}$$

の関係が成立した。この領域では、光学的膜厚の減少、すなわち P-P 層の減少は、P-O 層の増加に等しい。したがって、領域 A の光ブリーチングは、酸素の拡散支配であることが分かった。

しかしながら、領域 B では、A の範囲で成立した $\Delta d_{op} \propto t^{1/2}$ の直線から逸脱する。この領域では表層からの蒸発が始まることより（破線 D は実際の膜厚減少を示す）、表層に何等かの蒸発しやすい化合物が形成されたとみることができる。一方、光ブリーチングが、もし表層の蒸発なしに領域 A の延長で、酸素の拡散のみで支配されるならば、光ブリーチングは領域 C へ進むはずである。しかしながら、実際には、領域 C よりも光ブリーチング速度の遅い領域 B へ進む。これは、表層に形成された化合物層が酸素の拡散を阻害していることによる。そして、こ

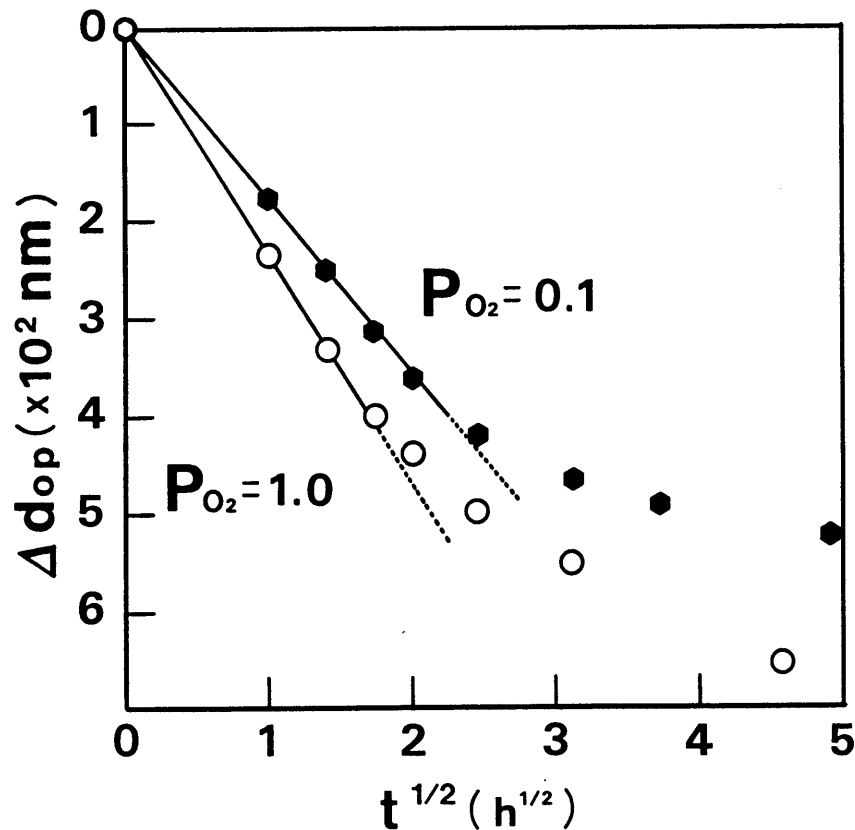


Fig 2.26 Δd_{op} vs $t^{1/2}$ plots. Δd_{op} shows the decrease of the optical film thickness.
(P_{O_2} : Oxygen partial pressure)

では、蒸発による膜厚の減少速度と、 $a - P_{red}$ 膜内部に於ける酸素の拡散による新たなP-O層の形成速度が釣り合う。そのため、領域Bでは、膜の蒸発による実際の膜厚減少が、光ブリーチングとして観測されるのであろう。

また、 $d_{op} \propto t^{1/2}$ の直線から逸脱する時間（図2.26）と、実際の膜厚減少が始ると推定される時間（図2.25・D）との間に時間の遅れが存在するのは、表層化合物が蒸発しやすい構造に変化するための時間と考えられる。

領域Bで蒸発した化合物としては、以上の考えから、構造的に密で、しかも蒸しやすい物質と考えられる。ESCAから、表層付近では、O/P比はほぼ2ということより、形成された化合物は、 P_4O_6 、 P_4O_8 、 P_4O_{10} などが考えられる⁶⁾。の中で、最初に形成されるのは P_4O_6 である。そして、この P_4O_6 の密度(ρ)約 2.4 g/cm^3 ($a - P_{red}$ は $\rho = 2.1$)で他の化合物とあまり差はないが、図2.7に示すようにかご型分子からなる結晶のため単独分子として切断されやすく、融点も 297 K と最も低く、最も低分子量である。したがって、これが形成さ熱によって蒸発すると想像される。

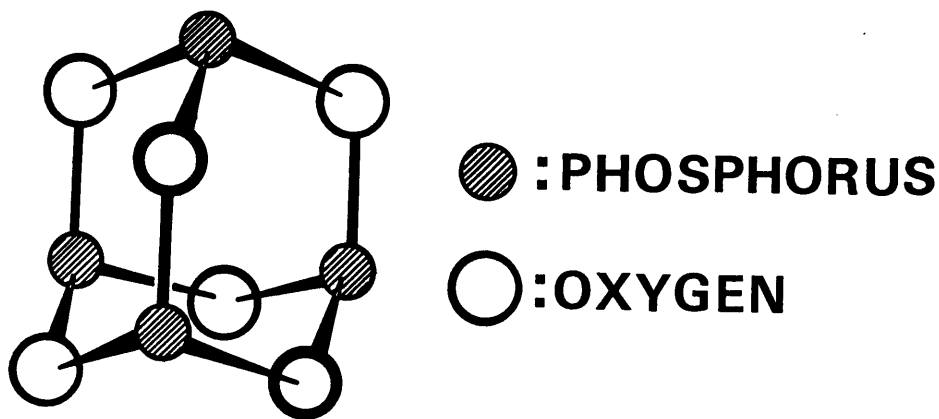


Fig 2.27 A structure of P_2O_5

以上のことから、 $a-P_{red}$ 膜の光ブリーチングを模式的に示すと図2.28のようになる。

$a-P_{red}$ 膜 (t_0) に光を照射すると、雰囲気中の酸素との反応により、まず表層から透明なP-O層の形成が始まる。この過程は酸素の拡散によって支配される。この段階ではP-O層(透明層)の形成によるP-P層(着色層)の減少が光ブリーチングとして観測され、膜自体の蒸発は起きない($t_1 \rightarrow t_3$)。その後、表層に分子性の酸素(雰囲気中)との反応層が形成されると、その構造が $a-P_{red}$ に比べ密なため、領域Aより酸素の拡散が遅くなるのであろう。一方、ある誘導期間を経たのち、表層に形成されている化合物が蒸発し始める。そして、化合物の蒸発と、酸素の拡散による新たなP-O層の形成が釣り合ったかたちとなり、見かけ上P-O層が一定になる。したがってこの段階では、一定厚のP-O層を挟んだかたちで、表層からの化合物の蒸発と内部のP-P層の減少が等しくなるため、実際の膜厚減少が光ブリーチングとして観測される($t_4 \rightarrow t_6$)。以上が $a-P_{red}$ の光ブリーチングの機構と考えられる。

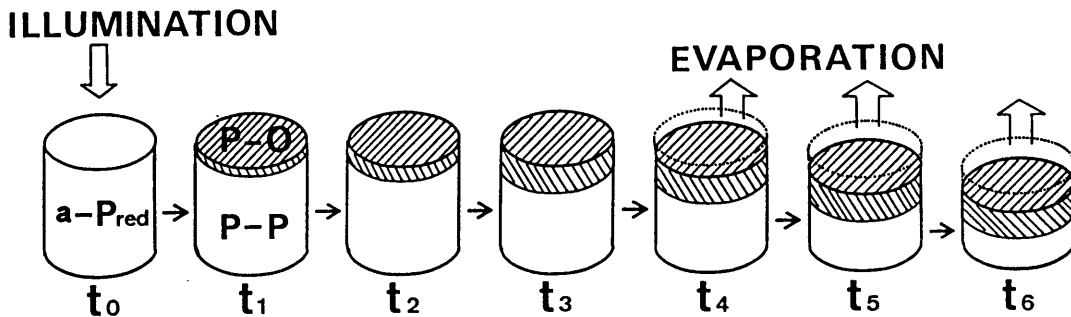


Fig 2.28 A hypothetical model for photobleaching in $a-P_{red}$ film.

このモデルによれば、バンドギャップ光の照射により σ 結合を解離し、酸素と反応することによってブリーチングが生じる。よってカルコゲン元素のようにバンドギャップが結合に直接関与しないローンペアレベルによって支配される系では上述タイプの光ブリーチングは観測されないことになり、これまでの知見と一致している。

4. まとめ

アモルファス赤リンのアモルファス半導体としての特性を研究するなかで、これまでに光ダークニング現象と光ブリーチング現象を述べてきた。本節では、ESCAの結果をもとにしてアモルファス赤リンの示した光ブリーチングの機構を検討した。

以下に本節で得られた結果を要約する。

- 1) a- P_{red} 膜の光ブリーチングは、バンドギャップ光の照射によりP-Pの σ 結合が解離し、雰囲気中の酸素と結合してP-O結合を生成することにより生ずると考えられる。そしてその機構は次の二段階からなっていた。
- 2) 初期の光ブリーチングは、表層のP-P層（着色層）が酸化されてP-O層（透明層）を形成することによって起きる。光学的膜厚の減少 Δd_{op} と光照射時間 t とのあいだには、 $\Delta d_{op} \propto t^{1/2}$ の関係があり、この段階の光ブリーチングは酸素の拡散律速であった。
- 3) 後期の光ブリーチングは、表層に形成された分子性のリンの低級酸化物が蒸発することによって起きた。この段階では光学的膜厚の減少（ Δd_{op} ）と実際の膜厚減少（ Δd ）は等しかった。

5. Appendix : 赤リン薄膜の ESCA 測定

装置は, Surface Science Instruments社のSSX-100(XPSタイプ)を用いた. 酸素とリンの深さ方向のプロフィールは, O-1sとP-2pのピークを選び, 所定時間Arイオンによる膜のエッチングとピークのカウント数測定を繰り返す方法で調べた. O/P原子比は, 測定したカウント数にそれぞれのピークに固有の係数をかけ, 原子濃度を算出した.

エッチングされた深さは, 次のようにして求めた. まず接針法であらかじめ膜厚を測定した試料を表面から基板が現れるまでエッチングする. 測定した膜厚をエッチング時間で割り, エッチング速度(nm/sec)を求める. そして実際の測定におけるエッチング時間より, 表面からの距離を計算した. 酸素の $a-P_{red}$ 膜中への拡散距離は, O/P=0になったところとした.

また, 本実験では試料が絶縁体であるので, X線照射によるチャージアップを防ぐために電子シャワー(2eV)を用いた. しかしながら, 表面でのチャージアップを完全に防止できたかどうかは分らなかった. よって, 本実験で得られたスペクトルのエネルギー軸の絶対値の詳細については議論しなかった.

文 献

- 1) K.Tanaka and M.Kikuchi, Solid State Commun., 11, 1311 (1972)
- 2) L.Tichy, H.Ticha, M.Vlcek and J.Kklikorka, J.Mater.Sci.Lett., 5, 1125 (1986)
- 3) K.Tanaka and M.Kikuchi, Proc.5th Int.Conf.on Amorphous and Liquid Semiconductors (Garmisch - Partenkirchen, 1973) p.439
- 4) A.E.Owen, A.P.First and P.J.S.Ewen, Phil.Mag.B, 52, [3], 347 (1985)
- 5) G.E.Jellison, Jr., G.L.Petersen and P.C.Taylor, Phys.Rev.Lett., 42, 1413 (1979)
- 6) D.E.C.Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Chap.4, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - London - New York, (1974)

第4節 光ドーピングとそれによる電気特性への影響

1. 緒言

アモルファスカルコゲナイドとAg,あるいはCuのような金属薄膜との二重層に光を照射すると,カルコゲナイドの中へ金属が異常拡散する現象がある.この現象は光ドーピングと呼ばれ,カルコゲナイドの特性に大幅な変化を引き起こすので,工業的立場から極めて重要である.

これが観測される通常の場合は,アモルファスカルコゲナイド薄膜の上に金属薄膜を蒸着したものである.カルコゲナイド側あるいは金属側のどちらでもよいが,そのカルコゲナイドのバンドギャップ相当の光を照射すると,アモルファス膜の中へ金属が素早く溶解する.この現象は,アニールしていない蒸着膜(as-)からよくアニールしたMelt-quenchのガラスまで,ほとんどのアモルファスカルコゲナイドで起きるように思われる¹⁾.AgやCuは,その金属として最もよく用いられているが,InやTlのような金属もまた光ドーピングが起きる可能性がある.

金属膜は,必ずしも金属元素を真空蒸着する必要はなく,それを含む化合物を他の方法で膜として析出させてもよい.例えばAgの場合なら,ハロゲン化銀,窒化銀,銀-セレン,カリウム-銀-セレンが使用できる.時には単に,銀化合物の溶液へカルコゲナイドを浸漬しコーティング膜を作るだけで十分の場合もある.また,光ドーピングはAg₂Sのようなバルク(基板)にカルコゲナイドを蒸着した場合でも起きる²⁾.

光ドーピングの重要な特徴は,垂直に光を照射するなら,ほとんどの場合金属は横方向への動きが無視できるほど垂直に移動するということである.また,銀ドーピングの場合,銀の濃度プロファイルは段階的と一般に報告されているが,そのメカニズムはまだ完全に解明されていない³⁾⁴⁾.しかし,光ドーピングは光透過率のみならず屈折率や電気伝導度⁵⁾,また化学的耐久性など,様々な変化をもたらすため,光メモリー⁶⁾や集積回路のマイクロリソグラフィ⁷⁾,印刷などへの応用研究が盛んである.

本節では,アモルファス赤リン(a-Pr₆)薄膜の光ドーピングについて検討し,この現象がa-Pr₆膜の電気的特性にどのような影響を与えるかについて述

べる。また、熱でドーピングした場合と比較することにより、光ドーピングの機構に若干のアプローチを試みた。

2. 実 験

a-P_{red}膜は、これまでと同じ高周波スパッタリング法で作製した。膜厚は、1000~8000nmの範囲に入るものを用いた。このa-P_{red}膜の上に貴金属(Ag, Cu, Au)の膜を真空蒸着で50~100nm蒸着した。図2.29にこうした作製した光ドーピング測定用の試料構成を示す。光照射は基板側から行った。また、光ドーピングさせた試料については、SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) で膜中の金属の分布状態を調べた。

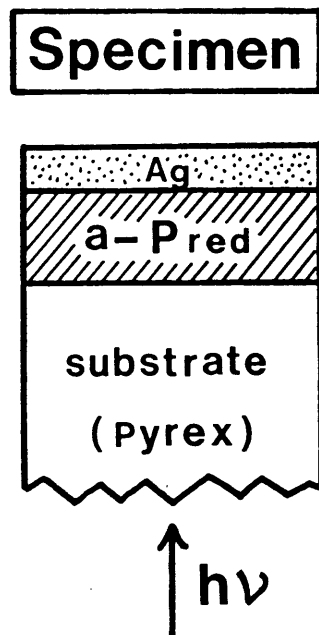


Fig 2.29 Constitution of a sample for observation of photodoping. Ag film is evaporated on the a-P_{red} film.

a-P_{red}膜とそれにAgを光ドーピングさせた膜の電気伝導度の測定は、それぞれ図2.30 AとBに示したような構成の二端子法で行った。すなわち、電極としてAuを蒸着し、伝導度測定用の箱型電気炉に保持し、室温から180℃の範囲で抵抗値と温度の関係を調べた。各温度での抵抗率(ρ)または直流伝導度(σ)は、式(2.5)より求めた。また、抵抗値の低い試料は交流法による測定からコール・コールプロットにより交流伝導度を求めた。

$$\rho = R d t / L \dots\dots\dots (2.5)$$

$$(\sigma = 1 / \rho)$$

R : 最小二乗法により求めた試料の抵抗値 (Ω)

d : 電極の幅 (cm)

t : 膜厚 (cm)

L : 電極間距離 (cm)

そして、求めた伝導度の Arrhenius プロットから活性化エネルギーを算出した。

Ag を光と熱でドーピングした試料については、SEM-EDX 分析を行いドーピングされた Ag の状態を調べた。

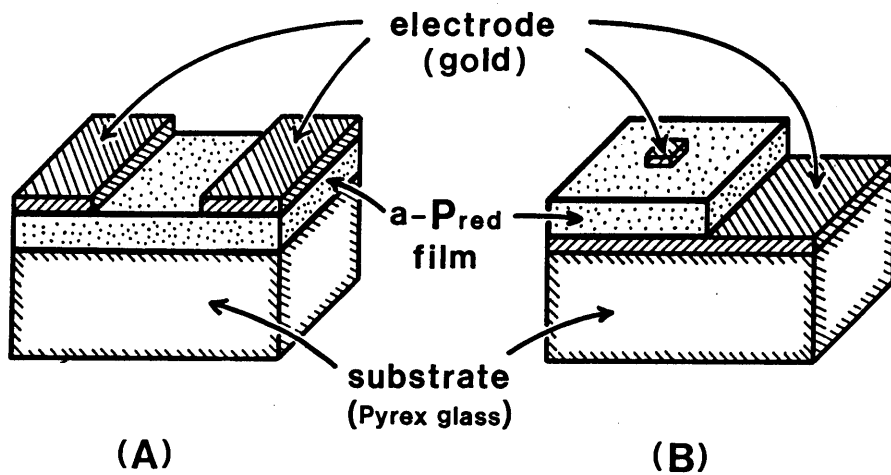


Fig 2.30 Constitutions of samples for electrical measurements.
(Two-terminal method)

3. 結果と考察

3. 1 アモルファス赤リンの光ドーピング現象

図2.31は、未処理 (as-sputtered) の a- P_{red} 膜 (1300nm) 上に Ag の薄膜 (70nm) を真空蒸着で形成し、その二重層に光照射をした場合の透過率曲線の経時変化を示したものである。蒸着した Ag の薄膜により低下していた透過率 (図中の 0) が光照射をするにつれてその時間とともに上昇 (回復) してくる。これは Ag 薄膜の厚さが減少したためで、光照射により a- P_{red} 膜中へ Ag が拡散したことを意味する。この場合、熱による拡散および光照射による銀の蒸発は無視できることを確認している。光ドーピング、すなわち透過率曲線の上昇は最終的には飽和し、最初の a- P_{red} 膜の透過率曲線 (Ag-free) より若干低い値になる。

