

3-1 Amorphous Semiconductors for Optical Memory and Other Devices.

日本電気公社 武蔵野通研 井郷健夫, 豊島与志雄

1. まえがき。カルコゲナイド系ガラス半導体は、オブレンスキーの発表以来、多くの研究がなされてきたが、光学的性質とその応用に關しては、それ程多くの研究がなされているわけではない。わたくし等は、ガラス半導体の光学 device の応用という観点から、As-Se-Ge 系のガラス半導体の光学的性質を調べている。ここで述べるのは、光学的性質と quenching rate, 熱処理との関係、また、それを利用した応用、とくに、高速で書き込むことのできる、消去可能なメモリ、に関するものである。

2. 試料。試料の作製は、As, Se, Ge を適当量混合し、石英アンフル中で、 $\sim 1000^\circ\text{C} \times 20 \text{ hrs}$ を行う。その後、air quench または、water quench を行なうが、slow quench した場合には、試料を 600°C 程度で再加熱し、電気の電流を徐々に下げて、冷却する ($100^\circ\text{C}/2\sim3 \text{ 時間}$)。

つぎ、試料は、図1に示すような成分比のものである。点線の曲線は Kolomoets によるガラス化領域の境界線である。薄膜試料は、スライドガラス上に、真空蒸着によってつくつくる (厚さ $0.3 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$)。代表的な試料について、薄膜に 1 した場合、成分比にそれぞれおこるかどうかを調べていたのが表1である。真空蒸着によっても、大きな成分比のずれはないことがわかる。

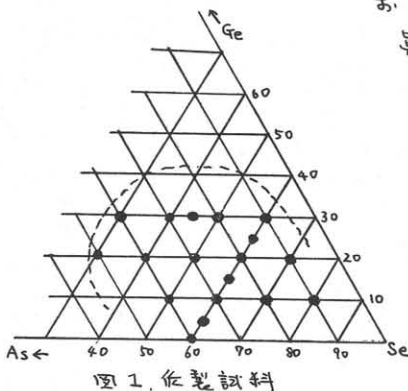


図1. 作製試料

成分比	As	Se	Ge
As ₄₀ Se ₆₀	40	60	
As ₃₅ Se ₆₀ Ge ₅	36	59	4.8
As ₄₀ Se ₅₀ Ge ₁₀	41	48	11
As ₂₀ Se ₆₀ Ge ₂₀	21	59.6	19.5
As ₂₅ Se ₄₅ Ge ₃₀	24.5	41.9	33.6

表1. 薄膜試料分析値

3. 光学的性質。図2は、As₂₅Se₄₅Ge₃₀ 試料について作製条件、加熱に對して、吸収係数がどう変わるかを示したものである。①は slow quenched bulk, ②は rapid quenched bulk, ③は 420°C 加熱薄膜試料, ④は加熱前の薄膜試料である。つまり、こゝにいう加熱は、ある温度まで急上昇させ、その後 $1\sim2$ 分程度で室温まで冷却するプロセスである。図からわかるように、バルクにおいては quenching rate によって吸収係数が異なってくる。薄膜試料においては、加熱することによって、吸収係数の曲線が短波長側へシフト

とちる。図2において、薄膜試料の吸収係数とバルクの吸収係数とが、つながらないのは、割合のずれによるよりも、むしろ、作製条件の差によるものと考えられる。

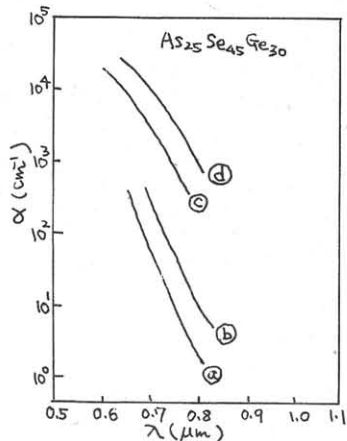


図2. 吸収係数

図2に示したような吸収係数の振舞は、他の試料においても同様にみられるが、一般にGe量の少ない試料では変化が小さい。たとえば、 As_2Se_3 薄膜試料では、加熱してもほとんど吸収係数は変化しない。

4. レーザによる書き込み。図2でみたような薄膜試料における吸収係数の変化は、レーザー光照射によっても起こる。図3は、He-Ne レーザ (6328 Å) 光を照射することによって、透過率の増大したスポットをつくらせたもので、透過光写真である。この場合の薄膜の厚さは 0.6 μm、スポット当りの照射時間 1 msec

である。ビームの絞り方、照射時間を変えることによって、スポット径は変化する。実際に、どれ位短かいパルス光によってスポットを描けるかを調べるため、

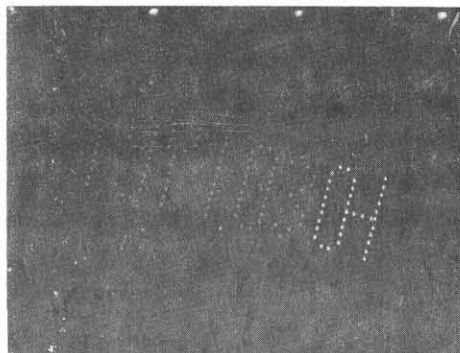


図3 ($As_{25}Se_{45}Ge_{30}$)

光変調器によって 0.1 μsec オーダーまで、pulse duration を変えたが、6 mW の光パワーにおいて 0.1 μsec duration で、スポットを描かせることができる。したがって、スポット当り、10 mJ オーダーのエネルギーで、記録できることになる。なお、このようなスポットにおいて、表面を観察しても、凹凸など表面状態に変化はみられない。

5. その他あやうい考察。加熱、quenching rate、レーザー光照射などによって、吸収係数が変化してくるのは、試料中に何らかの構造的な変化が起きていることを示している。しかし、その変化は、X-ray diffraction, XMA によっても検知されず、結晶化とは考え難い。むしろ、ordering の違いによるものであろう。これは、熱処理に起こることは、加熱の実験からも明らかにされているが、単に熱処理でプロセステイクで済むかどうかは疑問である。これは、レーザー光照射において、10⁻⁹ sec という短かいパルスでも変化が起こるからである。

消去に用いる余裕がなく、したがって、試料を melting point まで加熱して、のち冷却してやればよく、微小部分を、試料の散逸を防ぎつつ、いかに melting point まで加熱するかという問題である。