

Si ナノ結晶から Er へのエネルギー移動レートの分布解析

乾真規、藤井稔、林真至

神戸大学大学院自然科学研究科

Analysis of energy transfer rate distribution from Si nanocrystals to Er

M. Inui, M. Fujii, and S. Hayashi

The Graduate School of Science and Technology, Kobe University

We analyzed the distribution of the rate of energy transfer from Si nanocrystals to Er ions in Si nanocrystals and Er co-doped SiO₂ thin films. First, The PL decay curve of the sample containing Si nanocrystals and Er was divided by that containing only Si nanocrystals. The distribution of the energy transfer rate was obtained by inverse Laplace transform of the divided curve by using the maximum entropy method. The analysis revealed that the energy transfer rate has a peak at 1.7 msec⁻¹ and was almost independent of the PL energy. This suggests that the main rout of energy transfer is not a direct interaction between excitons in Si nanocrystals and Er³⁺ but involves localized centers.

1. はじめに

Si ナノ結晶は Er の光増感剤として働くことが知られている。これは、Si ナノ結晶から Er への高効率なエネルギー移動に起因する。しかしながら、そのエネルギー移動レートについて詳しくはわかっていない。これまで、Si ナノ結晶から Er へのエネルギー移動レートは stretched exponential function を用いて fitting を行い、Er がある場合とない場合で再結合レートをそれぞれ求め、両者を引き算することによって求めていた[1]。しかし、この方法ではエネルギー移動レートを唯一つの定数でしか得られない。複数のエネルギー移動レートが混在している場合や、エネルギー移動レートに分布がある場合、上述の方法ではその情報を知ることができない。そこで、本研究では、より理論的、解析的な方法を用いてエネルギー移動レートの分布の算出を試みる。

2. 試料作製

本研究で用いる Si ナノ結晶と Er を含む SiO₂ 膜及び Si ナノ結晶のみを含む SiO₂ 膜は

同時スパッタリング法と熱アニール法を組み合わせることによって作製する。Er をドーピングする場合は、SiO₂ ターゲット（直径 10cm）上に、Si チップ（5×15mm²×8）と Er タブレット（φ10mm×3）を円周上に対称に配置し、Er をドーピングしない場合は、Er タブレットを除いたものをターゲットとし、スパッタリングを行い、Er doped/un-doped SiO_x 膜を石英基板上に堆積する。この試料を熱アニールすることによって Si ナノ結晶が SiO₂ 中に成長する。アニール温度は 1200°C である。

3. 実験方法

Er をドーピングした場合としていない場合の再結合レートを調べるため PL (Photoluminescence) の時間応答測定を行った。励起光は、Nd:YAG レーザの三倍波をポンプ光とした光パラメトリック発振器 (OPO) からの光を用いた。波長は 457.9nm である。検出器には赤外用光電子増倍管 (PMT) を用いた。PMT の信号は、マルチチャンネルスケーラによって測定した。測定は、検

出波長をパラメータとして測定を行った。

4. 実験結果と考察

Er をドーブした場合としていない場合の Si ナノ結晶の発光減衰曲線をそれぞれ $I_{\text{withEr}}(t)$ 、 $I_{\text{woEr}}(t)$ とし、図 1(a)に示す。検出波長は 940nm である。図 1(a)に示すように $I_{\text{withEr}}(t)$ 及び $I_{\text{woEr}}(t)$ は、非指数関数的である。これは、再結合レート w に分布があるために生じる。この分布を $G(w)$ とすると、