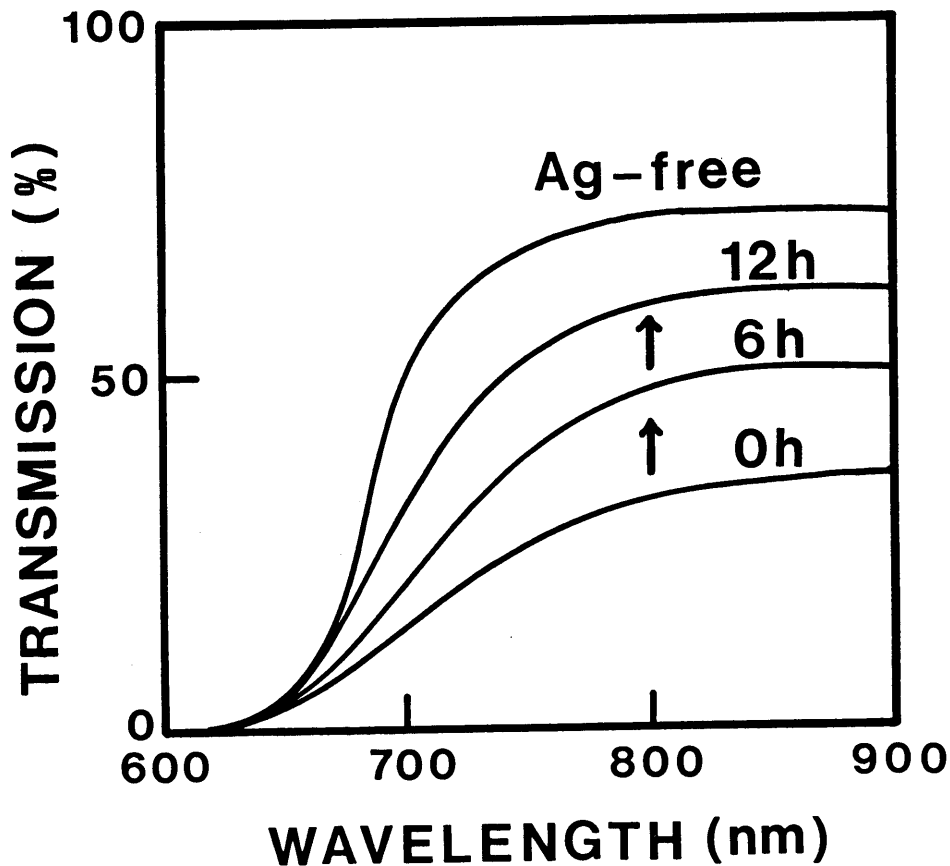


Fig 2.31 Changes in optical transmission curves of Ag-evaporated a- P_{red} film by illumination. Numbers on curves represent illumination time.

図 2.32 は、透過率曲線の上昇が止まった試料，すなわち光ドーピングが飽和した試料について，Ag の厚さ方向の分布を SIMS により調べた結果である。a-P_{red} 膜全般に渡って Ag とリンの強度比は一定である。但し，Ag とリンとでは SIMS の感度が大幅に異なるため，強度比の数値に定量的な意味はない。しかし，強度比が一定なことより，Ag の a-P_{red} 膜中の縦方向のプロフィールは濃度勾配がなく，ほぼ均一に分布していることが分かった。

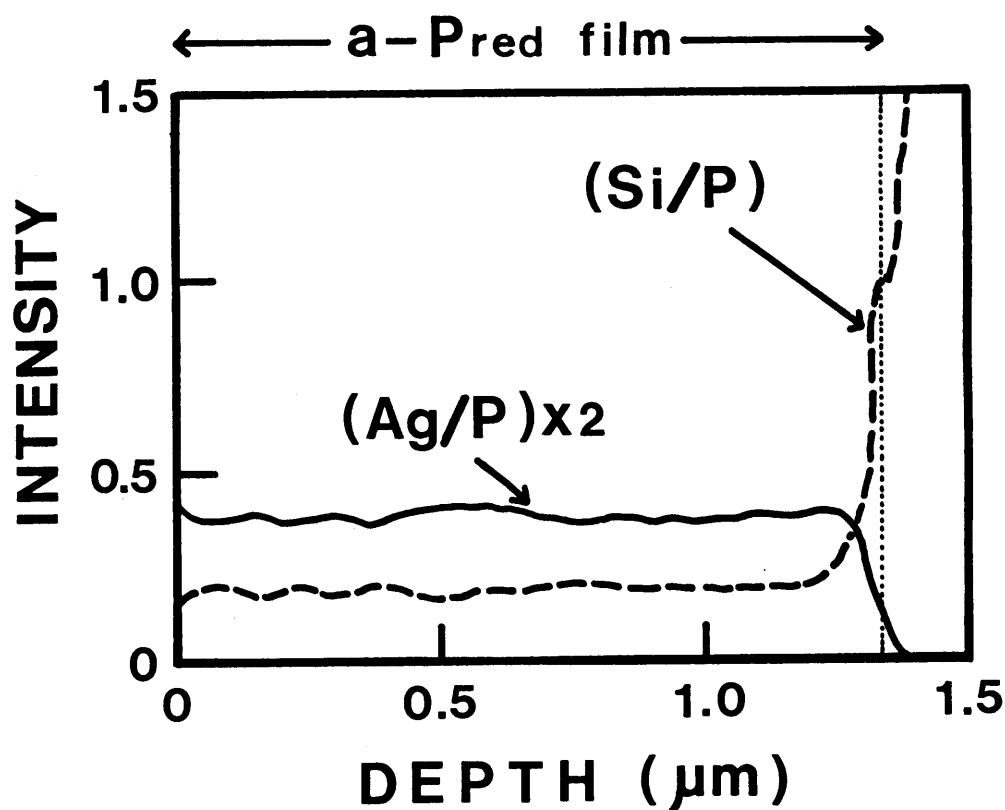


Fig 2.32 The depth profile of silver in the photodoped a-P_{red} film by SIMS measurement.

図 2.33 は、 $a-P_{red}$ 膜 (1300nm) に Cu の薄膜 (70nm) を蒸着し、Ag の場合と同じ方法で光ドーピングさせた試料の SIMS の結果である。光ドーピングの速度は Ag の場合より若干遅いものの、光ドーピングの飽和した $a-P_{red}$ 膜中の Cu は濃度勾配がなく、ほぼ均一に分布していることが分かった。しかしながら、Au の場合は光ドーピングは観測されなかった。

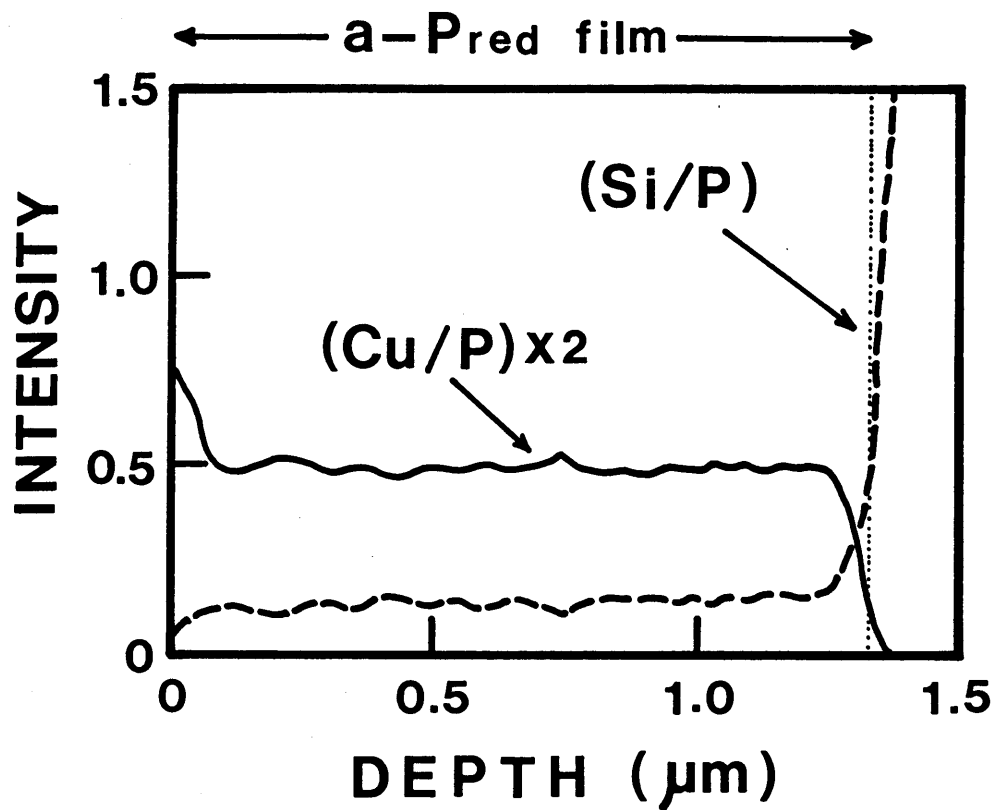


Fig 2.33 The depth profile of copper in the photodoped $a-P_{red}$ film by SIMS measurement.

3. 2 Agドーピングによる電気特性への影響

図2.34は、 $a-P_{r_{e,d}}$ 膜とそれにAgを光と熱(473K・25分、以下熱ドーピング)でドーピングした試料の電気伝導度の測定結果をArrheniusプロットしたものである。未処理の膜(as-sputtered)の室温における伝導度は $1 \times 10^{-14} \text{Scm}^{-1}$ で、活性化エネルギーは0.85eVであった。結晶質半導体の場合、伝導度の活性化エネルギーは光学的バンドギャップの $1/2$ である。しかしアモルファス半導体ではバンドのすそが広がっているため結晶のように厳密に半分の値にはならない。したがって、ここで求めた活性化エネルギーの値は、第2節で求めた $a-P_{r_{e,d}}$ 膜の光学的バンドギャップのだいたい半分に相当し、妥当な値と考えられる。また、Agを熱でドーピングした場合は伝導度、活性化エネルギーとも $a-P_{r_{e,d}}$ 膜のそれとほぼ同じ値であり、Agをドーピングした効果は現れなかった。

一方、Agを光でドーピングした場合、室温付近の伝導度は $1 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$ で $a-P_{r_{e,d}}$ 膜あるいはAg熱ドーピングの場合と比べて約9桁も高くなった。また、活性化エネルギーの値も0.35eVで約4割になった。

As_2S_3 に銀を光ドーピングした場合、308Kで $\sigma = 6 \times 10^{-5}$ になり超イオン伝導体(superionic conductor)より若干低い程度のデータが報告されているが⁷⁾、この場合は $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2.6}$ 組成まで銀をドーピングしておりかなりの銀が入っている。本実験の銀の量は組成にすれば P_9Ag でモル比でリンの約一割しかドーピングされていないにもかかわらず、同じオーダーの値が得られたことは応用上の立場からも興味深い。

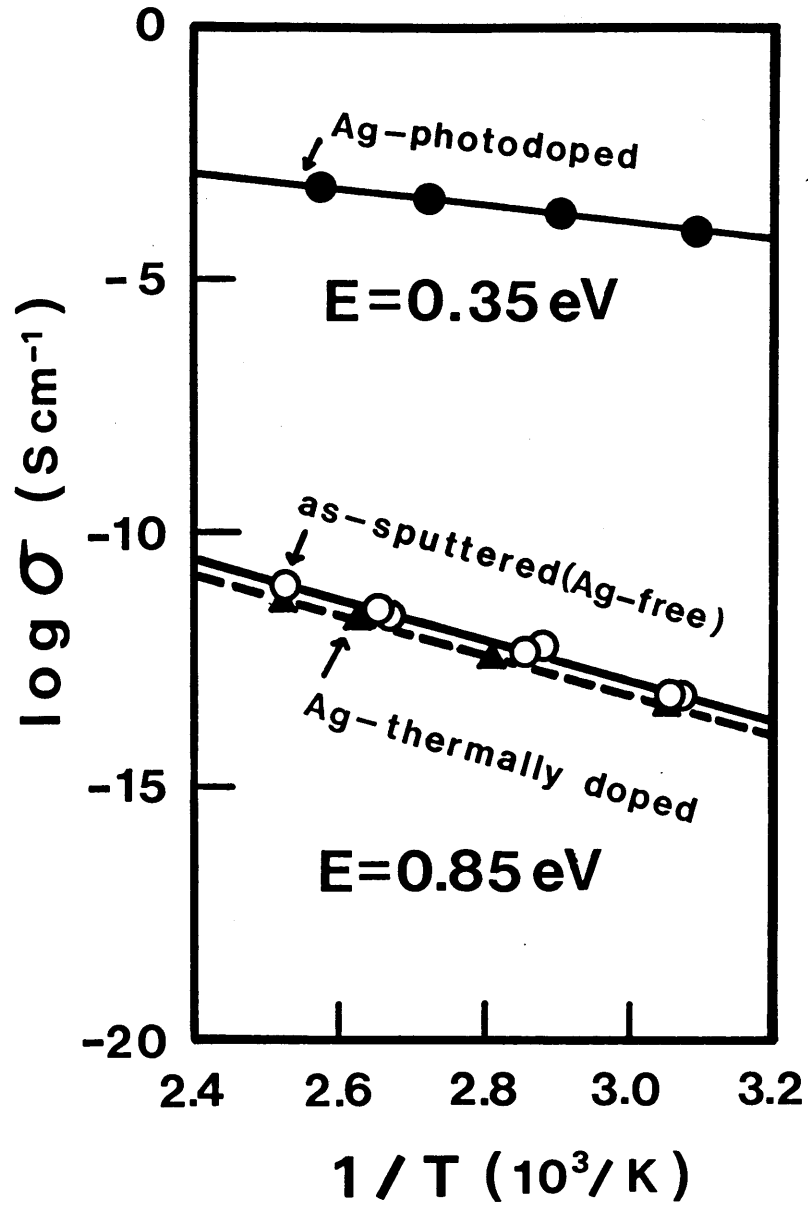


Fig 2.34 Arrhenius plots for electrical conductivities of as-sputtered, Ag-photodoped and Ag-thermally doped a- P_{red} films.

次に、Agを熱と光でドーブした試料について、SEM-EDX分析を行った。図2.35は、Agを熱でドーブした試料のSEM写真と写真上の横線に沿ってEDXでAg濃度のライン分析を行った結果である。SEMで観察された雪の結晶のような模様がAgのコロイドであることが分かった。しかしながら、Agを光でドーブした試料のSEMにはAgのコロイドは観察されなかった。

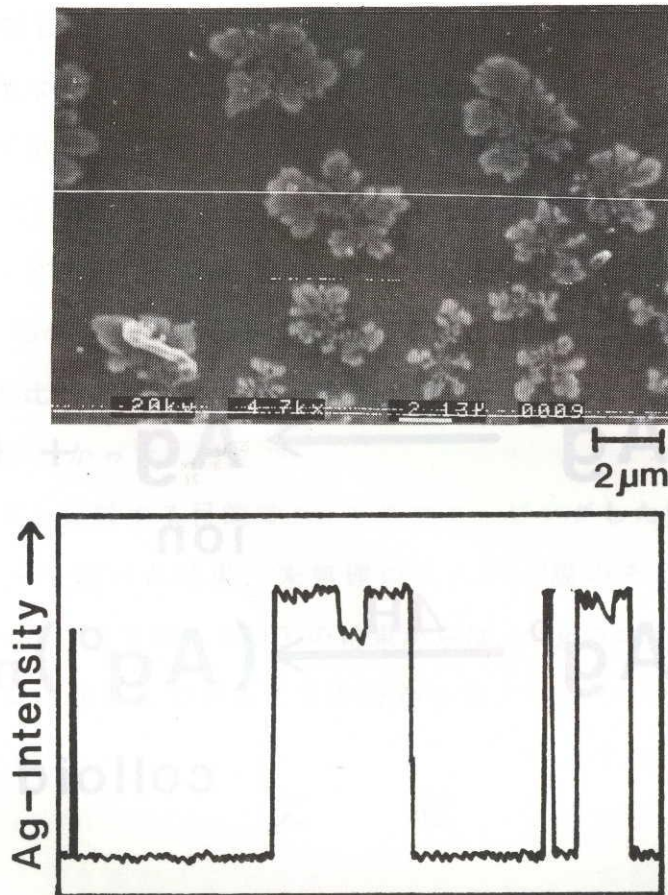


Fig 2.35 SEM-EDX line analysis result for Ag-thermally doped a- P_{red} film.

以上、電気伝導度とSEM-EDXの結果から、a-Prco膜中のAgの状態を推測すると次のようになる。すなわち、熱ドーピングの場合は伝導度に変化がなかったことより、Ag⁰という電気伝導度に寄与しない状態で拡散し、同時に電氣的に中性なため、表面エネルギーが小さくなるようにAg⁰が会合してコロイドを形成したものである。一方、光ドーピングの場合は伝導度の結果より、Ag⁺というイオンの状態で存在しているため、コロイドが観察されなかったものと思われる。

すなわち、光ドーピングの場合の拡散種はAg⁺、熱ドーピングの場合の拡散種はAg⁰と考えられる。(図2.36)

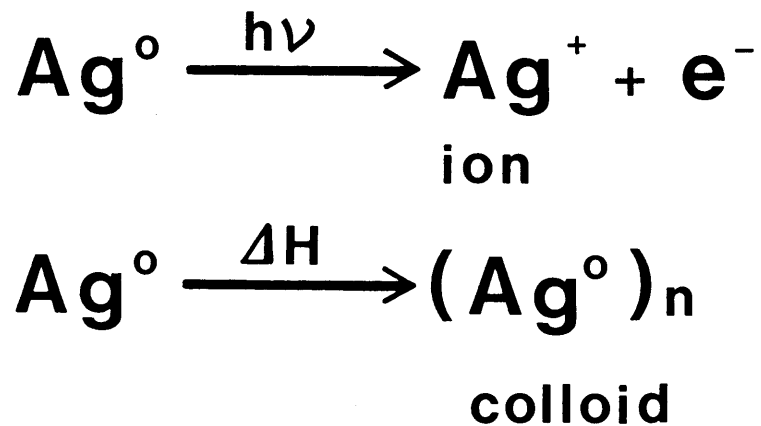


Fig 2.36 Mechanisms of silver doping.

