【論文】

高温熔融状態の光ディスク材料複素屈折率測定 Measurement complex refractive index for molten optical disk materials

桑原正史* 遠藤理恵** 堤浩一*** 森笠福好**** 深谷俊夫* 鶴岡徹*****
須佐匡裕** 鈴木道夫*** 遠藤智義**** 田所利康*****

Masashi Kuwahara, Rie Endo, Kouichi Tsutsumi, Fukuyoshi Morikasa, Toshio Fukaya, Tohru Tsuruoka, Masahiro Susa, Michio Suzuki, Tomoyoshi Endo, and Toshiyasu Tadokoro

高温熔融状態の光ディスク材料の複素屈折率を測定するため、装置構築や試料準備法開発を行った。装置は、赤外線加熱装置、分光エリプソメータ、プリズム光学系から構成されている。試料は、酸化や蒸散といった変質を避けるため、石英セル中に真空封入とした。光ディスク材料の代表である Sb_2Te_3 について、測定を行い、波長 300-1000nm に渡り、複素屈折率を求めた。その結果、高温熔融状態での複素屈折率は、虚部が固体時に比べて低下しており、透明化していることがわかった。光ディスクにおける超解像再生現象で、熔融部が開口として作用することが実験的に明らかとなった。

We have developed a system for the measurement of the complex refractive index of both molten and solid chalcogenide materials at high temperature. The system consists of a spectroscopic ellipsometer, an infrared heating system, and prism optics. A sealed custom fabricated quartz cell was used to confine the chalcogenide sample material; the cell was evacuated to avoiding sample degradation due to oxidation or evaporation. The complex refractive index of molten and solid Sb_2Te_3 was measured over a wavelength range from 300 to 1000 nm. The imaginary part of the complex refractive index of the molten state was found to be significantly smaller than that of the solid over the observed wavelength range. Our results are consistent with the idea that a molten area created in the center of a focused laser spot can function as a small dynamic aperture in the super-resolution readout effect in optical disks.

[Keywords: super resolution optical disk, spectroscopic ellipsometry, complex refractive index, melt state]

*産業技術総合研究所電子光技術研究部門、〒305-8565 つくば市東 1-1-1 第五。

Electronics and Photonics Research Institute, AIST, Central 4,1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8562.

E-mail: kuwaco-kuwahara@aist.go.jp

**東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻、〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1.

Dept. of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro, 152-8552,

***ジェー・エー・ウーラム・ジャパン(株) 〒167-0051 杉並区荻窪 5-22-9 藤ビル

J. A. Wool lam Japan Co., Fuji Building, 5-22-9 Ogikubo, Suginami-ku, 167-0051.

****(株)サーモ理工 〒181-0013 三鷹市下連雀8-7-3 三鷹ハイテクセンター

Thermo Riko Co., LTD. Mitaka High-Tech Center, 8-7-3 Shimorenjyaku, Mitaka-Shi, 181-0031

*****物質・材料研究機構国際ナノアーキテクニクス研究拠点 〒305-0044 つくば市並木1-1

International Center for Materials Nanoarchitectonics, NIMS, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

***** (有)テクノシナジー、〒193-0832 八王子市散田町 2-46-16

Techno-Synergy Inc., 2-46-16 Sanda-machi, Hachioji-shi, 193-0832.

1. はじめに

光ディスクの高密度化実現に向けて、多層化やホログラムといった技術の研究開発が続けられている。その高密度化の技術の一つに超解像再生と呼ばれる現象を利用したものがある。これは、通常の光ディスクに機能層と呼ばれる膜を付加するだけで、光の回折限界を超えて、非常に小さな記録マークを再生できる技術である[1-4]。既存の再生装置が利用可能なこと、光ディスクの構造もほとんど変更する必要がないことから、低コストでの高密度化が図れる技術として研究されている。超解像再生の原理として、様々な説が唱えられてきたが、以下のようものが有力である。Fig. 1 に超解像光ディスクの断面と超解像再生の原理を示した。超解像光ディスクには予め、ピットと呼ばれる記録マークが光ディスク基板に作られており、その上に、誘電体で挟まれた機能層が存在する。ここに再生用のガウス型の強度分布を持つレーザを照射すると、光スポットの中心部分が高温となり熔融する。この溶けた部分が開口(極端に言えば透明な窓)

となるため、実効的な光のスポットは開口の大きさとなる。それによりレーザー光のスポットサイズよりもはるかに小さなピットを再生できるのである[5-7]。またこの機能層の材料には、書換型光ディスクの記録材料として用いられるカルコゲナイド(Ge, Sb, Te などの合金)が最

Fig.1 Cross-sectional view of super resolution optical disks.