$$I(t) = \int_0^{\infty} \frac{1}{w} G(w) \exp(-wt) dw \quad (1)$$

が成り立つ。これより、次式が成り立つ。

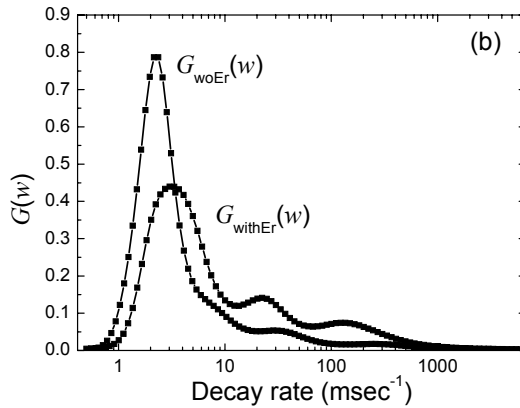
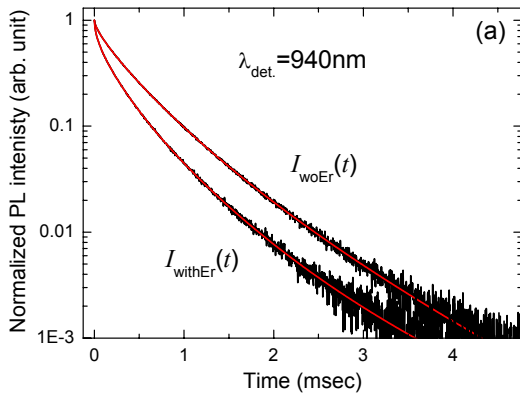


図 1 : (a)Er をドーブした場合 ($I_{\text{withEr}}(t)$) としていない場合 ($I_{\text{woEr}}(t)$) の検出波長 940nm における Si ナノ結晶の発光減衰曲線。赤の実線は MEM による fitting 結果。(b)Fitting によって得られる再結合レートの分布関数。 $G_{\text{woEr}}(w)$ から $G_{\text{withEr}}(w)$ への高レート側へのシフト量がエネルギー移動レートになる。

$$I(t) = L^{-1}[G(w)/w] \quad (2)$$

つまり、 $I(t)$ から $G(w)/w$ を求めるには、逆ラプラス変換を行う必要がある[2]。しかし、逆ラプラス変換は数学的な困難性を含んでいる。そこで本研究では、最大エントロピー法(Maximum Entropy Method : MEM)を用いて逆ラプラス変換を行う。これを用いて fitting を行った結果を図 1(a)中赤の実線に示す。Fitting は実験結果を完全に再現していることがわかる。Fitting によって得られる Er をドーブした場合($G_{\text{withEr}}(w)$)としていない場合($G_{\text{woEr}}(w)$)の分布関数をプロットすると、図 1(b)になる。分布 $G(w)$ には、次式の関係が成り立つ。

$$I(0) = \int_0^{\infty} \frac{1}{w} G(w) dw = \int_0^{\infty} G(w) d(\ln w) = 1 \quad (3)$$

これより、図 1(b)のように X 軸を Log スケールにした場合においてその面積が $I(0)$ と一致する。 $I(t)$ が $t=0$ において規格化されている場合、 $G(w)$ はその面積で規格化される。 $I(0)$ はそもそも radiative rate 及び発光に寄与する Si ナノ結晶の総数に比例するので、 $G(w)$ の強度は radiative rate によって重み付けされた Si ナノ結晶の数に比例すると考えられる。ここで Er の存在によって非輻射的なエネルギー移動レートのみが加えられると仮定すると、 $G_{\text{woEr}}(w)$ から $G_{\text{withEr}}(w)$ への高レート側へのシフト量がエネルギー移動レート w_{ET} になる。

今、エネルギー移動レートの分布を $G_{\text{ET}}(w)$ と仮定すると、式(4)が成り立つ。

$$G_{\text{woEr}}(w) * G_{\text{ET}}(w) = G_{\text{withEr}}(w) \quad (4)$$

ここで * は畳み込み積分を表す。このように畳み込み積分になるのは、今回のような分布を仮定した場合だけでなく、任意の変化量に対して成り立つ。式(4)の両辺をラプラス変換すると、分布関数のラプラス変換