4. まとめ

a - P_{red}膜の上に金属の薄膜を蒸着し、その二重層に光を照射すると金属が a - P_{red}膜へ拡散する、いわゆる光ドーピングについて調べた。また、Agの光ドーピングにより引き起こされる電気的特性についても調べた。

以下に本節で得られた結果を要約する。

- 1) a - P_{red}膜の上にAg,Cu,Auの薄膜を真空蒸着法で蒸着し、それぞれの二重層に光を照射した。その結果、AgとCuの場合は光ドーピング現象が観測された。しかし、Auでは観測されなかった。
- 2) 光ドーピングが飽和した試料のSIMSの結果から、a - P_{red}膜中のAgとCuの分布状態には濃度勾配はなく、ほぼ均一に分布していることが分かった。
- 3) Agを光ドーピングした膜の電気伝導度(室温)と活性化エネルギーは、それぞれ $1 \times 10^{-5} \text{Scm}^{-1}$, 0.35eVで、未処理のa - P_{red}膜の値 ($1 \times 10^{-14} \text{Scm}^{-1}$, 0.85eV) と比べて大幅に変化することが分かり、Ag⁺イオンの状態で存在していることが分かった。
- 4) 光ドーピングと比較する目的でAgを熱でドーピングした場合の伝導度と活性化エネルギーを調べた結果、未処理のa - P_{red}膜のそれらとほぼ同じ値で変化はなかった。SEM-EDXの結果からは、Agのコロイドが観察されAg⁰の状態では膜中に存在していることが分かった。

文 献

- 1) A.E.Owen,A.P.First and P.J.S.Ewen,Phil.Mag.B,52,[3],347 - 62 (1985)
- 2) P.J.S.Ewen et al. , Phil,Mag.B,48,L15 (1983)
- 3) E.Inoue,H.Kokado and I.Shimizu,Jpn.J.Appl.Phys.,43,101 (1974)
- 4) Y.Yamamoto and T.Itoh,J.Appl.Phys. ,47,3603 (1976)
- 5) P.Extance,S.R.Elliott and E.A.Davis,Phys.Rev.B,32,8148 (1985)
- 6) J.Feinleib,et.,Appl.Phys.Lett.,18,254 (1971)
- 7) A.Yoshikawa,et al,Appl.Phys.Lett.,31,292 (1977)
- 8) I.Plochanski et al.J.Non - Cryst.Solids,93,303 (1987)

第5節 まとめ

アモルファス赤リン ($a-P_{red}$) の薄膜にバンドギャップ相当の光を照射したときに観測される光誘起現象について研究し、V族元素として初めて光ダークニング現象、光ブリーチング現象、光ドーピング現象を示すことを見出した。

以下に本章で得られた結果をまとめた。

アモルファス赤リン薄膜は、高周波スパッタリング法で作製した。未処理の $a-P_{red}$ 膜にバンドギャップ相当の光を照射すると、時間とともに膜の色が薄くなり最終的には透明になる現象が観測された。この光ブリーチング現象は、P-P結合（赤く着色）がP-O結合（透明）に変化するために生じるいわゆる光酸化とそれに続く蒸発からなっていた。その機構は次の通りであった。まず価電子帯の最上部を占めるP-Pの σ 結合がバンドギャップ光の照射によって励起される。そして、生成したリンのラジカルと雰囲気中の酸素が結合し、P-O結合を形成するのがこの光ブリーチング現象の主因であった。一方、アモルファスカルコゲナイドの光ブリーチング現象は、カルコゲンや As_2S_3 のような化学量論比を持つ合金では起きず、非カルコゲン元素リッチ側の組成を持つ合金でしか観測されていない。これは、バンドギャップを決める価電子帯の最上部が前者が孤立電子対であるのに対して、後者では化学量論組成より過剰な非カルコゲン元素のホモボンドによって占められているからである。したがって、本章で得られた $a-P_{red}$ 膜の光ブリーチングの機構は、これまでの考え方からも支持されている。

では、 $a-P_{red}$ 膜を雰囲気中の酸素から遮断したらどうなるのであろう？この手段として $a-P_{red}$ 膜を SiO_2 膜で保護する方法を用いた。 SiO_2 膜は、 $a-P_{red}$ 膜を作製後、真空を破ることなく連続してスパッタすることによって得た。こうして得た膜に光を照射しても何も変化が起こらなかった。この膜を473 K以上の温度に保持しアニールすると、バンドギャップが高エネルギー側にシフトし、構造の緩和（アニール）が起きることが分かった。このアニールした膜に光を照射すると、バンドギャップが低エネルギー側へシフトし、V族元素としては初めて光ダークニング現象を観測した。光ダークニングの大きさは、これまでに報告

されているアモルファスカルコゲナイドのそれと同程度であった。光ダークニングの起きた膜を473 K以上の温度に保持しアニールすると、バンドギャップの値は最初のアニールした状態にもどり、これらは可逆的变化であることが分かった。

a-P_{re}膜の光ダークニングの機構は、これまでアモルファスカルコゲナイドで受け入れられている孤立電子対の励起をとまなう考え方では説明できない。また、光ダークニングの速度もアモルファスカルコゲナイドと比べかなり遅い。そこで、P-Pのσ結合の光解離と再配列を経由する新しいモデルを提唱した。

最後にa-P_{re}膜の光ドーピング現象について調べた。この光ドーピングは、レーザー加熱によるアモルファスカルコゲナイドの光結晶化と並んで、応用面では最も可能性が高い現象と考えられる。そこで、まず光ドーピング現象がどのような金属で起きるのかを調べ、次に光ドーピングにより引き起こされる特性面の変化の中から、電気的特性について調べた。

a-P_{re}膜の光ドーピング現象は、AgとCuで観測されたがAuでは起きなかった。SIMSの結果からは、Ag,Cuともa-P_{re}膜中に均一に分散し、濃度勾配を持たないことが分かった。この光ドーピングで最大10atom%のAgを含有する膜が得られた。また、Agを光でドーピングすると膜の伝導度は未処理のa-P_{re}膜と比べ8~9桁も大きくなり、活性化エネルギーも約4割まで減少し、ドーピングされたAgが伝導のキャリアになっていることが推測された。この特性変化は、単に熱でAgをドーピングした場合には起きず、光ドーピングに特有の誘起現象であることが分かった。

以上、アモルファス赤リンがアモルファスカルコゲナイドと同じ光誘起現象を示したことを述べてきた。一方、現象が誘起される時間は、アモルファスカルコゲナイドと比べてかなり長かった。これは、アモルファス赤リンの構造が三次元的で硬いためと、バンドギャップを支配する結合が異なることからくる機構の違いのためと思われる。このように、その機構は異なるにしても、同様な光誘起現象が観測されたことは事実である。その意味から、アモルファス赤リンが新しいアモルファス半導体の素材になり得る可能性と期待とを強く示唆する結果が得られたと言えるであろう。

第3章 アモルファス赤リンのリン酸塩 ガラス中における生成と光及び 熱誘起現象

第1節 はじめに

光により着色するガラスは、光照射を止めても退色しない Photosensitive Glass¹⁾ と、光照射により着色するが照射を止めると退色し元の状態に戻る Photochromic Glass^{2) 3)} が知られている。これらのガラスの代表的な着色機構の例を表 3.1 に示した。

Table 3.1 Coloring procedures of photosensitive glass and photochromic glass

Photosensitive Glass	Photochromic Glass
GLASS+Au ⁺ +Ce ³⁺	GLASS+Ag ⁺ +Cl ⁻ +Cu ⁺
① Ce ³⁺ → Ce ⁴⁺ + e ⁻	① Cu ⁺ ⇌ Cu ²⁺ + e ⁻
② Au ⁺ + e ⁻ → Au ⁰	② Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag ⁰

これまでの感光性ガラスの着色機構は例に示したような酸化還元反応を利用したものがほとんどであった。本章では、これらの感光性ガラスとは全く機構の異なる光着色性と熱着色性を有するガラスについて研究した結果を述べる。

リン酸塩ガラスは着色の原因となる遷移金属イオン、貴金属イオンやハロゲンなどを含まなければ、一般に無色透明である。そして、熱を加えたり光を照射しても着色することはない。しかし、還元雰囲気中で熔融して得たガラスは熱処理をすると赤く着色することがある⁴⁾。これは、ガラスマトリックス中に赤リンのコロイドが生成したためである。着色させたガラスを600℃以上の温度に保持してから急冷するとガラスは再びほぼ無色透明になる。こうして得られたガラスは室温で光を照射すると赤く着色し⁵⁾、照射を止めても退色しない。また、光を照射しなくても200℃以上の温度に保持すれば赤く着色し、室温まで冷却しても退色

しない。着色したガラスは、一旦約600℃以上に加熱してから急冷することによって、再び最初のほぼ無色透明なガラスにすることができる。したがって、このガラスの光着色や熱着色は可逆的現象である。また、着色の機構はどちらの場合もガラス中に生成したリンコロイドの白リンもしくは過冷却された液体リンからアモルファス赤リンへの転移によるものであり、これまでの機構と異なり全く新しいタイプである。

そこで、第2節では着色特性の良い2種類のリン酸塩ガラスを選び、ガラス中にアモルファス赤リンのコロイドを生成させる方法と、このガラスの光着色現象と熱着色現象について系統的に調べた。そして、着色の原因がどちらの場合も白リンまたは過冷却液体リンからアモルファス赤リンへの相転移であることを確認すると同時に、転移の形態が光と熱では異なることも推測した⁶⁾。

第3節では、熱着色の機構をDTAで調べ、その結果と元素状のリンの状態変化とを比較した。そして、PTC-RPガラス中には白リンと過冷却された液体リンが存在し、それがアモルファス赤リンに転移することより着色し、またアモルファス赤リンが解重合することにより退色するという結論を得た。なお、赤リンの結晶化には500℃以上でかなり長時間の熱処理が必要とされていることより、光照射や熱処理でガラス中に生成した赤リンのコロイドはアモルファス状態であると解釈することができる⁷⁾。

文 献

- 1) R.D.Maurer, J. Appl. Phys., 29, 1 (1958)
- 2) W.H. Armistead and S.d. Stookey, U.S. Pat., No 3208860, 1965
- 3) R.J. Araujo, Photochromism; Ch. 3. Edited by G.H. Brown. Wiley-Interscience New York, 1971
- 4) A. Naruse and Y. Abe, Yogyo-Kyokai-Shi, 73, 253 (1965)
- 5) Y. Abe, R. Ebisawa and A. Naruse, J. Am. Ceram. Soc., 59 [9-10], 453 (1976)
- 6) Y. Abe, K. Kawashima and S. Suzuki, J. Am. Ceram. Soc., 64 [4], 206 (1981)
- 7) 川島孝一, 丁金珠, 細野秀雄, 阿部良弘, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 823 (1989)

第2節 アモルファス赤リンコロイドの調整と光及び熱誘起現象

1. 緒 言

光や熱で着色したり退色したりするガラスは、数多く報告されている¹⁾⁻³⁾。それらの多くは、光学的活性物質である重・貴金属やハロゲンなどをドーピングしたケイ酸塩ガラスである。非ケイ酸塩系では、細野らによりCaO-Al₂O₃の二成分で、新しい機構に基づいた感光特性を示すガラスも報告されている⁴⁾。しかし、リン酸塩ガラスでのそれらの現象はほとんど報告されていない。

リン酸塩ガラスは阿部らによって詳しく研究されており、一般のシリケートガラス系では見られないユニークな現象が数多く報告されている⁵⁾⁻⁸⁾。その中に、還元熔融で作製したリン酸塩ガラスの再熱発色（ストライキング）と光着色がある。この現象は次のようであった。

まず、還元熔融によって得られた融液の急冷により無色透明なリン酸塩ガラスを得る。これを適当な温度域（軟化点付近）で熱処理すると、再熱発色して赤く着色する。このストライキングによって着色したガラスは、約600℃以上では再び透明になり、そこから急冷するとほぼ無色透明なガラスが得られる。そして、これに光を照射すると赤く着色するという現象であった。

一方、筆者はこのガラスが光を照射しなくても比較的低温の熱処理で同じように赤く着色する、いわゆる熱着色性も有していることを見出した。そこで、このガラスをPTC-RPガラス（Photo- and Thermocolorizable Reduced Phosphate Glass）と呼ぶことにした⁹⁾。こうして着色したガラスを約600℃以上の温度から急冷すれば、再び光と熱着色性を有するPTC-RPガラスが得られ、この着色-退色は可逆的であった。

本節では、着色の原因と考えられるアモルファス赤リンコロイドのリン酸塩ガラス中における調整方法と、PTC-RPガラスの主に熱誘起現象について、組成の異なる2種類のガラスで調べた結果について述べる。そして、このガラスの着色-退色がガラス組成には関係なくガラス中に生成したリンコロイドの相転移によって引き起こされる現象と推定した。

2. 実 験

2. 1 ガラスの調製

表 3.2 に示す 2 種類のガラスを作製した。目的とするそれぞれの組成に原料を調製し、さらに還元剤としてシリコン粉末を所定量加えた。原料混合物をアルミナるつぼ中に入れ、空气中、1300~1350℃で1時間熔融後、ステンレス板上に流し出し急冷することにより無色透明なガラスを得た。このガラスブロックから 1 cm × 1 cm × 0.1 cm の試験片を切り出し、両面光学研磨して測定試料とした。表 3.2 には、ガラス組成とその記号 (A と B) のほか、これらガラスのガラス転移点 (T_g)、軟化点 (T_s) と膨張係数を載せた。

Table 3.2 Glass compositions and thermal properties.

Glass	Composition (mol %)	Glass transition	Dilatometric	Expansivity
		temperature, T _g (°C)	softening point T _s (°C)	× 10 ⁷ (°C ⁻¹)
A	3K ₂ O · 12B ₂ O ₃ · 16Al ₂ O ₃ · 69P ₂ O ₅	660	750	74.4
B	6K ₂ O · 22Al ₂ O ₃ · 72P ₂ O ₅	570	640	66.7

2. 2 光学特性の測定方法

図 3.1 にガラスが着色する場合の透過率スペクトルの模式的な変化を示す。ストライキング、光着色、熱着色、いずれの場合の着色も、透過率スペクトルの特定波長域に吸収が現れることはなく、吸収端が長波長側に移動することにより赤く着色する。しかしながら、吸収端の位置は実験的な精度が悪いため、その代わりの目安として $\lambda_{1/2}$ を用いた。この $\lambda_{1/2}$ は、透過率対波長のスペクトルがその最大透過率の半分に相当する透過率になるときの波長を示す。したがって、 $\lambda_{1/2}$ の値が大きいかほど着色が進んだことを意味する。

また、着色のパラメーターとして“ α ”を(3.1)式のように定義してあわせて用いた。

$$\alpha = (\lambda_{1/2 \cdot t} - \lambda_{1/2 \cdot i}) / (\lambda_{1/2 \cdot s} - \lambda_{1/2 \cdot i}) \dots\dots\dots (3.1)$$

ここで、式(3.1)の $\lambda_{1/2 \cdot s}$ は十分に着色させたスペクトルの場合、 $\lambda_{1/2 \cdot i}$ は熱処理以前の、すなわち無色透明なPTC-RPガラスのスペクトルの場合、 $\lambda_{1/2 \cdot t}$ はその間の着色過程のスペクトルの場合に、それぞれ相当する。したがって、 $\alpha = 1$ は着色(赤)が飽和、 $\alpha = 0$ は無色に相当し、 α の値が大きいほど着色が進んでいることを意味する⁹⁾。

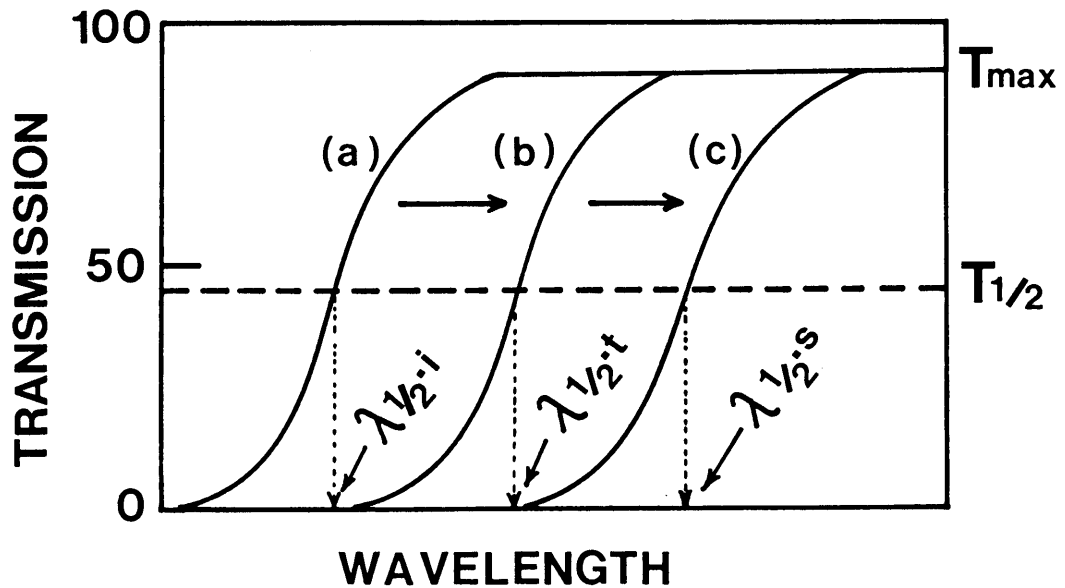


Fig 3.1 Changes in optical transmission curves.
 (Schematic representation)
 The arrows indicate coloring.