適とされている。熔融部と非熔融部との光学コントラストが大きいことが利点と推測されている。しかしながら、結晶およびアモルファス状態のカルコゲナイドの複素屈折率についての報告はあるものの[8-11]、熔融部の光学特性(透明化している)を実験的に検証した報告例はない。したがって、光ディスクの超解像再生の原理を解明するためには、熔融状態のカルコゲナイドの複素屈折率を測定する必要がある。

また、一般的な光ディスクの開発では、各層界面やマークからの反射、透過を光学計算によって求め、構造の最適化を行う。この計算には材料の複素屈折率が必須であり、超解像再生光ディスク開発においてもカルコゲナイドの熔融状態での値が必要となる。

超解像再生の機能材料薄膜の熔融状態での光学測定については、唯一、Ohkubo らが InSb 膜(カルコゲナイドではない)の報告を行っている[12, 13]。波長 405nm のレーザー光を用いて、透過と反射の測定から複素屈折率を求めている。この実験では、ガリウム酸化物で InSb 膜を挟むことにより測定が行われている。一般的に、膜状の試料を熔融すると、応力により球状となることや蒸散によって試料の破壊が起こり、液体状態でかつ膜としての形状を保つことができない。Ohkubo らの場合、保護層であるガリウム酸化物と InSb とのぬれ性がよく球状にならないこと、また InSb の融点が低く、蒸気圧も低いことから、熔融後も膜形状が保持され、測定が可能だったと考えられる。InSb とガリウム酸化物の保護層といった特別な組み合わせにより、熔融後も膜形状を保っていたと考えられるのである。我々もこの方法をカルコゲナイド

膜に適用することを試みたが、400 °C - 500°Cで試料の破壊が起きるため、測定は不可能であった。

上記の理由により、カルコゲナイドの膜状での測定は非常に困難と判断し、バルクとして熔融状態の複素屈折率測定の可能性を検討した。Ohkubo らのように膜の状態での測定が可能となる InSb とガリウム酸化物のような特別な組み合わせが存在するかもしれないが、その組み合わせを探すのは容易ではない。バルクでの測定はそのような特別な組み合わせを探すことなく、汎用性がある。今後超解像再生に適した機能材料が見いだされたとしても、対応が可能である。

バルク材料の熔融状態での複素屈折率測定は、Yagi らによって報告されている[14]。加熱炉内で、金属を熔融し単色レーザー(He-Ne レーザー、波長 633nm)を照射して測定を行っている。同じ方法では、カルコゲナイドは反応性が高いため、単に熔融するだけでは、酸化・蒸散[15]が激しく起こる。そのため測定面が酸化膜に覆われたりや測定光が試料蒸気により散乱されてしまい測定は不可能である。

このような背景のもと、本論文では、カルコゲナイドの熔融状態での複素屈折率測定について述べる。バルクを対象とし、高温熔融状態での酸化や蒸散を防止する試料準備法開発や分光エリプソメトリを用いた装置の構築について記す。試料として代表的なカルコゲナイドである Sb_2Te_3 を選び、求めた複素屈折率から Sb_2Te_3 の固体と熔融状態の光学遷移、状態密度の違いを議論し、複素屈折率の起源を探る。

2. 試料準備と測定装置

複素屈折率測定には、分光エリプソメトリを採用した。その理由は、本研究ではバルクの測定となるため、透過と反射の測定から複素屈折率を求めることができないこと、エリプソメトリは偏光を用いるため、光強度の絶対値測定が不要であり測定精度が高いことである。なおエリプソメトリにおいて、単色ではなく分光を採用したのは、多波長測定による精度と信頼性が単色より高いことや複素屈折率の波長依存性から電子構造が議論可能なことが理由である。試料として選んだ Sb_2Te_3 は、代表的なカルコゲナイドであること、またコングルーエントに融解するため、融解・凝固を繰り返しても偏析がおきない[16]こと、他のカルコゲナイドと比べて酸化物が少ないことから安定した測定が可能であるためこの試料とした。