は式(2)より発光減衰曲線であるので、式(5)が得られる。

$$I_{\text{woEr}}(t) \cdot I_{\text{ET}}(t) = I_{\text{withEr}}(t) \quad (5)$$

本研究では $I_{\text{ET}}(t)$ をエネルギー移動減衰曲線と呼ぶこととする。ここで、左辺が単純な掛け算になるのは畳み込み定理に起因する。式(5)より $I_{\text{ET}}(t)$ は $I_{\text{withEr}}(t)$ を $I_{\text{woEr}}(t)$ で割ることによって得られることがわかる。さらにこれを逆ラプラス変換することによって、エネルギー移動レートの分布 $G_{\text{ET}}(w)$ が得られる。逆ラプラス変換を行う際、MEMを使用するためには $I_{\text{ET}}(t)$ からベースラインを引く必要がある。今の場合、ベースラインは Er と相互作用しない、つまり $w_{\text{ET}}=0$ の Si ナノ結晶の割合 $G_{\text{ET}}(0)$ と考えることができる。図 2(a)挿入図に $I_{\text{ET}}(t)$ を示す。赤の実線は $I_{\text{withEr}}(t)$ 及び $I_{\text{woEr}}(t)$ の fitting 結果を割り算して得られる。これを用いてベースライン $G_{\text{ET}}(0)$ を図 2(a)挿入図の青の実線のように決定する。ベースラインを引いた結果が図 2(a)である。Er と相互作用していない Si ナノ結晶を除いたエネルギー移動減衰曲線も非指数関数的に減衰していることがわかる。これは複数のエネルギー移動レートが混在していることを示している。MEM で $G_{\text{ET}}(w)$ を見積もった結果が図 2(b)である。 $G_{\text{ET}}(w)$ は 3 つのピークから成るが、全てのピークを同じように扱うことはできない。これは、逆ラプラス変換の困難性に起因し、相対的に高レートなものほど、そのピークレート及び半値半幅の同定が困難になるためである。そこで、本研究では最も信頼性の高いレートの最も低いピークについてそのピークレート及び面積について調べることとする。

他の発光波長についても同様の解析を行い、得られた $G_{\text{ET}}(w)$ について最も低いピー

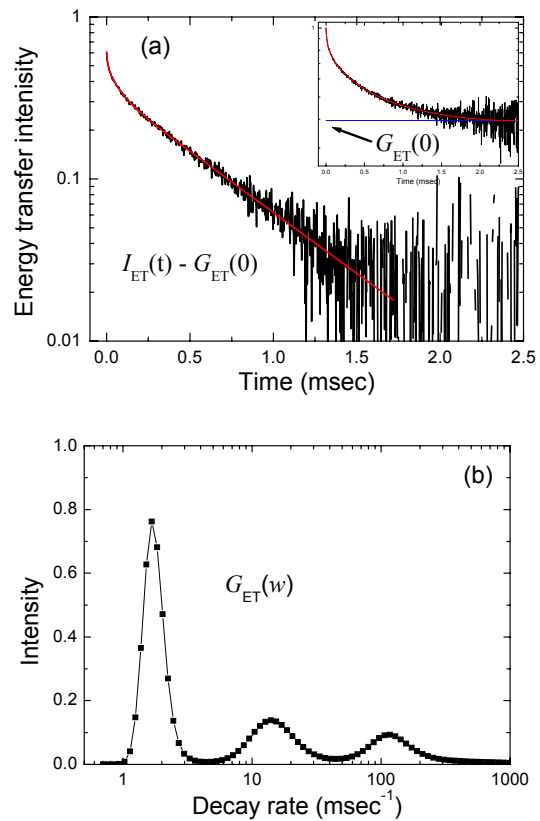


図 2 : (a)Er と相互作用しない Si ナノ結晶を引いたエネルギー移動減衰曲線と MEM による fitting 結果。挿入図は $I_{\text{withEr}}(t)/I_{\text{woEr}}(t)$ とベースライン $G_{\text{ET}}(0)$ 。(b)エネルギー移動レートの分布関数 $G_{\text{ET}}(w)$ 。