3. 結果と考察

3. 1 アモルファス赤リンコロイドの調整 (ストライキング)

熱処理により着色する現象は、一般にストライキング (striking) といわれ、その原因は熱処理中に生成したコロイドによる可視光線の選択的散乱による。

還元溶融によって得た急冷リン酸塩ガラスは無色透明である。これを軟化点付近の温度で熱処理すると、次第に黄色から赤へ着色し、ストライキングが観測される。図 3.2 に、ガラス A, B のストライキングの様子を示す。縦軸は、着色の進行を示す $\lambda_{1/2}$ である。ガラス A と B とも高い温度で熱処理すれば、ストライキングの速度が大きくなることが分かる。そして、それぞれのガラス組成で一定の値になりストライキングが飽和する。この結果から、本節で用いるガラス A と B のストライキングの条件を決め、表 3.3 にまとめた。

Table 3.3 Striking conditions of glass A and glass B

Glass	Heat - treatment	
	Temperature (°C)	Time (h)
A	720	24
B	660	24

還元溶融中のリン酸塩ガラス融液では、Si の酸化にともない次のような反応が進むと考えられる。



ここで、Si によって $P_2 O_5$ 以外のガラス中の酸化物が還元されることは熱力学的に有り得ない¹⁰⁾。したがって、還元溶融によって生成した元素状のリンは、急冷ガラス中ではリン原子として分散している。このガラスを加熱すると、高粘度下で束縛されていたリン原子の拡散が容易になり、熱力学的に安定な状態である表面エネルギーを減少する方向、すなわちリンの会合が起きる。そしてその温度における平衡の大きさまでコロイドが成長すると考えられる。このコロイドが加熱中、あるいは冷却過程で赤リンに転移し、これが還元リン酸塩ガラスに着色をもたらす原因である。

かくしてガラス中に赤リン（アモルファス）のコロイドが生成する。この赤く着色したガラスを約600℃に再加熱してから急冷すると、ほぼ無色透明になる。これは赤リン（mp 585℃）が解重合（depolymerization）し、急冷によりそのまま過冷却液体リンか白リンとして残るためと思われる。こうして得られたガラスがPTC-RPガラスである。したがって、以下の項で述べるPTC-RPガラスの光や熱による着色や退色は、リンコロイドの着色（アモルファス赤リンの生成）や退色（アモルファス赤リンの解重合）によって引き起こされるものと推測できる。

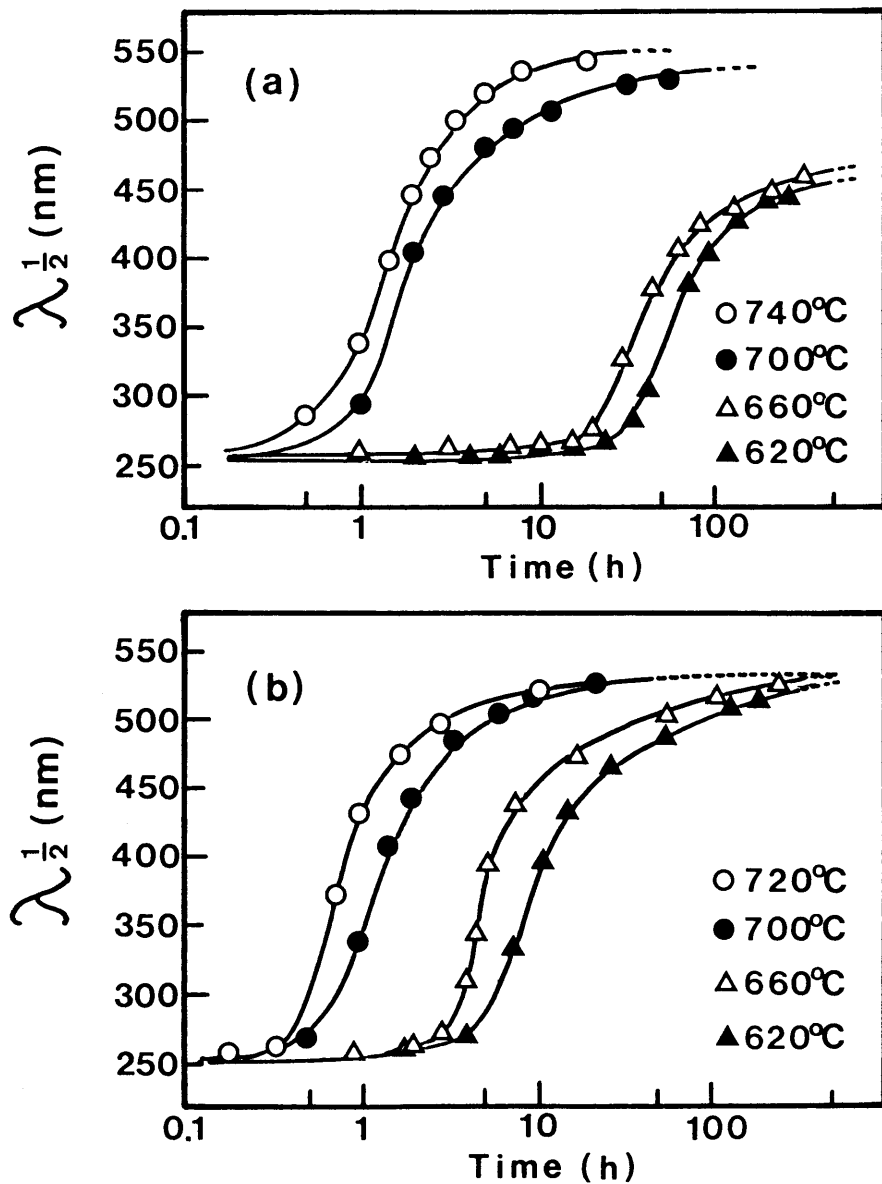


Fig 3.2 Changes in coloring of glass A (a) and B (b) with time at various temperatures (Striking).

3. 2 光誘起現象

PTC-RPガラスは、ガラスA、Bとも表3.3に示した条件でストライキングさせた後、600℃で5分間保持し退色させ、そこから急冷することによって得た。図3.3は、ガラスAから調整したPTC-RPガラスに室温で近紫外線(365nm)を0.9mW/cm²の強度と(a)、250mW/cm²の強度でXeランプを照射した場合(b)の光着色の様子を、 $\lambda_{1/2}$ と時間(t)の対数の関係で示したものである。どちらの場合も、この測定時間の範囲では $\lambda_{1/2}$ はlog tに対して良い直線性を示すことが分かった。

図3.4は、ガラスBから調整したPTC-RPガラスに室温で近紫外線(365nm)を、0.95、0.84、0.73mW/cm²の強度で照射した場合の $\lambda_{1/2}$ を光照射時間の対数に対してプロットしたものである。ガラスBの場合も同様な直線関係が得られた。このように組成に依存しない現象ということから、この光着色はガラス中に生成したリンコロイドの光によるアモルファス赤リンへの転移により引き起こされた現象と考えられる。

また、図3.4の3直線の傾き($\lambda_{1/2}/\log t$)を照射光のエネルギーに対してプロットすると図3.5のようになり、比例関係が得られることも分かった。

以上より、PTC-RPガラスの光着色すなわち光によるアモルファス赤リンの生成では、アモルファス赤リンの生成量($\lambda_{1/2}$)と光照射時間tとの間には、いずれの組成の試料でも、また着色可能な光を照射強度を変えて照射したとしても、一般に、

$$\lambda_{1/2} = a + b \log t \quad (a, b : \text{定数})$$

の関係が成立した。また、同波長の光を照射するならば、bの値(速度)は光照射強度に対して比例関係になることも分かった。

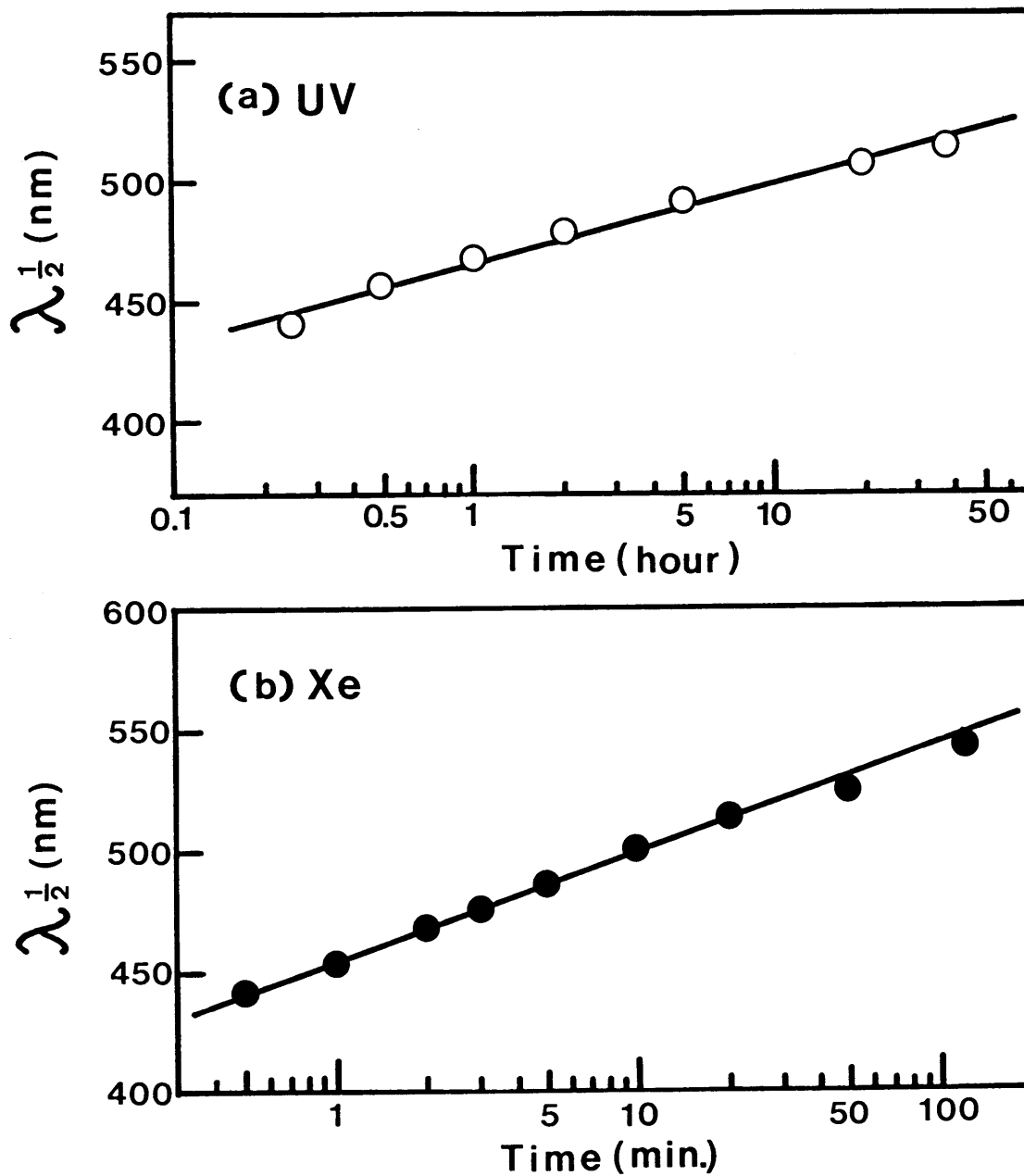


Fig 3.3 Coloring of glass A by irradiation of (a) uv rays (0.9mW/cm²,365nm) and (b) Xe lamp (250mW/cm², 500W) at room temperature.

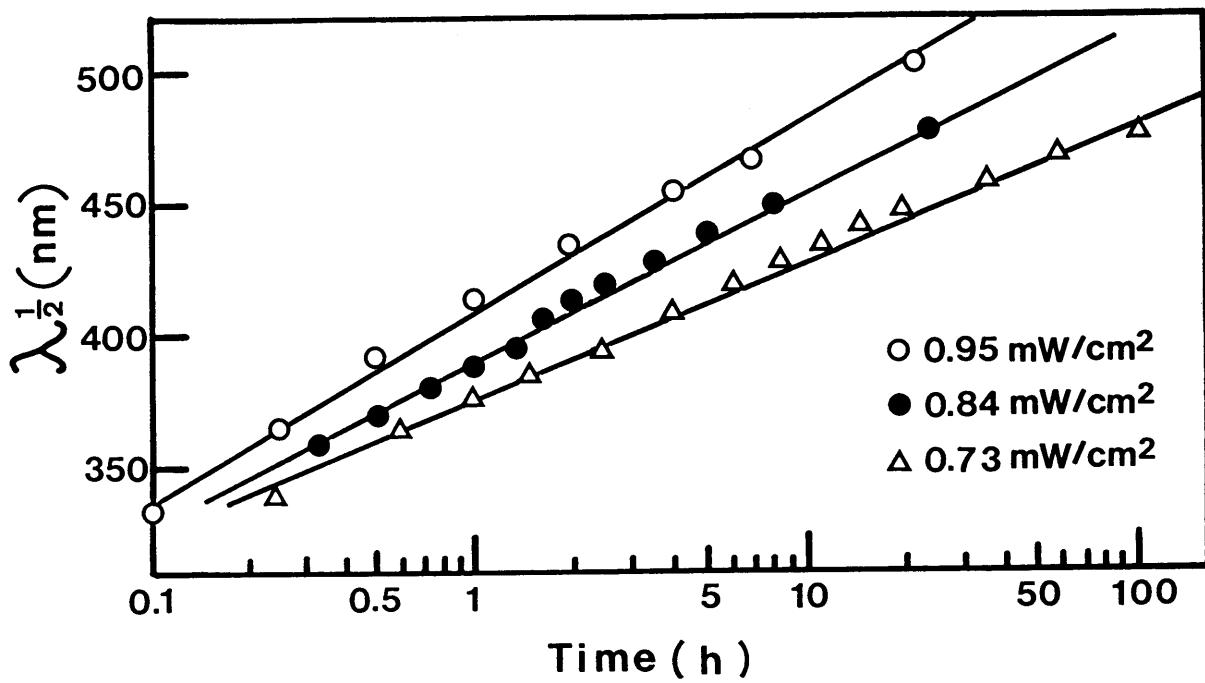


Fig 3.4 Coloring of glass B by irradiation of uv rays (365nm) at room temperature.

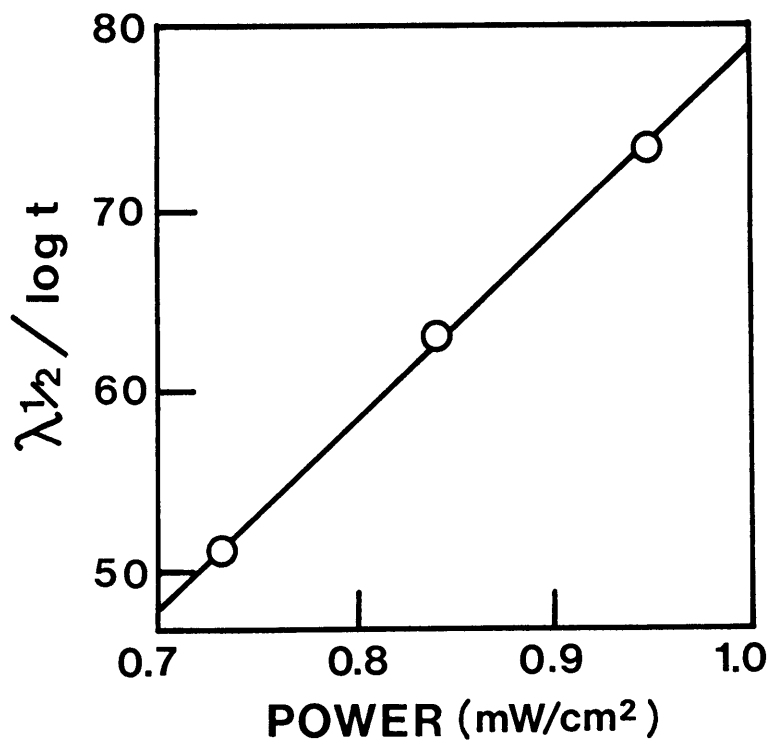


Fig 3.5 $\lambda_{1/2} / \log t$ vs mW/cm^2 polts.

3. 3 熱誘起現象

PTC-RPガラスは、光照射をしなくても200℃以上の温度に保持すれば赤く着色する。図3.6は、この熱着色の例で、ガラスAから調製したPTC-RPガラスを280℃で熱処理した場合の、いわば等温下での暗所における熱着色の様子を示した透過率スペクトルである（室温でスペクトル測定）。熱処理時間とともに透過率スペクトルが長波長側にシフトし、赤く着色していくのが分かる。この図より、それぞれの熱処理時間における $\lambda_{1/2}$ を求め、ガラスAの着色の飽和値（ $\lambda_{1/2.s} = 530 \text{ nm}$ ）より各時間の α を算出した。また、300℃、320℃、340℃でも同様の測定を行い α を算出した。それぞれの温度で着色の程度が時間とともに変化していく様子を図3.7(a)に示す。PTC-RPガラスの熱着色は、温度が変化してもほぼ同様な曲線を描き、また高い温度での熱処理は熱着色の速度を促進するのが分かる。

ガラスBより調製したPTC-RPガラスを用いて同様の測定を行った。図3.7(b)に275℃、295℃、315℃、335℃の各温度で熱処理した場合の α の変化を示した。ガラスBの着色の飽和値（ $\lambda_{1/2.s}$ ）は480 nmとした。

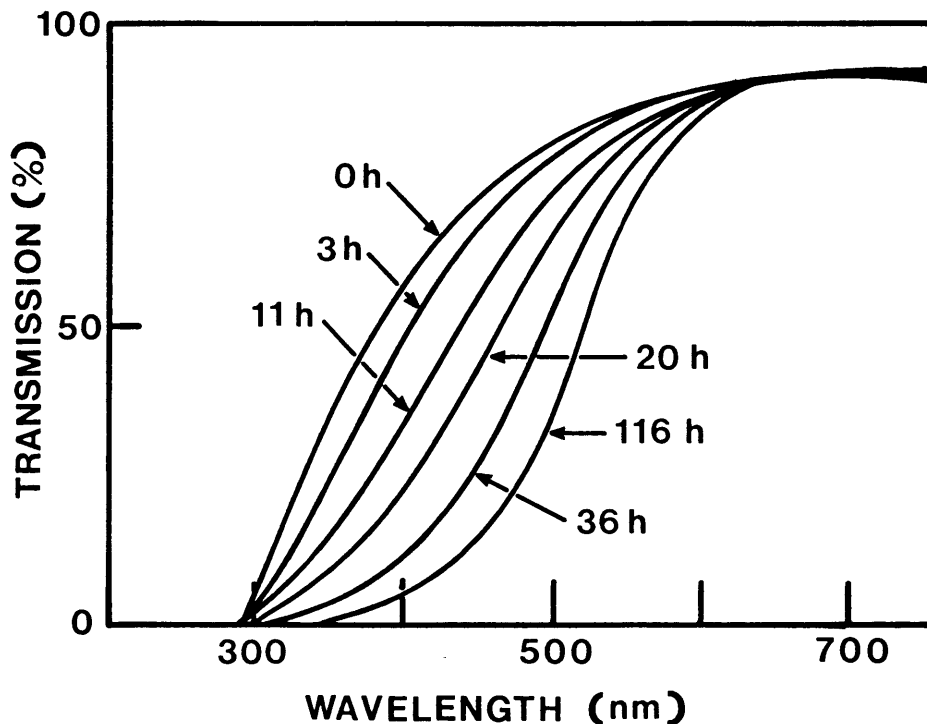


Fig 3.6 Transmission curves of glass A heated at 280℃ in a dark room.