2.1 試料準備

「はじめに」で述べたように、カルコゲナイドは、反応性が高く、大気中で溶融すると酸化・蒸散[15]する。それを防止する工夫が必要不可欠となる。さらに測定上の要求として、光学的に平坦な面を試料に作り出す必要がある。分光エリプソの測定では、試料からの反射光を分析するため、凹凸面では光が散乱してしまい検出が困難になり、更に凹凸により偏光の情報も失われてしまうからである。この2つの問題に対し、本研究では試料を石英セルへ真空封入し、かつ底面を測定面とすることで解決を図った。石英セルへの真空封入は、酸化防止、封入することで内部は熱平衡となり蒸散の防止になる。また、溶融した Sb_2Te_3 は石英セルの底面に沿うので、石英セルの底面を光学的に平坦にすれば測定上必要な平坦な面が Sb_2Te_3 に得られる。更に底面測定の利点として、比較的酸化物の少ない状態が底面に実現できるという点がある。 Sb_2Te_3 中の残留酸化物（市販の Sb_2Te_3 をそのまま用い、還元処理等をしていないため）は、 Sb_2Te_3 よりも軽いため試料上部に浮き、比較的酸化物少なくなるからである。以上のことから、石英セルへの真空封入とセル底面を測定対象とすることに決定した。

石英セルは、平坦な（表面粗さ 30nm 程度）石英板を6枚組み合わせ、オプティカルコンタクトと呼ばれる接合法で作製した。この方法では、溶接と異なり低温（300℃以下）で接合するため、光学測定で致命的となる歪みが生じない。形状は幅 20mm、奥行き 20mm、高さ 10mm で、真空引きと試料入れ口として、石英管（外径 3mm、長さ 30mm）を取り付けた。一連の試料準備手順を Fig. 2 の (a) に示す。市販の Sb_2Te_3 （高純度化学、純度 99.99%）を石英セルに入れ、その後、数 Pa まで真空を引き、封入をした。このように作製した試料は、一旦溶融し、破損がないことを確かめ、測定用の試料とした。このような手順を経て、一度溶融した試料の写真を Fig. 2 の (b) に載せた。上部に見えている金属光沢が Sb_2Te_3 である。表面に凹凸がみられるが、溶融時にはほぼ鏡面となる。右上部に見られる白い箇所は、石英と Sb_2Te_3 との隙間が生じているため、乱反射で白くなっている。

2.2 測定装置

装置の概観と写真を Fig. 3 に載せる。図中の (a) は概観図、(b) は全体の写真、(c) は加熱炉から取り出した試料

Fig. 2 Procedure of sample preparation (a) and photograph of a quartz cell with enclosed Sb_2Te_3 after melting (b).

台の写真である。(a)の概観図から、加熱機構である赤外線加熱、分光エリプソメトリの配置がわかる。また本装置では底面に光を導入するため、プリズムによる全反射光学系を設けた。2回の全反射で、試料の底面に光を照射し、反射光も同じプリズムにより、光検出器へと導かれる。装置全体の大きさは、高さ 1m、幅 80cm、奥行き 50cm 程度である。(b)で見られる左右の黒い箱が分光エリプソメータ、写真上部で輝いている部分が赤外線ランプである。加熱炉は円筒形であり、(b)では試料台がセットされている状態となっている。(c)は取り出した試料台であり、 Sb_2Te_3 を封入した石英セルの状態や温度測定用の K 型熱電対をセルの側面に配置したことが見て取れる。

赤外線加熱機構ならびに加熱炉は、サーモ理工社製のものを使用した。Fig. 3(a)で示すように赤外線ランプの光を楕円ミラーで集光し、その光を石英ロッドに導入し、その他端から赤外線を放射、試料を加熱する。赤外線を試料に絞って照射するため、試料のみを加熱できるという特徴を持つ。通常の電気炉は炉全体を加熱するので周囲への熱伝導、熱放射を防止するため、炉全体の冷却や

Fig.3 Schematic cross-sectional view of a developed system (a), photograph of a whole system (b), and sample stage(c).

放射熱の遮断といった対策を施す必要がある。一方、赤外線加熱では、試料の加熱に絞られるため、そのような対策は電気炉に比べ簡便ですむ。

2.3 分光エリプソメトリ原理

光学測定法として採用した分光エリプソメトリは、試料の屈折率を測定する方法として広く用いられている。試料への入射光の偏光状態を既知とし、反射光の偏光状態がどのように変化したかによって試料の屈折率や膜厚を求めることが可能である[17]。 p 偏光（電場成分が試料に垂直）と s 偏光（電場成分が試料と平行）の強度比と位相差を求めるため、全体の光強度が変化しても測定が可能という特徴を持つ。また偏光状態の変化は、試料表面の状態に敏感なため、極薄膜（1nm 以下）の屈折率や膜厚をも求めることができる。一般に反射光は楕円偏光となるので、その状態を表すため、分光エリプソメトリの測定では、 ψ と Δ という二つの値を用いる。 ψ は p 偏光と s 偏光の振幅比から決められる値、 Δ は p 偏光と s 偏光の位相差を角度で示したものである。 p 偏光と s 偏光の振幅反射率をそれぞれ r_p 、 r_s とすると、

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\psi \exp(i\Delta) \quad (1)$$

と表される。 $\tan\psi$ が振幅比を表しており、この ψ が実測で求まる。実測された ψ と Δ に理論曲線をフィッティングさせ、それから屈折率を求める。 ψ と Δ とも単位は角度となる。

使用した分光エリプソメータはジェー・エー・ウーラム社製の M-2000 である。測定波長範囲を 300-1000nm とした。光ディスクに用いられる波長（405nm と 635nm）が含まれる範囲であり、また複素屈折率を求めるためのフィッティングで十分なことからこの範囲を定めた。

3. 測定結果

3.1 再現性の確認

Fig.4 に測定時の温度プロファイルとそのとき分光エリプソメータで測定された ψ (°) の変化を示す。温度範囲は、 Sb_2Te_3 の融点 630°C に対し $\pm 100^\circ\text{C}$ である 530°C から 730°C で設定した。 530°C は、固体で測定できる下限の温度（理由は後述する）であり、 730°C という温度は、熔融状態を実現する上で十分な温度であることから決定をした。グラフ上での ψ は測定波長範囲から特定の 5 波長に対する結果を抜粋したものである。熔融状態ではいずれの波長でも ψ は約 43° と小さく、凝固すると $45\text{--}46^\circ$ と大きくなるのがわかる。試料を 3 回融解させたときに、熔融時に計測された ψ にばらつきはあるものの（例えば

Fig. 4 Temperature dependence of ψ at five wavelengths. The upper graph shows the recorded temperature as a function of time.

波長 550 nm で 730°C において $\pm 0.3^\circ$ 程度)、熔融・凝固時の ψ 変化には再現性があることがわかる。このことは、試料の酸化や偏析が生じていないことを示している。例えば、酸化が進んだ場合、 ψ は徐々に低角度側へと変化（通常、酸化が進むと透明になり、それに伴い p 偏光の反射強度が s 偏光に比べ小さくなるため、 $\tan \psi$ の減少 = ψ の減少となる）して行くが、グラフ上でその傾向はみられない。このような ψ の再現性より、本研究の試料準備および測定方法が Sb_2Te_3 の複素屈折率測定に有効といえる。500°C 以下（時間で 60 分以降）では、 ψ の急激な低下が見られる。これは Sb_2Te_3 の屈折率が冷却によって変化しているのではなく、固体 Sb_2Te_3 の収縮により、石英セルと試料との間に空間が生じ、その空間が測定値に影響を及ぼすからである。そのため、測定では余裕を考慮 530°C を測定の下限温度とした。

3.2 分光エリプソメトリの ψ と Δ 、および解析

測定波長範囲での ψ と Δ の結果を Fig. 5 に示す。赤線が熔融時（730°C）、青線が固体時（530°C）の値である。波長 700nm より長波長では、 S/N 比が低い、これは検出器の感度が低下しているためである。 ψ と Δ の結果から、屈折率を算出するため、ローレンツモデルを用いて、フィッティングを行った結果が図中の黒い破線である。 ψ と Δ とともによいフィッティングできたことがわかる。このフィッティングから、屈折率を求めた結果を Fig. 6(a) に示す。青線が固体、赤線が熔融時の場合で、実線が複

Fig. 5 ψ and Δ of melt (red) and solid (blue) states. The black dashed lines are fitting curves from a single Lorentz oscillator model.