このように、PTC-RPガラスの熱着色は熱処理時間とともに漸増していき、やがて飽和する。そしてその傾向は、ガラスの組成に影響されないことが分かった。

着色の原因となるリンは、試料内部にコロイドを形成してランダムに分布している。その直径は組成により若干異なるものの、概ね50~100 nmの球状の粒子である。これらのコロイド粒子が無色から着色に至る過程で、熱着色すなわちアモルファス赤リンへの転移がコロイド粒子内部で一様に進行するものとの仮定に基づき、この転移の活性化エネルギーを算出した。

(3.2) 式は、Johnson - Mehl - Avramiの転移式といわれるものである^{11) - 13)}。

$$\alpha = 1 - \exp(-k t^m) \dots\dots\dots (3.2)$$

α : 時間 t での転移の分率

k : 核生成および核成長の速度に依存する温度のパラメーター

m : 結晶成長次元と結晶化機構に依存するパラメーター

なお、 m は一般に拡散律速成長でなければ、1~4 (整数) の値をとる。(3.2) 式は次のように変形できる。

$$\ln(1 - \alpha) = -k t^m \dots\dots\dots (3.3)$$

図3.7 (a) と (b) の結果を $\log(1 - \alpha)$ と熱処理時間 t でプロットしたのが図3.8 (a) と (b) である。どちらのガラスの場合も、熱着色の開始時においてはよい直線性を示し、(3.2) 式の m は、 $m = 1$ であることが分かった。そこでこの直線の傾きより速度定数 k を各温度で求めた。

図3.9は、縦軸に先ほど図3.8 (a) と (b) より求めた速度定数 k の対数値、横軸に絶対温度の逆数をとった、いわゆる Arrhenius プロットである。このようによい直線性を示した。この直線の傾きより求めた暗所における熱着色の活性化エネルギーは 151 kJ/mol であった。

この値は、既に知られている白リン (液体リン) からのアモルファス赤リンへの熱的転移に関する値 (162 kJ/mol)^{14) 15)} と似た値である。この結果は、PTC-RPガラスの熱着色が、ガラス中に生成せしめたリンコロイド内での白リンからアモルファス赤リンへの転移によって引き起こされた現象であるという推測を強く支持している。

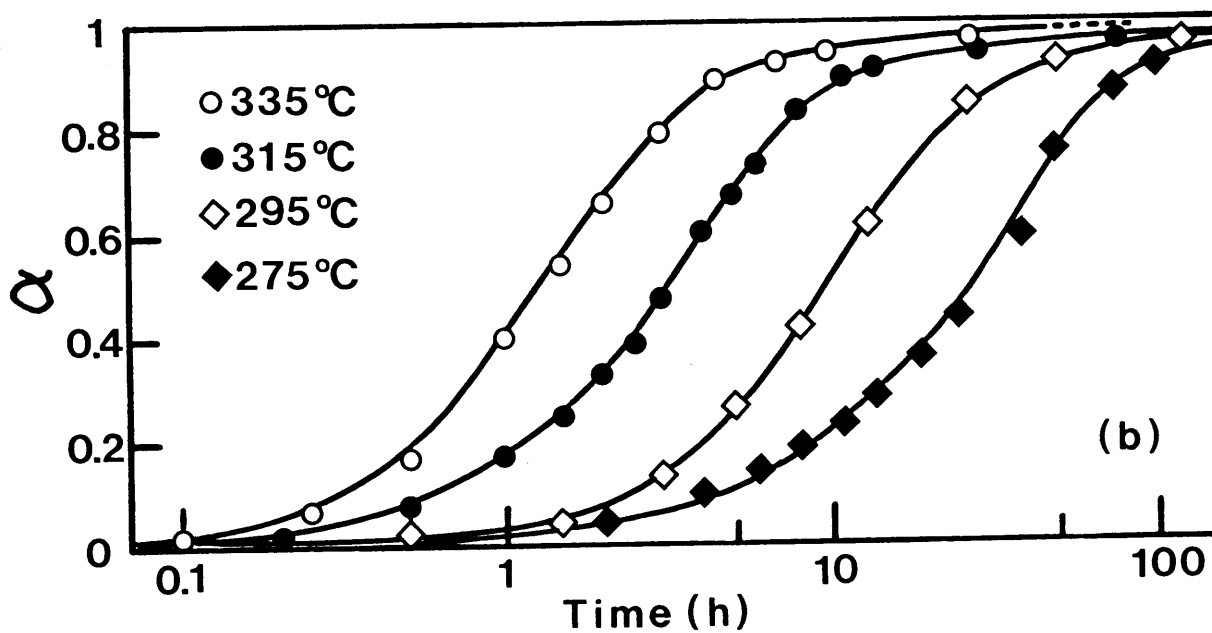
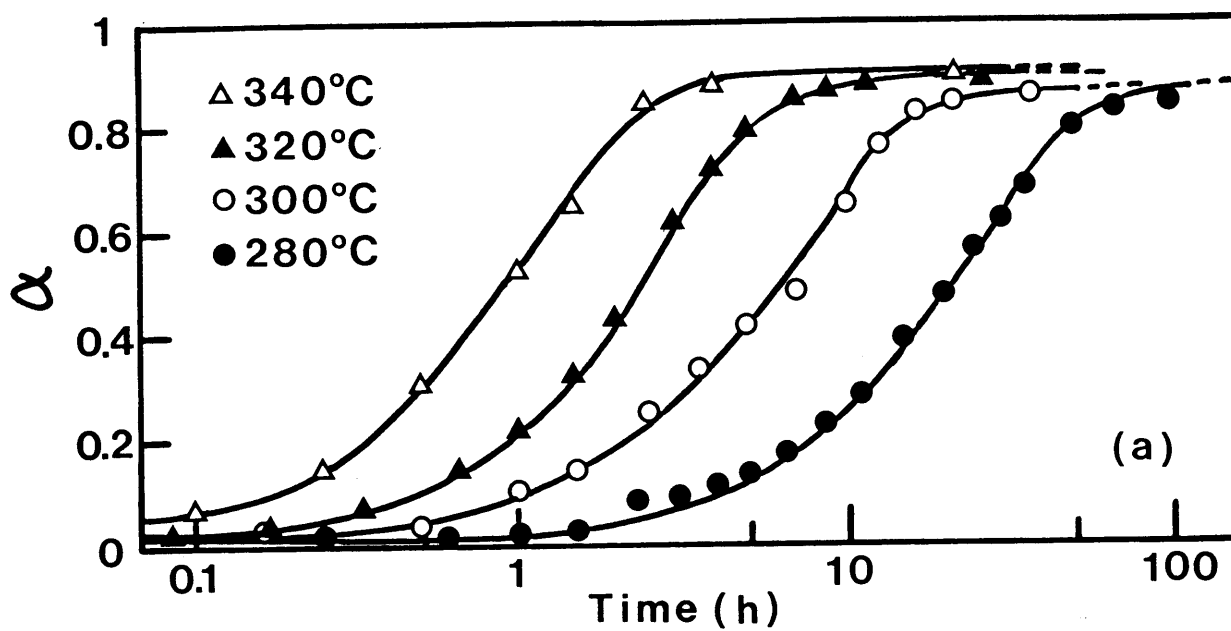


Fig 3.7 Isothermal coloring curves of glass A(a) and glass B(b) heated at various temperatures in a dark room.

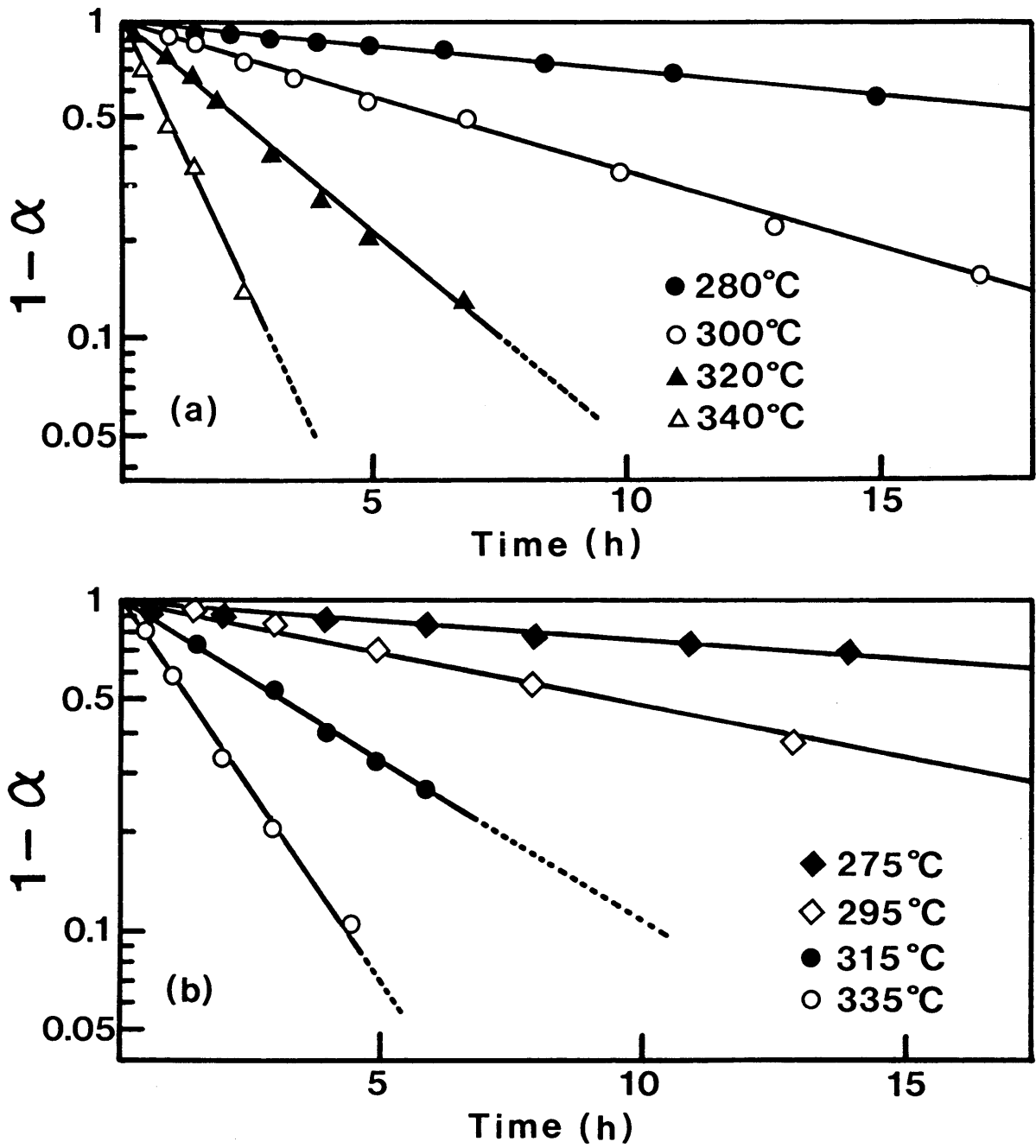


Fig 3.8 $\log(1-\alpha)$ vs time plot. (a) glass A, (b) glass B

では、これまでに述べてきた着色現象、ストライキング、光着色、熱着色の機構をAvramiの式から考えてみることにする。Avramiの式を次のように変形する。

$$\alpha = 1 - \exp(-k t^m) \dots\dots\dots (3.2)$$

$$\ln(1 - \alpha) = -k t^m \dots\dots\dots (3.3)$$

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = k t^m \dots\dots\dots (3.4)$$

$$\log\left(\ln \frac{1}{1 - \alpha}\right) = m \log t + \log k \dots\dots\dots (3.5)$$

(3.5)式で、 $\log k$ は定数であるので、 $\log\left(\ln \frac{1}{1 - \alpha}\right)$ と $\log t$ でプロットした場合の傾きが m に相当する。

図3.10は図3.7(a)の300℃と340℃の熱着色の結果に基づいてAvramiプロットを行ったもので、縦軸は $\log\left(\ln \frac{1}{1 - \alpha}\right)$ 、横軸は $\log t$ である。両温度ともよい直線性を示し、この傾きよりPTC-RPガラスの熱着色反応では $m = 1$ であることが分かった。

一般に(3.2)式において $m = 1$ であるのは、非熱的核生成(Instantaneous Nucleation)による一次元的結晶成長(Linear Growth)を意味する¹⁶⁾¹⁷⁾。また、リンコロイド粒子の表面から生成する結晶は、一次元成長となる傾向が強い。したがって、リンコロイド粒子内において、あらかじめ存在していた赤リン核をもとに、赤リンが針状(一次元)に成長して着色していくものと思われる。

次に、ストライキングと光着色の場合も同様のプロットを行った。着色の飽和値($\lambda_{1/2}$)は便宜上すべて熱着色の値を使用した。図3.11は図3.2の700℃(ガラスA)と720℃(ガラスB)の結果をAvramiプロットしたものである。このプロットは直線には乗らなかった。このことは熱処理時間とともにストライキングの機構が変化していくことを示している。

図3.12は、図3.3(b)の光着色の結果をAvramiプロットしたものである。このように直線性を示し、直線の傾きより求めた(3.2)式の m の値は、光着色の場合は $m = 0.5$ になった。熱的に $m = 0.5$ であるのは、非熱的核生成による一次元的拡散律速成長(Diffusion Controlled Growth)を意味している¹⁶⁾¹⁷⁾。室温で起きる光着色の現象は、熱的転移ではないため意味づけは難しく、この結果だけからは判断できないが、光着色はコロイド表面から内部へ一次元的に赤リンが成長していくことによると考えることもできる。

光着色の現象は、熱着色と同様に白リンのアモルファス赤リンへの転移によっ

て引き起こされる現象と思われるが、ここでは熱と光でその転移の機構が異なることだけを述べておく。

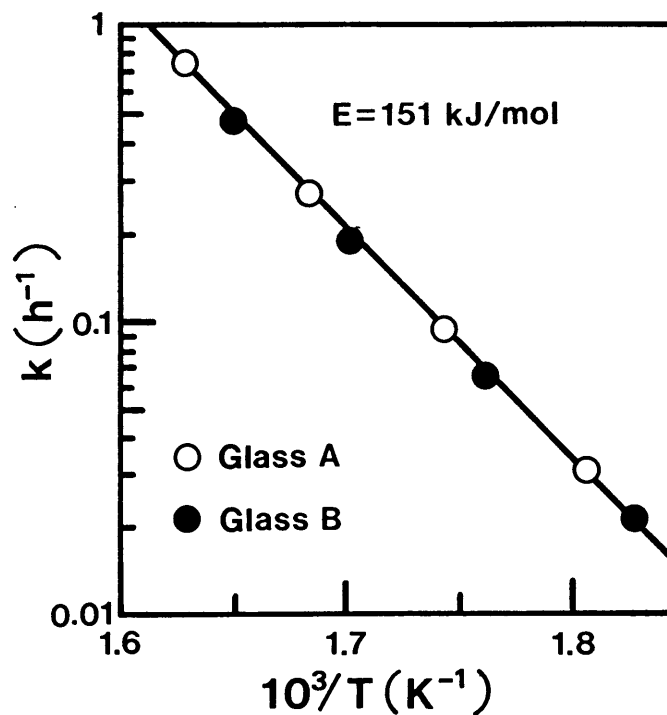


Fig 3.9 Arrhenius plot of coloring rate constants for PTC - RP glass A and B .

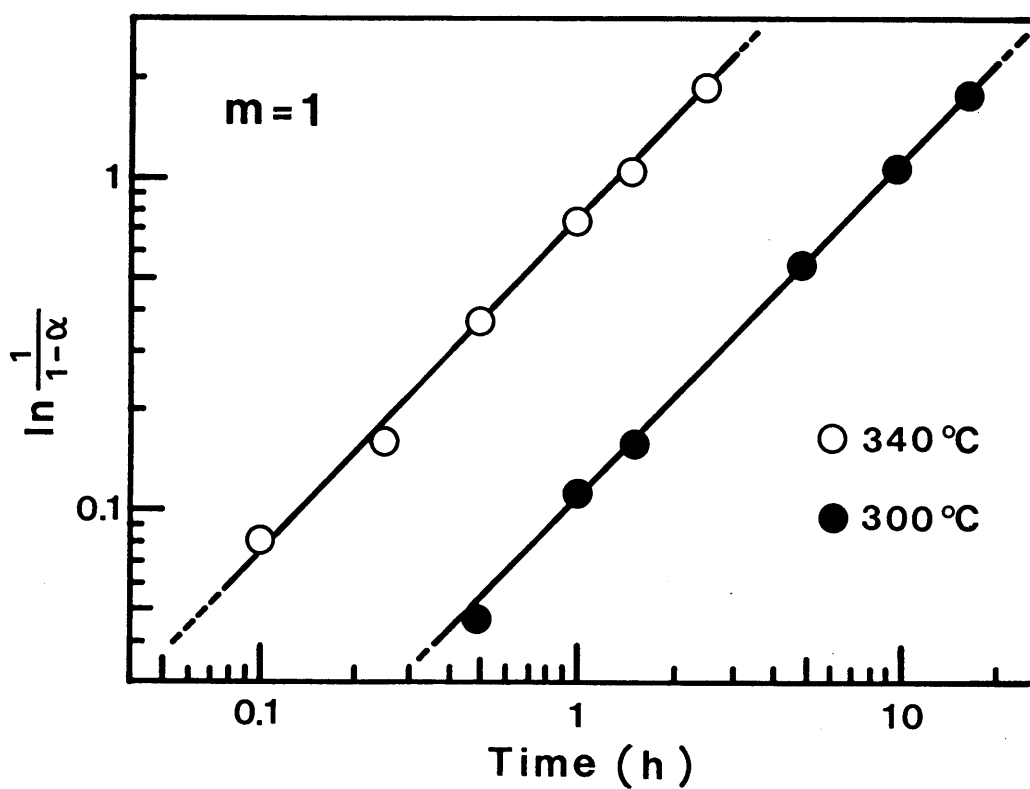


Fig 3.10 $\ln (1 / (1 - \alpha))$ vs time plots.