素屈折率の実部 (n)、破線が複素屈折率の虚部 (k) を示している。比較のため、アモルファスと結晶の屈折率を Fig. 6(b) に載せた。わかり易くするため、横軸と縦軸のスケールを (a) と (b) の図で一致させた。緑線がアモルファス、茶線が結晶の場合を表し、実線、破線は n と k である。アモルファスと結晶の複素屈折率も我々で測定しており、シリコン基板上に 100nm の Sb_2Te_3 をスパッタ法で成膜した試料で行った。成膜のみをアモルファス試料、250°C で 5 分加熱をしたものを結晶試料とした。測定は全て室温で行っている。 Sb_2Te_3 は結晶とアモルファスでは

Fig. 6 (a): Complex refractive indices for Sb_2Te_3 over the wavelength range from 300-1000-nm for the solid at 530°C and the melt at 730°C. The blue and red lines indicate the solid and the melt. The solid and dashed lines show the real and imaginary part of the complex refractive index. (b): Complex refractive indices for amorphous and crystallized Sb_2Te_3 over the wavelength range from 300-1000-nm at room temperature. The green and brown lines indicate the amorphous and crystallized phases. The solid and dashed lines indicate the real and imaginary parts of the complex refractive index.

とんど複素屈折率が変わらないことがわかっており[18]、本測定でも2相はほとんど同じである。結晶（茶線）、アモルファス（緑線）、固体（青線）で屈折率の特徴は類似していることがわかる。 n は長波長になるに従い増加し、900nm近傍で増加が飽和する。 k は600nm近傍にピークを持ち、それより短波長、長波長で低下していることがわかる。530℃で測定された固体の n 、 k と室温で測定された薄膜結晶の n 、 k の値が異なっているが、この違いは、室温と530℃という温度が複素屈折率に影響を与えている（サーモフレクタンス現象）と考えている。

一方、熔融時の複素屈折率（赤線）は、他の場合と大きく異なる。 n は波長とともに単調増加となり、その変化も小さくなっている。また、 k は、波長600nm付近のピークが消失し、ほぼ波長に依存のない構造となっていることがわかる。また、固体の k と比較すると、測定波長範囲に渡り、その値は低下している。 k の低下は、吸収の低下を表していることから、熔融時の Sb_2Te_3 は、固体時より透明化していることがわかる。この事実、超解像再生時に熔融部分が開口として作用するという描像に一致する。従って、超解像再生が熔融によって引き起こされるということが明らかになった。

4. 考察

熔融状態での k は、固体の k より小さくなり、透明化することがわかった。次では、その透明化の原因について述べたい。

本研究での測定波長範囲である可視領域での光学応答は、電子遷移と密接な関係がある。そこで電子のバンド構造や状態密度から k の低下の原因を探った。最初に、 Sb_2Te_3 のエネルギーギャップ(E_g)の算出[19, 20]について述べる。 E_g は電子の詰まった状態と空いた状態までのエネルギーを表しているため、電子遷移を考えるうえで、評価すべき値である。また固体の Sb_2Te_3 の E_g は他の研究でも報告されており、本研究で求める E_g との比較が可能である。 E_g の求め方であるが、下記の式から外挿で求める。 E_g 、吸収係数(α)、光子エネルギー($h\nu$)との関係には

$$(\alpha h\nu)^r = h\nu - E_g \quad (2)$$

がある。ここで r は1/2と2の値をとり、 $r=1/2$ の場合が間接遷移型、 $r=2$ の場合が直接遷移型に対応している。

光子エネルギーと $(\alpha h\nu)^r$ のグラフを作成し、外挿により $(\alpha h\nu)^r=0$ となる $h\nu$ が E_g となる。吸収係数(α)は、屈折率の虚部(k)と波長(λ)で表され、

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (3)$$

となる。 α は、長さの逆数の単位となり、波長 λ の光の強度が、 $1/e^2$ となる距離が $4\pi k$ となることを表している。

式(3)を式(2)に代入し、求めたグラフが、Fig.7である。Fig.7(a)が $r=1/2$ （間接遷移型）、Fig.7(b)が $r=2$ （直接遷移型）として解析したグラフとなる。青線が固体状態、赤線が熔融状態を表している。黒い破線は、外挿線である。間接遷移型として解析した場合、 E_g はそれぞれ0.48 eV(固体)、0.17 eV(熔融)と算出される。他の報告によると固体の E_g は0.52 eV[20]、熔融状態の E_g はEndoらの電気伝導率の測定から0.19 eV[21]と報告されており、我々の結果とほぼ一致することがわかる。特に熔融状態

Fig. 7 Plot of the photon energy vs $(\alpha h\nu)^r$. Here, $r = 1/2$ (a) and $r = 2$ (b) are for cases of indirect and direct bandgaps, respectively. The blue and red lines indicate the solid and molten state. The black dashed lines are linear extrapolation of each plot.