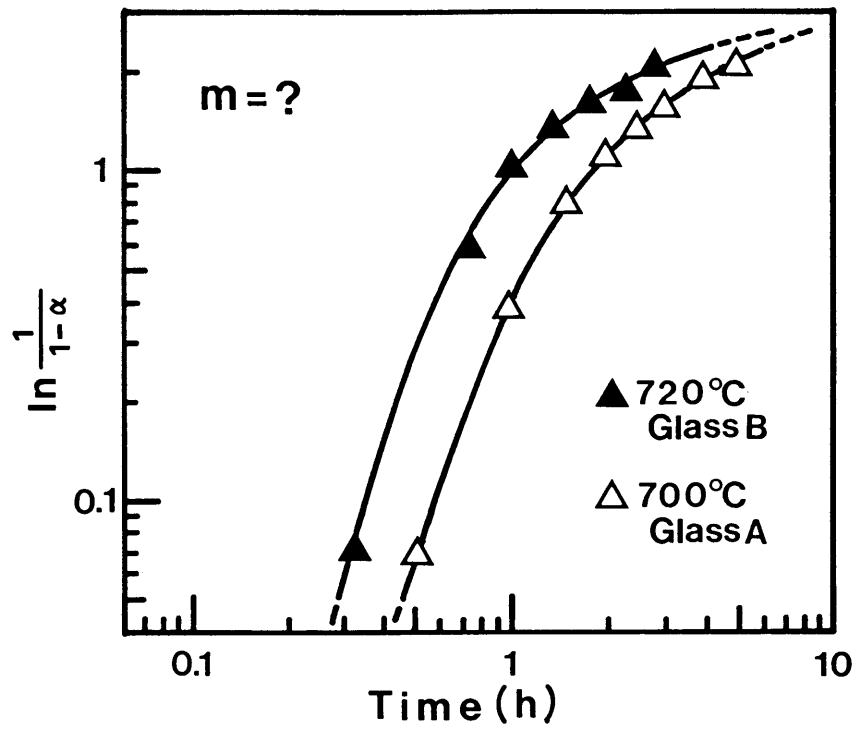


Fig 3.11 $\ln (1 / (1 - \alpha))$ vs time plots.

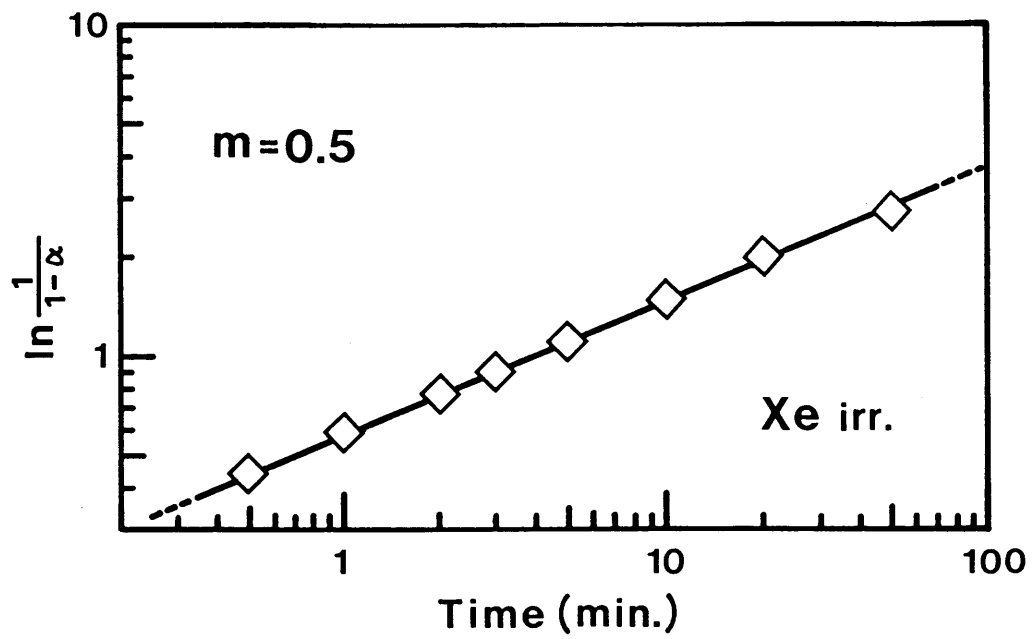


Fig 3.12 $\ln (1 / (1 - \alpha))$ vs time plots.

4. まとめ

着色特性良好な組成の異なる2種類のリン酸塩ガラスを選び、ストライキング、光着色、熱着色について調べた。そして、この光や熱による誘起現象がガラス中に生成せしめたリンコロイドのアモルファス赤リンコロイドへの相転移によるものと推測した。

以下に本節で得られた結果を要約する。

- 1) 還元熔融によって得られた急冷リン酸塩ガラスは、適当な温度で熱処理すると着色し、いわゆるストライキングの現象を呈する。

これは、 $2P_2O_5 + 5Si \rightarrow 5SiO_2 + 4P$ の反応によって生成したリン原子が、熱処理により会合してリンコロイドになり、加熱中あるいは冷却過程で赤リンコロイドが生成したことに起因する。

- 2) ストライキングさせたガラスを約600℃に再加熱してから急冷するとほぼ無色透明になる。こうして、PTC-RPガラスが得られる。PTC-RPガラス中のリンコロイドは、融解した赤リン（液体リン）がそのまま過冷却液体リン、あるいは一部結晶化して白リンとなり存在している。PTC-RPガラスの光および熱による着色は、ガラス組成に関係なく起きる。
- 3) PTC-RPガラスの光着色すなわち光によるアモルファス赤リンの生成では、着色可能な波長の光を照射強度をいろいろ変えて照射したとしても、着色の進行すなわちアモルファス赤リンの生成量を示す $\lambda_{1/2}$ と光照射時間 t との間には、 $\lambda_{1/2} = a + b \log t$ (a, b : 定数) の関係が成立した。
- 4) PTC-RPガラスの熱着色すなわち熱によるアモルファス赤リンの生成は、ガラス組成に依存せず200℃以上の温度で起きる。そしてこの反応の見かけの活性化エネルギーは151 kJ/molで、既に知られている白リンからアモルファス赤リンへの転移について求められた値とほぼ一致した。
- 5) ストライキング、光着色、熱着色の原因であるアモルファス赤リンの生成（転移）の機構をAvramiプロットから比較検討した。その結果、光による転移では $m = 0.5$ 、熱による転移では $m = 1$ 、ストライキングでは m は複雑に変化し、同じアモルファス赤リンの生成でもその機構が異なることが伺われた。

文 献

- 1) T.P.Seward III, J. Appl. Phys. ,46 [2] 689 (1975)
- 2) A.J.Cohen and H.L.Smith, Science, 137,981 (1962)
- 3) W.H.Armistead and S.D.Stookey, U.S. Pat. ,No3208860, 1965
- 4) H.Hosono, K.Yamazaki and Y.Abe, J. Am. Ceram. Soc. ,68, C - 304 (1985)
- 5) Y.Abe, Nature (London), 282 [5734] 55 (1979)
- 6) Y.Abe, H.Hosono, Y.Ohta and L.L.Hench, Phys. Rev. B, 38, 10166 (1988)
- 7) Y.Abe, R.Ebisawa and A.Naruse, J. Am. Ceram. Soc. ,59 [9 - 10], 453 (1976)
- 8) Y.Abe, T.Kasuga and H.Hosono, J. Am. Ceram. Soc. 67, c - 142 (1984)
- 9) Y.Abe, K.Kawashima and S.Suzuki, J. Am. Ceram. Soc. ,64 [4], 206 (1981)
- 10) G.V.Samsonova, Fiziko - Khmitseskie Svoiatva Okislov, Metallurgova, Moskva 1969
- 11) M.Arvasi, J. Chem. Phys. ,7, 1103 (1939)
- 12) M.Arvasi, ibid. ,8, 212 (1940)
- 13) M.Arvasi, ibid. ,9, 177 (1941)
- 14) T.W. Dewitt and S.Skolnik, J. Am. Chem. Soc. ,68, 2305 (1946)
- 15) J.W.Mellor "Supplement to Mellors Comperhensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" vol. VIII, Supplement III, Phosphrus, P140 (Longman Group Ltd., 1971)
- 16) B.Kahle, Z. Elektrochem. ,61, 1318 (1957)
- 17) L.Manderkern, Cryatallization of Polymers; Ch.8. McGraw - Hill, New York, 1964

第3節 熱誘起現象とリンの相転移との関係

1. 緒言

還元溶融によって得られたリン酸塩ガラスを軟化点付近の温度で熱処理すると、再熱発色（ストライキング）して、赤く着色する¹⁾。このストライキングによって着色したガラスは、約600℃以上では再び透明になり、そこから急冷するとほぼ無色透明なPTC-RPガラスが得られる。このPTC-RPガラスは、光照射（室温）や²⁾、200℃以上の温度（暗所）で着色し³⁾、そのまま室温まで冷却しても退色しない。着色したガラスを再び600℃以上の温度より急冷すれば、無色透明なPTC-RPガラスが得られる。そしてこの着色-退色は、可逆的に何回でも可能である。図3.13には、急冷ガラスからPTC-RPガラスを作製する方法と、試料ガラスの着色-退色の関係をまとめた。

また、この着色-退色の機構は、以下のようにガラスマトリックス中に生成せしめたリンコロイドの相転移に起因すると推測してきた³⁾。すなわち、まず還元により元素状のリンがガラスマトリックス中に生成する。次に、このガラスを加熱するとリンが会合し、コロイドを形成する（ストライキング）。この状態では、リンは赤リンコロイドとして存在するので赤く着色する。さらに600℃以上に保持すると、赤リンが解重合（depolymerization）し液体状リンになり、再びガラスは退色する。そこから急冷すると、リンは過冷却液体または白リンになり、ほぼ無色透明なPTC-RPガラスが得られる。したがって、PTC-RPガラスの着色は、光、熱どちらの場合も、透明な液体リンまたは白リンからの赤リンへの相転移によると考えてきた³⁾。

一方、白リンや液体リンは非常に活性な物質のため、通常の空気中でのDTA測定では酸化などが起こり、様々なリンの相転移に対応した吸発熱反応を検出するのは、かなり困難である⁴⁾。そのため、リン自体の相転移を扱ったDTAの報告はほとんどない。

本節は、PTC-RPガラスのDTAを詳細に検討し、元素状リンの状態変化と比較することにより、上述の推測の妥当性を吟味したものである。

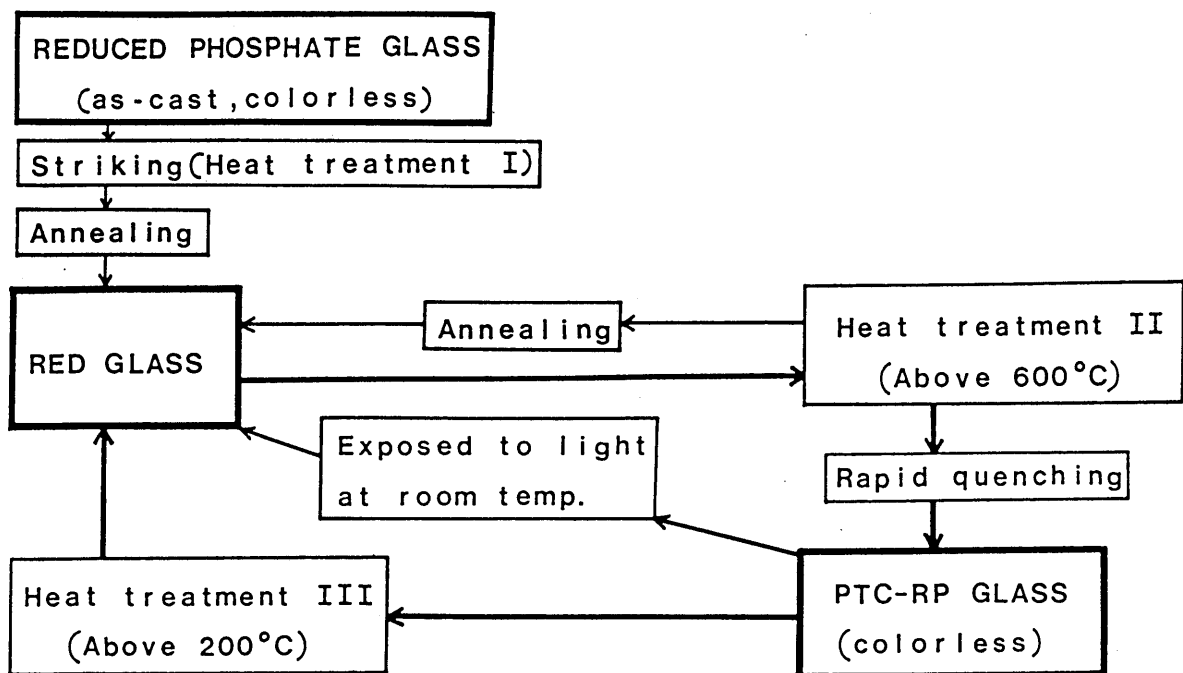


Fig 3.13 Preparation method and coloring method of PTC - RP glass. When the as - cast reduced glass is heated at around softening temperature of the glass and annealed, it has a reddish tinge (Striking). The red glass loses its color when it is reheated at above 600°C. If the colorless glass is rapidly quenched, the colorless state is maintained at room temperature (PTC - RP glass). PTC - RP glass is recolored red either by irradiation of light or by heating above 200°C. These coloring and bleaching are reversible.

2. 実 験

P T C - R P ガラスの組成として、表 3.4 に示す 4 種類のガラスを作製した。まず目的とするそれぞれの組成に原料を調製した。表 3.4 で例えば (+ 2 S i) とあるのは、ガラス 1 0 0 モルに対してシリコン粉末を 2 モル添加したことを意味する。シリコンは、還元熔融することを目的として添加した。調製した原料混合物をアルミナるつぼ中に入れ、空气中、1300 ~ 1350 °C で 1 時間熔融後ステンレス板上に流し出し急冷することにより、無色透明なガラスを得た。

この急冷ガラスを表 3.4 に示した適切な条件のもとで熱処理し、ガラスをストライキングさせた。ストライキングの熱処理によって赤く着色させた後、このガラスから約 0.3mm 厚の薄片を切り出し、これを 6 0 0 °C 以上の温度に保持して退色させ、そこから急冷することより、無色透明な P T C - R P ガラスを得た。

表 3.4 には、これらのガラスの組成とストライキングの条件の他に、ガラス転移点 (T g) と軟化点 (T s) の物性値と以下の項目で使用するガラスの番号も載せた。

D T A の測定は、試料ガラスの薄片を数ミリ角に切断したものを約 30mg 使用し、1 0 °C / 分の昇温速度で行った。

第 2 節の熱着色の実験は、所定温度に保持した電気炉内 (暗所) で一定時間熱処理後、その試験片を室温まで徐冷し、室温でスペクトルの測定を行ってきた。ここでは熱による着色の進行を D T A 測定にできるだけ近い条件で調べる目的で、昇温加熱スペクトルの測定も行った。これは、試料を分光光度計内に設置した加熱炉の中にセットし、D T A と同じ一定の速度 (1 0 °C / 分) で加熱しながらスペクトルの移動を調べる方法である。

Table 3.4 Glass compositions, striking conditions and thermal properties.

Glass	I	II	III	IV
Composition (mol%)	50P ₂ O ₅ ·50CaO (+6.5 Si)	47P ₂ O ₅ ·52CaO Al ₂ O ₃ (+3.5 Si)	50P ₂ O ₅ ·33CaO 17Al ₂ O ₃ (+3.5 Si)	69P ₂ O ₅ ·16Al ₂ O ₃ 12B ₂ O ₃ ·3K ₂ O (+2 Si)
Glass Transition Temperature (T _g)	530°C	550°C	340°C	660°C
Dilatometric Sof- tening Point (T _s)	570°C	590°C	390°C	750°C
Striking Condition	580°C 30 h	580°C 50 h	400°C 50 h	720°C 24 h

3. 結果と考察

図3.14に、ガラスIのDTA曲線を示す。(a)は融液からの急冷ガラス(as-cast)、(b)は(a)の試料を580℃30hの熱処理でストライキングさせ十分に着色したガラス(colored)、(c)はストライキングで着色したガラスを640℃で5分間保持し、そこから急冷して得た退色ガラス(PTC-RP glass)である。また、(d)は(a)と同じ基本組成のガラスをSiの代わりにSiO₂を原料として用いて熔融-急冷で作製した、酸化ガラス(oxidized glass)である。560℃付近には、すべての試料にガラス転移点に起因する吸熱ピークが観測された。それ以外に、(b)では600℃よりやや低温に吸熱、(c)では60℃付近の吸熱と260℃付近の発熱が観測された。これらの反応は、加熱過程で着色も退色も起こさない(a)や(d)では観測されていないことから考えて、ガラス組成よりも、PTC-RPガラス固有の着色や退色に関係していることが推測される。そこで、組成の異なるPTC-RPガラスを用いてこれらの吸発熱を詳しく調べた。

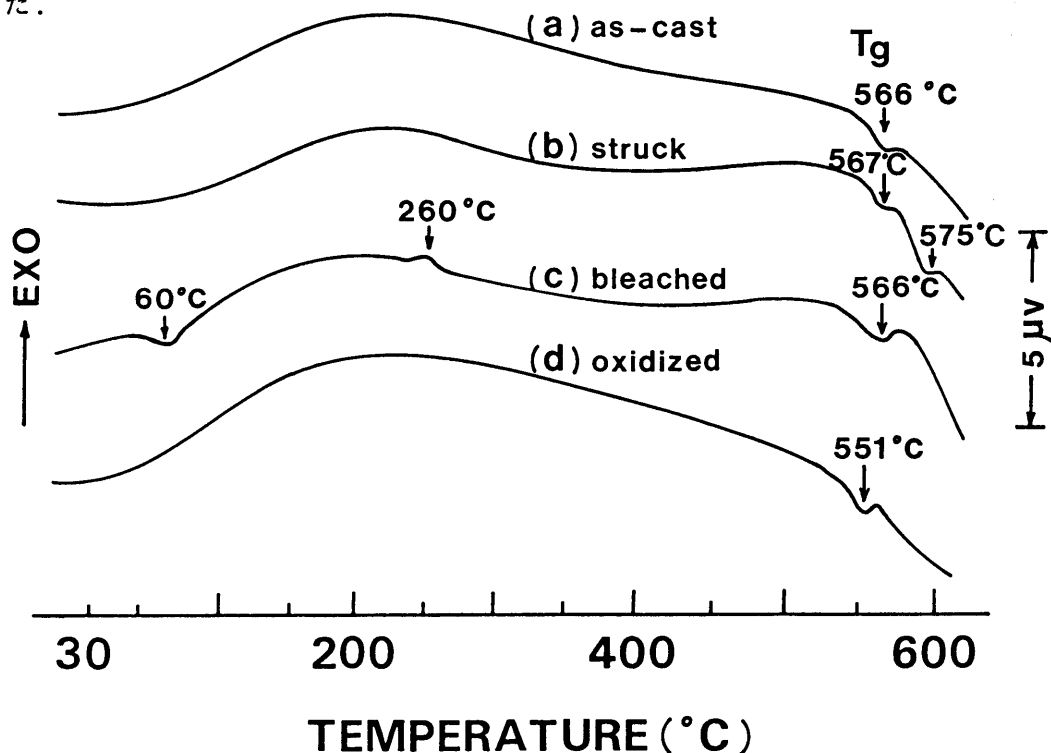


Fig 3.14 DTA curves of glass I at heating rate of 10°C/min in air.