において、光学的にも間接遷移の E_g が存在することが確かめられた。熔融状態においても半導体的性質を保つことがわかる。この E_g が、具体的に何を示すのかは現在第一原理計算による解明を行っているが、熔融状態は結晶学的に完全な無秩序状態ではなく、ある程度の秩序を保持した状態ではないかと推測している。

間接遷移の E_g は熔融状態で小さくなるが、透明化の原因はこれでは説明ができない。一般的に、 E_g の小さい場合吸収は大きく (k が大きく) なり、不透明になるからである。従って、間接遷移の E_g が小さくなることで k の低下に関与しているとは考えられない。さらに熔融状態と固体で求めた間接遷移の E_g は、固体でも 0.48 eV と本測定波長範囲 (4.7–1.2 eV) よりも 1/2 以上小さく、複素屈折率を決定づける要因とはならない。以上のことから、可視領域での光学的な性質を決定しているのは間接遷移の E_g ではないと結論できる。そこで直接遷移型として捉えることとした。

直接遷移型として E_g を解析した結果である Fig. 7(b) から、固体の E_g は外挿によって 1.72 eV として求まる。固体の場合には、 Sb_2Te_3 のバンド構造の報告があり、それによると価電子帯のトップから約 1.8 eV の直上に、非占有状態密度の高いバンドが存在する。この値は、我々の求めた直接遷移型の値とほぼ同じであり、矛盾しない。一方、熔融状態の E_g は直線性が悪く求めることができない。従って熔融状態での Sb_2Te_3 には、固体中に存在する特徴的な非占有状態が消失しており、直接遷移がないことを示唆していると考えられる。

上記のことを決定づけるため、誘電関数の実部 (ϵ_1) と虚部 (ϵ_2) の波長依存性を求めた。誘電関数は、光に対する物質の応答 (分極の程度) を示しており、複素屈折率と同様重要な物理量だからである。誘電関数は、屈折率 (n, k) から、以下の式

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (4)$$

で求められ、その結果が Fig. 8 である。青線が固体、赤線が熔融状態、それぞれの線で実線が ϵ_1 、破線が ϵ_2 を示している。ここで注目すべきは ϵ_2 である。固体の ϵ_2 は 1.7 eV 近傍にピークを有するのに対し、熔融状態の ϵ_2 はピークのない平坦な構造を示している。 ϵ_2 のピークは、その波

Fig. 8 The dielectric functions of the solid and molten states. The blue and red lines indicate the solid and molten states, respectively. The solid and dashed lines show the real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of the dielectric function.

長に対し光学的な励起 (共鳴) が生じていることを表すため、固体の Sb_2Te_3 には 1.7 eV 近傍に共鳴があることがわかる。この値は、外挿から求めた固体 Sb_2Te_3 の直接遷移の E_g と一致する。一方、熔融状態の Sb_2Te_3 の ϵ_2 には、ピークがなく、固体の場合のような特異的な共鳴 (吸収) が存在しない。このように誘電関数からも直接遷移の有無は、固体と熔融状態で明らかに異なることがわかる。

以上のことから、 Sb_2Te_3 の固体、熔融状態での状態密度 (Density of State, DOS) とエネルギーとの関係を Fig. 9 にまとめた。固体の場合、占有状態 (価電子帯)

Fig. 9 Schematic DOS energy diagram for solid (upper) and molten (lower) state of Sb_2Te_3 .

のトップから 0.48eV と 1.7eV の上に非占有状態が存在し、可視波長領域では、1.7eV の非占有状態への光学遷移（直接遷移）が大きく複素屈折率に影響を与える。一方、熔融状態の場合、占有状態の上 0.17eV の位置に非占有状態が存在し、ここへの遷移は間接遷移型である。固体で存在した 1.7eV の非占有状態は消失しており、これに伴い固体で特徴的な占有状態からの光学遷移（直接遷移）が消失する。この消失により、 k の低下（吸収の低下）が起こると考えられる。