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| (a) as-cast (reduced) | (b) struck (colored) |
| (c) bleached (PTC-RP glass) | (d) as-cast (oxidized) |

図 3.15 に、ガラスⅡから調製した P T C - R P ガラスの D T A を示す。試料は 5 8 0 ° C で 5 0 h 熱処理してストライキングさせたガラスを 6 4 0 ° C で 1 0 分間保持して退色させ、そこから急冷して得た P T C - R P ガラスである。2 9 0 ° C 付近でシャープな発熱が観測された。

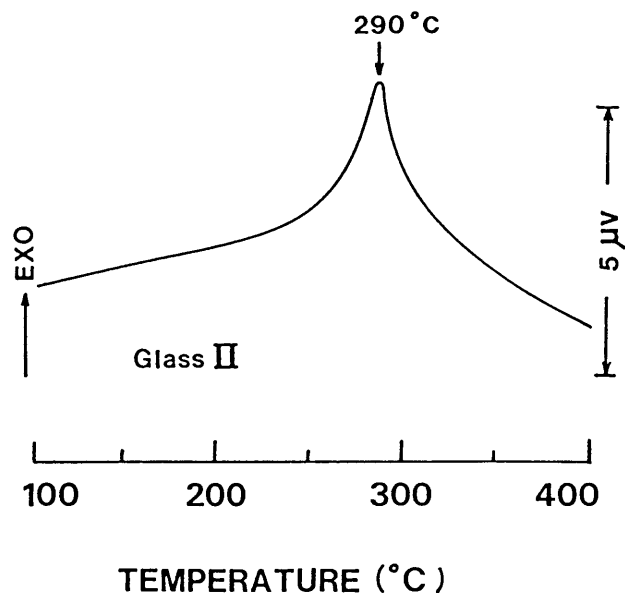


Fig 3.15 DTA curves of bleached glass II at heating rate of 10 ° C / min in air.

図 3.16 は、ガラスⅠ、ガラスⅡ、ガラスⅣの組成の異なる三種類の P T C - R P ガラスの昇温加熱スペクトルである。縦軸の α は、着色のパラメーターであり、第 2 節の式 (3.1) より求めたものである。

このように、P T C - R P ガラスを昇温していくと、2 0 0 ° C 付近から徐々に着色し始め 3 0 0 ° C 付近で急激になる。そして 5 7 0 ° C 付近で急激に退色する。これらの変化は、組成に依存しない現象であることが分かる。

先に第 2 節で、P T C - R P ガラスの 2 0 0 ~ 3 0 0 ° C 付近における着色反応の活性化エネルギーが、白リンから赤リンへの転移の場合と一致することを述べた。また、図 3.15 の発熱ピーク温度と図 3.16 の α の立ち上がり温度は、よく一致している。これらより、図 3.15 の発熱ピークは、ガラス中に形成された液体リンまたは白リン (P_4) の赤リンへの転移、すなわち開環重合に相当するものと考えられる⁵⁾。

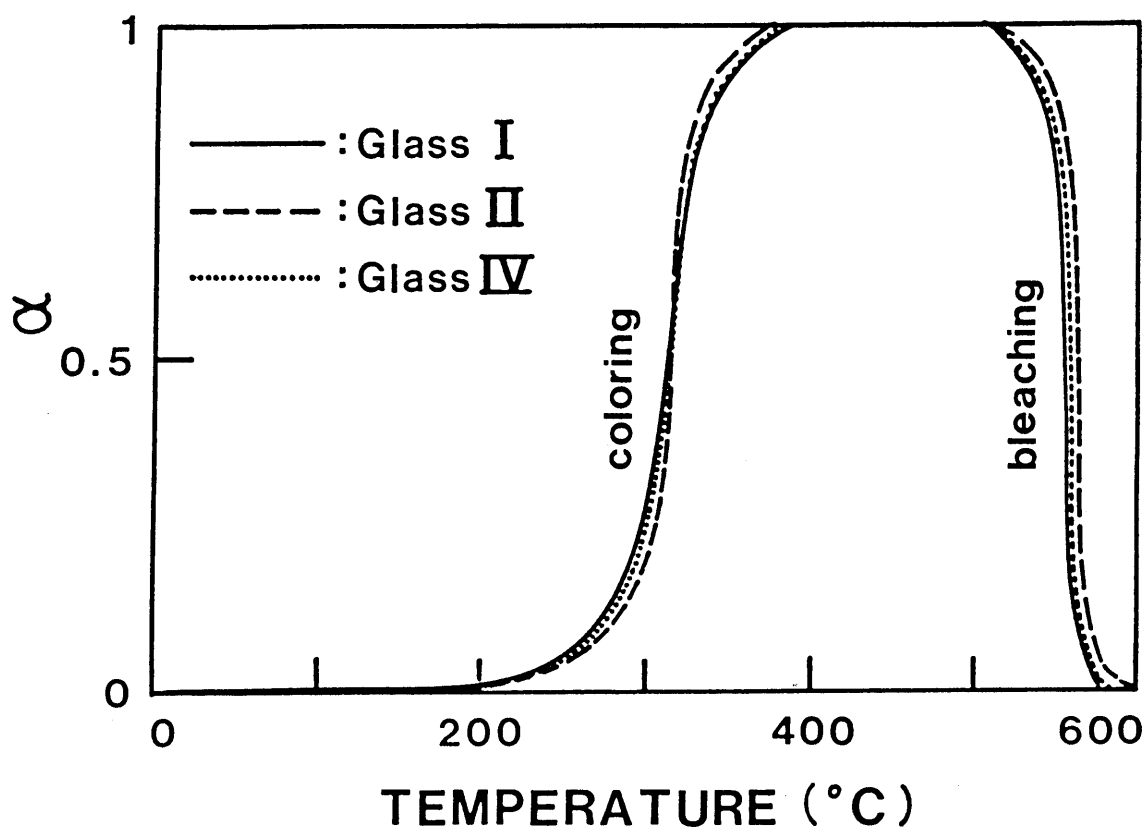


Fig 3.16 Coloring and bleaching of PTC-RP glasses during heating ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) where α is a coloring parameter estimated from equation (3.1) ; $\alpha = 0$ means initial state (colorless) ; $\alpha = 1$ means saturated state (red).

しかしながら、図3.16の550°C以上で見られる急激な α の低下に対応するDTAでの変化は、ガラスI、ガラスIIでは観測されなかった。この温度域には T_g 、 T_s などのガラス構造自身の特性に起因する変化が存在するため、微少な吸発熱は検出しにくい。そこで、 T_g の高いガラスIVで調べた。

図3.17 (a) は、ガラスIVをストライキング ($720^{\circ}\text{C} 24\text{h}$) させて着色させた試料、(b) は、ストライキング後さらに 540°C で 330h 熱処理した試料のDTAである。試料の着色程度は、光学的には等しい。(a) では何も観測され

なかった。しかし、(b)では570°C付近に吸熱が観測されるようになった。この吸熱は図3.16の急激に α の低下する温度と一致し、赤リンから液体リンへの解重合に対応するものと考えられる⁵⁾。

図3.17 (a)でこの吸熱が観測されなかった理由として、720°Cの熱処理温度は赤リンの融点(585°C⁶⁾)以上であり、これを徐冷して得た着色試料中では赤リンが析出しているとはいえ、その赤リンの結晶化度が低かったためか、あるいは様々なタイプの結晶質赤リンが存在するために分子量分布が幅広く、DTA的にはシャープな吸熱として検出されなかったものと考えられる⁴⁾。一方、(b)では、540°Cの長時間熱処理で結晶性の良い結晶質赤リンが形成されたために、その融解に対応する吸熱が観測されたものと思われる。なお、この温度域での長時間熱処理によりアモルファス赤リンが結晶化するとされている⁴⁾。

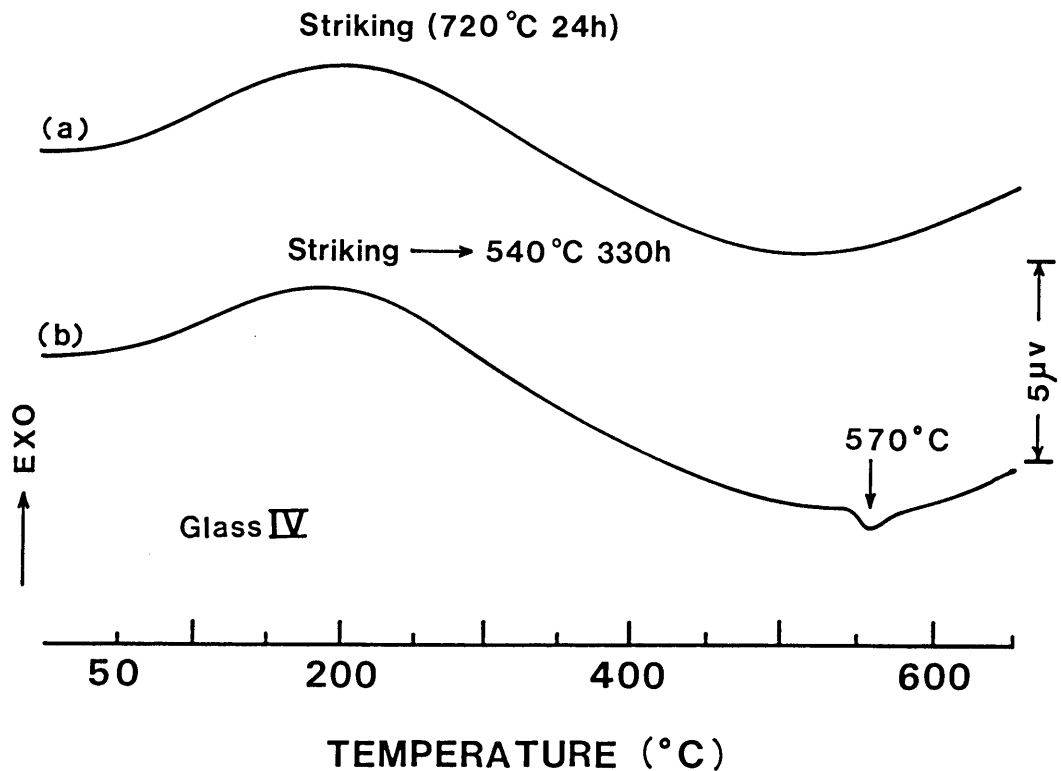


Fig 3.17 DTA curves of glass IV at heating rate of 10°C/min in air (colored).

(a) 720°C 24h and annealed.

(b) 720°C 24h, subsequently 540°C 330h and annealed.

次に、60℃付近の吸熱ピークについて述べる。

図3.18は、ガラスⅢのDTA曲線で、(a)はPTC-RPガラス、(b)は十分に着色させたガラスである。60～70℃の吸熱は、PTC-RPガラスすなわち退色させたガラス特有の現象であることが分かる。

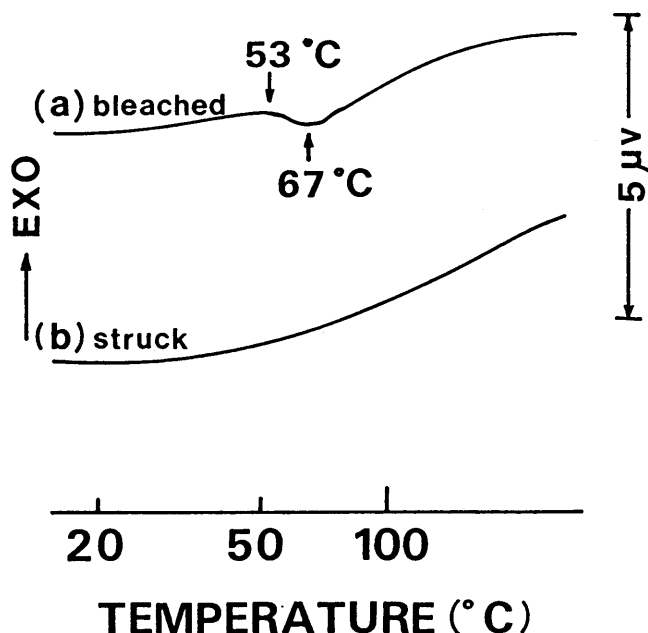


Fig 3.18 DTA curves of glass III at heating rate of 10°C/min in air. (a):bleached,(b):colored

白リンの融点は44.1℃である⁶⁾。また、PTC-RPガラスは透明なことより、マトリックス中のリンは、白リンか液体リンである。したがってこの吸熱は、白リンの融解すなわち白リンから液体リンへの転移に相当するように思われる。

図3.19にガラスⅣのDTAを示す。ガラスⅠやガラスⅡのように、640℃から急冷して得た退色試料(b)のDTAには、60℃付近の吸熱は検出されなかった。一方、780℃(5分)から退色させた試料(a)では観測された。このように、60℃付近の吸熱が観測された試料は、退色処理のための熱処理温度が、すべてTs以上であった場合に限られていた。

ガラスⅣの場合、640℃はTg以下のためガラスの粘度はきわめて高く(>10¹⁴ポイズ)ガラスの変形は起こらない。そのため、退色処理のための加熱によってもリンコロイドはほとんど膨張せず、換言すれば、退色温度においてコロイドの粒径は変わらず、高圧下で液体リンとわずかなリン蒸気が平衡状態にな

っていると考えられる。一方、 780°C は T_s 以上の温度であり、リンの蒸気圧はこの温度では約70気圧である⁷⁾。この温度域ではガラスの粘度が低いため、リンのガス圧によりコロイド周辺のガラスが流動する。そのため、リンコロイドは膨張することが可能になり、上記のように平衡状態にはならない。したがって、 T_g 以下に比べ T_s 以上の方がガスの占める比率が高くなっていると考えられる。

液体リンは、過冷却されやすい⁵⁾。また、リン蒸気(P_4)を冷却すれば白リンが形成される⁵⁾。したがって、 T_g 以下の温度から急冷して得た場合のPTC-RPガラスには、過冷却液体リンが存在し、白リンはほとんど形成されていないと推測される。一方、 T_s 以上でガラスマトリックスの粘度が低い状態から冷却して得た場合は、リン蒸気から冷却されるため、白リンが優勢的に形成されており、その融解がDTAの吸熱として観測されものと思われる。

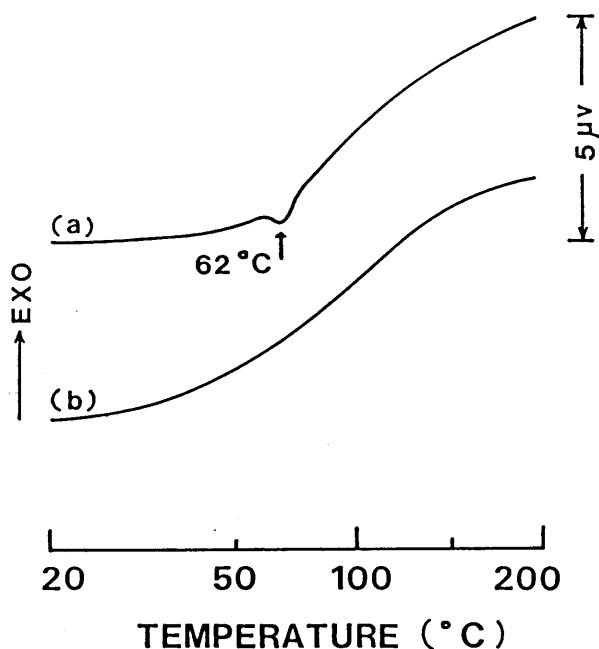


Fig 3.19 DTA curves of glass IV at heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in air (PTC-RP glass).

- (a) bleached at 780°C for 5 min and quenched.
- (b) bleached at 640°C for 10 min and quenched.