4. 結 論

カルコゲン材料の高温熔融状態での複素屈折率を求め、装置製作や試料準備法の開発を行った。装置は、赤外線加熱装置や分光エリプソメータから構成され、1000℃までの加熱、可視領域での複素屈折率測定が可能となった。試料準備法の開発では、石英セルにカルコゲン試料を真空封入することで、変質や蒸散を抑え安定的な測定を可能とした。代表的なカルコゲン材料である Sb_2Te_3 を対象に測定を行い、熔融状態の複素屈折率を波長範囲 300–1000 nm に渡り求めることに成功した。上記波長範囲で、熔融状態の Sb_2Te_3 は、固体 Sb_2Te_3 より透明化していることがわかった。この透明化により Sb_2Te_3 の熔融部分が開口として作用し、超解像再生が起こっていることが明らかとなった。また複素屈折率の波長依存性から、エネルギーギャップや誘電関数を求めることができ、固体および熔融状態の Sb_2Te_3 の電子構造を議論することが可能となった。

〔謝辞〕

本研究は文部科学省科学研究費補助金基盤研究 B (No. 20360303) を受けて行われた。

参考文献

[1] K.Yasuda, M.Ono, K.Aratani, A.Fukumoto, and M.Kaneko, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993) 5210-5213.
 [2] Y.Kasami, K.Yasuda, M.Ono, A.Fukumoto, and M.Kaneko, Jpn. J. Appl. Phys. **35**(1996) 423-428.
 [3] J.Tominaga, T.Nakano, and N.Atoda, Appl. Phys. Lett. **73**(1998) 2078-2080.
 [4] T.Kikukawa, T.Nakano, T.Shima, and J.Tominaga, Appl. Phys. Lett. **81**(2002) 4697-4699.

[5] M.Kuwahara, T.Shima, A.Kolobov, and J.Tominaga, Jpn. J. Appl. Phys. **43**(2004) L8-L10.
 [6] 桑原正史、島隆之、富永淳二、映像情報メディア学会誌 **58**(2004)1429-1434.
 [7] M.Kuwahara, T.Shima, P.Fons, T.Fukaya, and J.Tominaga, J. Appl. Phys. **100**(2006) 043106(7 pages).
 [8] P.K.Khulbe, X.D.Xun, and M. Mansuripur, Appl. Opt. **39**(2000)2359-2366.
 [9] M.Kuwahara, O.Suzuki, N.Taketoshi, Y. Yamakawa, T.Yagi, P.Fons, K.Tsutsumi, M.Suzuki, T.Fukaya, J.Tominaga, and T.Baba, Jpn. J. Appl. Phys. **45**(2006) 1419-1421.
 [10] J.Orava, T.Wagner, J.Sik, J.Prikryl, M.Frumar, L.Benes, J. Appl. Phys. **104**(2008) 043523.
 [11] D.Lencer, M.Salinga, and M.Wuttig, Adv. Mat. **23**(2011)2030-2058.
 [12] S.Ohkubo, K.Aoki, and D.Eto, Appl. Phys. Lett. **92**(2008)011919.
 [13] D.Eto, K.Aoki, and S.Ohkubo, Jpn. J. Appl. Phys. **47**(2008) 6039-6041.
 [14] T.Yagi, M.Susa, and K.Nagata, J. Non-Cryst. Solids **315**(2003)54-62.
 [15] M.Kuwahara, R.Endo, T.Fukaya, T.Shima, Y.Iwanabe, P.Fons, and J.Tominaga, Jpn. J. Appl. Phys. **46**(2007) L868-L870.
 [16] S. Bordas, M.T. Clavaguer-Mora, B. Legendre, Chhay Hancheng, Thermochimica Acta **107**(1986)239-265.
 [17] 藤原裕之著、「分光エリプソメトリ」、丸善株式会社、平成 15 年。
 [18] M.Kuwahara, R.Endo, K.Tsutsumi, F.Morikasa, T.Tsuruoka, T.Fukaya, M.Suzuki, M.Susa, T.Endo, and T.Tadokoro, Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 101910(4 pages)
 [19] 菊池誠監修“アモルファス半導体の基礎”、オーム社、昭和 57 年。
 [20] J.W.Park, S.H.Eom, H.Lee, L.E.Da Silva, Y.Kang, T.Lee, and Y.Khang, Phys. Rev. B. **80**(2009) 115209(10pages).
 [21] R.Endo, S.Maeda, Y. Jinnai, R. Lan, M. Kuwahara, Y. Kobayashi, and M. Susa, Jpn. J. Appl. Phys. **49**(2010) 078003(7pages).

[Received Feb. 17, 2012, Accepted Jul. 5, 2012]