以上の結果から、PTC-RPガラス中で起きたリンの熱的な相変化をまとめると図3.20になる。なお、アモルファス赤リンの結晶化の対応したDTAでの変化は本実験では観測できなかった。一般に、その結晶化の速度はきわめて遅いので⁴⁾、DTAにおける昇温過程では、結晶化の発熱は検出されなかった。しかし、十分に熱処理した場合の結晶質赤リンの存在は、別の実験結果からも裏づけられている⁸⁾。

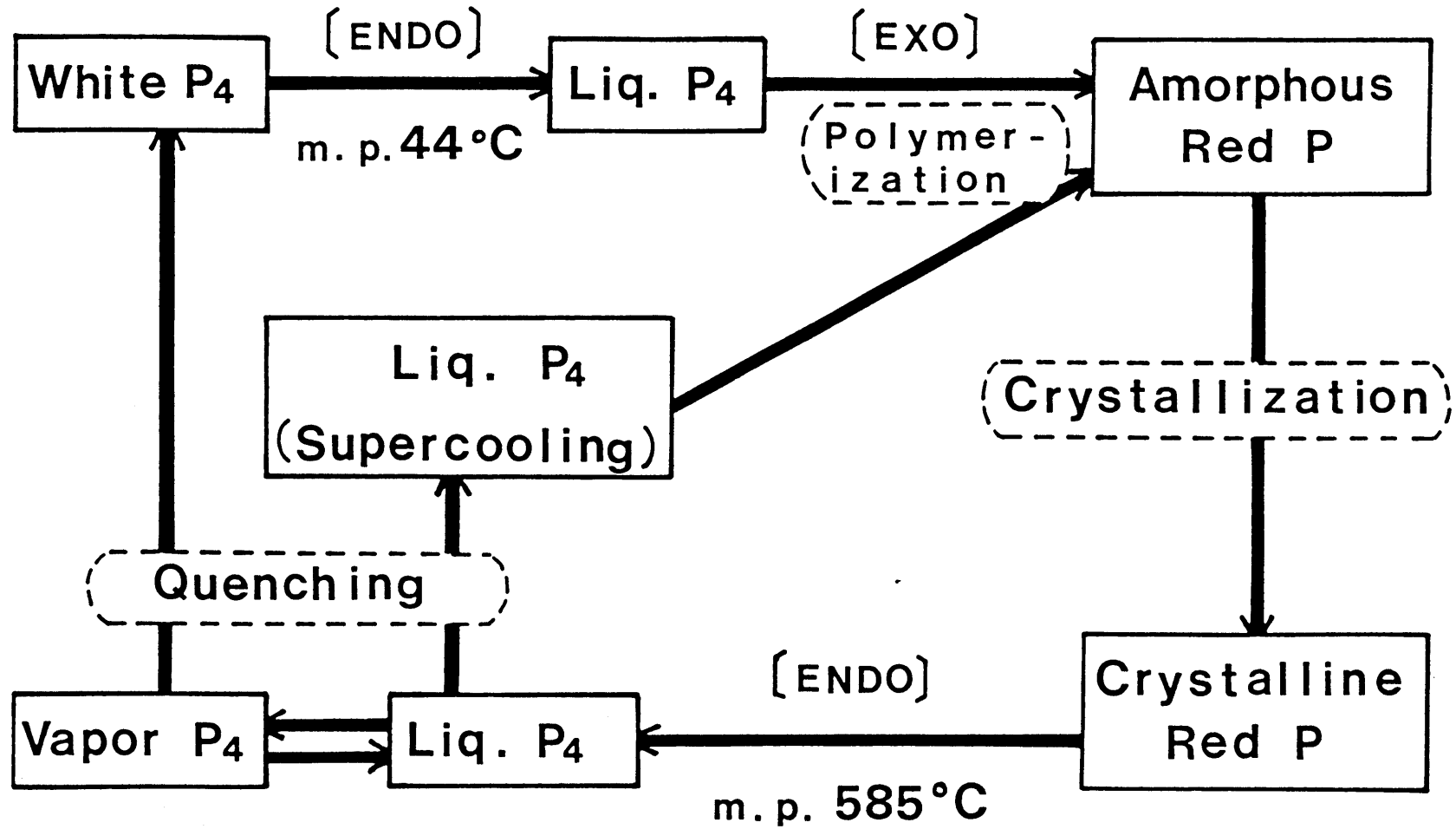


Fig 3.20 The phase transformations of phosphorus in PTC - RP glass.

4. まとめ

光および熱着色性を有する還元リン酸塩ガラス（PTC-RPガラス）の熱的な着色と退色の機構をDTAで調べた。

本節で得られた結果を以下に要約する。

- 1) 200～300℃における着色は、DTAの発熱反応を伴い、ガラス中に形成されていた液体リン（無色）から赤リン（アモルファスと考えられる）への転移によって起きた。また、570℃付近の退色は、赤リンの解重合によって起きるが、DTA的には、540℃で十分に熱処理することによって赤リンの結晶化度を高めた場合のみ、その融解に対応した吸熱反応が観測された。
- 2) 退色させたガラス中のリンは、白リンと液体リンの場合があり、ガラスの粘度が高い状態から急冷した場合には主に液体リン、粘度の低い状態から急冷した場合には、主に白リンが形成されていた。そのため、後者では白リンの融解に対応したDTAの吸熱反応が観測された。

以上、PTC-RPガラスのDTAの結果と、元素状リンの状態変化を比較することにより、PTC-RPガラス中には白リンまたは過冷却液体リンのコロイドが生成しており、その相変化がPTC-RPガラスの着色-退色の原因となっていることが裏づけられた。

文 献

- 1) A.Naruse and Y.Abe, *Yogyo - Kyokai - Shi*, 73, 253 (1965)
- 2) Y.Abe, R.Ebisawa and A.Naruse, *J.Am.Ceram.Soc.*, 59 [9 - 10], 453 (1976)
- 3) Y.Abe, K.Kawashima and S.Suzuki, *J.Am.Ceram.Soc.*, 64 [4], 206 (1981)
- 4) W.L.Roth, T.W.Dowitt and A.J.Smith, *J.Am.Chem.Soc.*, 69, 2881 (1947)
- 5) J.R.Wazer, "Phosphorus and Its Compound", Vol. 1; Chap. 4. Interscience, New York, 1958
- 6) J.C. Ballar, H.J. Emeleus, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, pp394, Pergamon Press (1973)
- 7) B.D.Melnik, E.B.Melnikov, "Technology of Inorganic Compounds", *Chemical Engineer's Handbook*, pp115, Wiener Bindery Ltd (1970)
- 8) H.Hosono, T.Satake, M.Hosoe and Y.Abe, *J.Am.Ceram. Soc.*, 68 [1] 7 (1985)

第4節 まとめ

アモルファス赤リンコロイドのリン酸塩ガラス中における生成と、このガラスから調製したPTC-RPガラスの光および熱着色の現象について研究し、これらの現象が母ガラスの組成に関係なくガラス中に生成させたリンコロイドの相変化と対応して起きていることを明らかにした。以下に、本章で得られた結果をまとめた。

還元溶融によって得られた融液を急冷して得たガラスは、無色透明で無還元ガラスと外見上は全く変わらなかった。このガラスを適切な温度域で再加熱し、ゆっくり冷却すると赤く着色した。これはガラス中に不安定な状態で凍結されていた極めて微細なリン原子が熱エネルギーにより拡散し、互いに会合することにより表面エネルギーを低下させ、より安定なコロイド粒子を形成するからである。このコロイド粒子は赤リンの融点(585℃)以上に保持されている時は無色であったが、それ以下の温度域では赤リンに転移し、ガラスとしては赤く着色した。この現象がリンによるストライキングである。

ストライキングにより赤く着色したガラスを約600℃以上の温度に加熱すると赤リンコロイドは融解し液体リンとなりガラスは透明になった。これを急冷すれば、赤リンを析出せずそのまま過冷却液体リンか一部結晶化して白リンになるためガラスはほぼ無色透明になった。こうして得られたガラスが光や熱による着色性を有するPTC-RPガラスである。

PTC-RPガラスの光着色は、ガラス中の過冷却液体リン又は白リンが光照射によりアモルファス赤リンへ転移することにより起きた。着色の進行すなわちアモルファス赤リンの生成量を示す $\lambda_{1/2}$ と光照射時間 t との間には、実験時間の範囲では、 $\lambda_{1/2} = a + b \log t$ (a, b : 定数)の関係が成立することが分かった。

PTC-RPガラスの熱着色は、ガラス組成に依存せず200℃以上の温度で起きた。この反応の見かけの活性化エネルギーは、既に知られている白リンからアモルファス赤リンへの転移について求められた値とほぼ一致した。この熱着色の機構を調べる目的で、PTC-RPガラスのDTAの結果と元素状リンの状態

変化とを比較した。その結果、P T C - R P ガラス中には白リン又は過冷却された液体リンのコロイドが生成しており、（白リン→）過冷却液体リン→アモルファス赤リン→液体リンの相変化がP T C - R P ガラスの無色→着色→退色の変化に対応しているという結論を得た。

したがって、本章で述べてきたことは、還元リン酸塩ガラス一般に見られるもので、ここで使用したガラス組成は一つの例にすぎないことを付記しておく。

第4章 総括

近年、電子材料関連産業の発展と多様化にともない、新しい素材の出現が期待されている。赤リンは、最もポピュラーな元素の一つであるリンの変態で、工業的立場からも重要である。そのため古くから研究されており、これを利用した製品も数多い。しかしながら、赤リンをいわゆる新素材という観点からとらえた研究はほとんど行われていないのが現状であった。

本研究は、アモルファス赤リンの光誘起および熱誘起現象に関するものである。まずスパッタ法で作製したアモルファス赤リン ($a\text{-P}_{red}$) 薄膜に、バンドギャップ相当の光を照射したときに観測される光誘起現象について研究し以下の成果を得た。

- (1) $a\text{-SiO}_2$ スパッタ膜で保護された $a\text{-P}_{red}$ 膜は光照射によりバンドギャップが低エネルギー側に移動する光ダークニング現象を示すことを見出した。これは非カルコゲン系アモルファスで同現象が観測された初めての例であった。
- (2) 保護膜を有しない $a\text{-P}_{red}$ 膜は (1) とは対照的に吸収端が短波長側へ移動する光ブリーチング現象が起きることを見出した。その機構は P-P 層の光酸化とそれに続く蒸発過程からなることを明らかにした。
- (3) $a\text{-P}_{red}$ 膜に Ag を蒸着し光を照射すると Ag が $a\text{-P}_{red}$ 膜中に拡散する光ドーピング現象が起きることを見出した。

これら (1) ~ (3) の現象はいずれも P-P の σ 結合がバンドギャップ光により励起され解離することに起因すると解釈した。(第2章)

また、アモルファス赤リンのコロイドをリン酸塩ガラス中に生成させる方法と、このガラスの光および熱誘起現象について研究し以下の成果を得た。赤リンコロイドにより着色したガラスを 600°C 以上から急冷すれば透明なガラスが得られた。このガラスは室温で光を照射すると赤く着色した。光照射をしなくても 200°C 以上の温度で赤く着色した。この着色-退色は可逆的であった。これらの現象は DTA による検討からガラス中に生成させたリンコロイドの相変化によって引き起こされた現象であることを結論した。(第3章)

——— 以上の内容からなっている。

以下に各章・各節の主要な結果あるいは成果についてまとめた。

- 1) 第2章・第2節では、 $a - P_{red}$ 薄膜の作製方法と SiO_2 膜で外界から保護した $a - P_{red}$ 膜の示した光ダークニング現象について述べた。
 - a) 高周波スパッタリング法で作製した $a - P_{red}$ 膜を 473 K 以上の温度でアニールすると構造の緩和が起き、バンドギャップは高エネルギー側へ移動した。
 - b) アニールした膜にバンドギャップ相当の光を照射するとバンドギャップが低エネルギー側へ移動し、非カルコゲン系元素としては初めて光ダークニング現象を示すことを見出した。
 - c) この光ダークニング現象は可逆的であった。
 - d) $a - P_{red}$ の光ダークニング速度は、 P_2Se_3 のアモルファスカルコゲナイドと比べ約2桁遅く機構が異なることが考えられた。そのため $a - P_{red}$ の光ダークニングは $P - P$ の σ 結合の光解離と再配列によって起きると解釈した。

- 2) 第2章・第3節 - I では、 $a - P_{red}$ 膜の示した光ブリーチング現象について述べた。
 - a) $a - P_{red}$ 膜にバンドギャップ相当の光を照射すると吸収端が短波長側へ移動し光ブリーチング現象が観測された。
 - b) 光ブリーチングの速度は、同じ温度で熱のみでブリーチングさせた場合に比べ $10^7 \sim 10^8$ 倍大きくなると推測した。
 - c) 光ブリーチングの速度は雰囲気中の酸素分圧とともに増大した。
 - d) 光ブリーチングの初期は膜厚の減少は起きず光学的に透明な層の形成により、後期は表層からの蒸発により実際に膜厚が減少することにより進行するという結論を得た。

- 3) 第2章・第3節 - II では、 $a - P_{red}$ 膜の示した光ブリーチングの機構について述べた。
 - a) $a - P_{red}$ の光ブリーチングは、 $P - P$ の σ 結合がバンドギャップ光により解離し、雰囲気中の酸素と結合して $P - O$ 結合に置き換わることによって

起きることをE S C Aの結果から確認した。

- b) 初期の光ブリーチングは、酸素の拡散が律速であることを明らかにした。
- c) 後期の光ブリーチングは、表層に形成されたリンの低級酸化物が蒸発することによって起きることが分かった。

4) 第2章・第4節では、 $a\text{-P}_{\text{red}}$ 膜と金属薄膜の二重層にバンドギャップ光を照射したときに示した光ドーピング現象とそれにもなう電気的特性への影響について述べた。

- a) 光ドーピング現象は、AgとCuで観測された。また、光ドーピング後のAgとCuの $a\text{-P}_{\text{red}}$ 膜中における分布状態には濃度勾配はなく、ほぼ均一に分布していることが分かった。
- b) Agを光でドーピングすると、 $a\text{-P}_{\text{red}}$ 膜の電気伝導度は約9桁大きくなり、また活性化エネルギーは約4割に減少し、電気的特性を大幅に変化させた。
- c) Agを光でドーピングしたときの拡散種は Ag^+ 、熱でドーピングしたときの拡散種は Ag^0 と推測した。

5) 第3章・第2節では、アモルファス赤リンのコロイドをガラス中に生成させる方法と、そのガラスを600℃以上の温度から急冷して得られるPTC-RPガラスの光着色現象と熱着色現象について述べた。

- a) 還元雰囲気中で熔融した融液を急冷して得たガラスを適切な温度域で熱処理すると、ガラス中にアモルファス赤リンのコロイドが生成し、ガラスは赤く着色した(ストライキング)。
- b) ストライキングさせたガラスを約600℃以上の温度から急冷して得られるほぼ無色透明なPTC-RPガラスは、室温における光照射や200℃以上の熱処理で赤く着色した。
- c) 光照射や熱処理で赤く着色したガラスを約600℃以上の温度から急冷すれば再び無色透明なPTC-RPガラスが得られ、この着色-退色は可逆的であった。
- d) これらの現象はガラスの組成に関係なく、還元リン酸塩ガラス一般に観測される現象であることが分かった。

- e) PTC-RPガラスの光着色，熱着色ともガラス中に生成させたリンコロイドの白リンもしくは過冷却液体リンからアモルファス赤リンへの転移によって起きる現象と推測した。
 - f) Avramiの転移式より，光と熱の場合ではアモルファス赤リンへの転移の形態が異なることが分かった。
- 6) 第3章・第3節では，PTC-RPガラスのDTAの結果と元素状リンの状態変化を比較することにより，PTC-RPガラスの熱着色-退色の機構について述べた。
- a) 200～300℃の温度域における着色は，ガラス中に形成されていた過冷却液体リンのアモルファス赤リンへの転移によって起きることをDTAの発熱反応より確かめることができた。
 - b) 570℃付近の退色は，赤リンの解重合による液体リンへの転移により起きることをDTAの吸熱反応から確かめることができた。
 - c) 着色させる前のPTC-RPガラス中には，主に白リンが存在する場合と主に過冷却液体リンが存在する場合があることが分かった。
 - d) DTAの結果と元素状リンの状態変化を比較することにより，PTC-RPガラスの熱的な着色と退色がガラス中に生成させたリンコロイドの相変化によって引き起こされた現象であるという結論を得た。

以上，本論文における主要な成果と結果をまとめた。

著者発表の論文リスト

学位申請に用いた論文

本論文における所在

- 1) "Thermochromism in Reduced Phosphate Glasses" 第3章・第2節
J. Am. Ceram. Soc., 64[4], 206-09(1981)
Yoshihiro ABE, Koichi KAWASHIMA, Suguru SUZUKI
- 2) "Light Induced Optical Changes in Amorphous Red Phosphorus" 第2章・第2節
J. Non-Cryst. Solids, 95-96, 741-47(1987)
Koichi KAWASHIMA, Hideo HOSONO, Yoshihiro ABE
- 3) "アモルファス赤リンの光ブリーチング現象" 第2章・第3節
日本セラミックス協会学術論文誌, 97[3], 346-50(1989) - I
川島孝一・細野秀雄・阿部良弘
- 4) "アモルファス赤リンの光ブリーチング機構" 第2章・第3節
日本セラミックス協会学術論文誌, 97[3], 351-54(1989) - II
川島孝一・細野秀雄・阿部良弘
- 5) "還元リン酸塩ガラスの熱着色-退色の DTAによる検討" 第3章・第3節
日本セラミックス協会学術論文誌, 97[8], 823-27(1989)
川島孝一・丁 金珠・細野秀雄・阿部良弘
- 6) "Electical Properties of Silver Photodoped Amorphous Red Phosphorus" 第2章・第4節
Phosphorus and Sulfur(in press)
Koichi KAWASHIMA, Jinzhu DING, Hideo HOSONO, Yoshihiro ABE

その他 (参考論文)

"Protonic Conduction and O-H Bonding State in Phosphate Glasses"

Phosphorus and Sulfur (in press)

Yoshihiro ABE, Hideo HOSONO, Takayuki KAMAE, Koichi KAWASHIMA

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、また、本論文をまとめるにあたり、終始御親切な御指導と御激励を賜りました名古屋工業大学材料工学科阿部良弘教授に心から謝意を表し御礼を申し上げます。

また、終始有益な御助言、熱心かつ激しく厳しい御討論をしていただきました名古屋工業大学材料工学科細野秀雄助手に心より深く感謝致します。

さらに、本学細江政弘氏には実験上の細かい御配慮をはじめいろいろな面で御世話になりました。ここに厚く御礼を申し上げます。

実験に協力していただきました本学大学院生、丁 金珠女史、本学学部4年次、陣内琢也氏、また後藤達郎氏（現、日本特殊陶業勤務）、今枝武司氏（現、東光勤務）、馬淵克己氏（現、積水ハウス勤務）の5氏をはじめとします名古屋工業大学材料工学科非晶質材料研究室の学生の皆様に感謝の意を表します。

高周波スパッタリング装置は、日本無機（株）所有のものを使用させていただきました。最後になりましたが、同社垂井工場の方々にも深く感謝致します。

平成2年1月 川島孝一