クレートを発光波長についてプロットしたのが図 3(a)である。図には従来の方法で得られるエネルギー移動レートも示している。これからわかるように、最も低いピークレートはこれまでの結果とは異なり、発光波長に依存せずおよそ 1.7msec^{-1} であることがわかる。本研究で用いた解析方法では、このレートは Er をドープすることによって付加される量であると考えられる。つまり、このピークレートがエネルギー移動に起因するレートであることを証明することはできない。しかし、もしこれがエネルギー移動レートであると仮定すると、このように

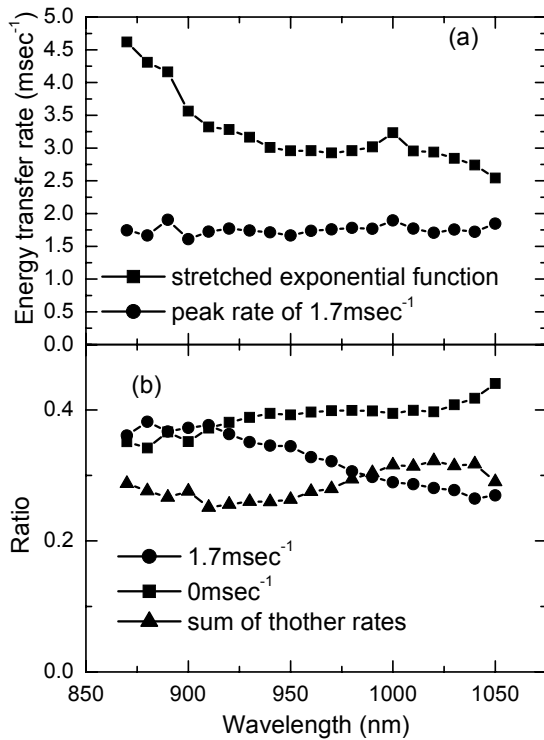


図 3 : (a) $G_{ET}(w)$ の最も低いピークレート(●)及び従来の方法で見積もられていたエネルギー移動レート(■)の発光波長依存性。(b)発光に寄与する Si ナノ結晶に対する各エネルギー移動レートでエネルギー移動する Si ナノ結晶の割合。(●)1.7msec⁻¹、(■)0msec⁻¹、(▲)その他。

発光波長つまりサイズに依存しないエネルギー移動の起源として、欠陥準位を介したエネルギー移動が考えられる。

図 3(b)は $G_{ET}(w)$ の 1.7msec⁻¹付近に見られるピークの面積(●)をプロットしている。この面積は、1.7msec⁻¹でエネルギー移動する Si ナノ結晶の割合を現している。図には $G_{ET}(0)$ つまりエネルギー移動しない Si ナノ結晶の割合(■)、及び他のレートでエネルギー移動する Si ナノ結晶の割合(▲)も示している。後者の割合は 1 から他の二つのを引くことによって得られる。1.7msec⁻¹でエネルギー移動する Si ナノ結晶は発光波長

が短くなるつまりサイズが小さくなるにつれて多くなる。サイズが大きい Si ナノ結晶ほど欠陥の数が多くなると考えられるので、サイズが小さいほどその割合が増加するのは逆の傾向を示している。しかし、欠陥の数が多くなるほど Si ナノ結晶は発光に寄与しなくなると考えられる[3]ので、この傾向は 1.7msec⁻¹で欠陥を介してエネルギー移動するモデルと矛盾しない。また、エネルギー移動しない Si ナノ結晶の割合はサイズが大きくなるにつれて増加する傾向にあり、その値は 35~45%程度である。他のレートでエネルギー移動する Si ナノ結晶の割合は 1000nm 付近にピークがある。この波長は Er の第二励起準位 980nm に近いことから、このピークは共鳴的にエネルギー移動する Si ナノ結晶の存在を示す結果であると考えられる。

5. 結論

本研究では、エネルギー移動レートの分布を論理的、解析的な方法で見積もった。その結果、Si ナノ結晶のサイズに依存しないエネルギー移動レート($w_{ET}=1.7\text{msec}^{-1}$)の存在を明らかにした。また、Er と相互作用しない Si ナノ結晶($w_{ET}=0\text{msec}^{-1}$)が 35~45%程度存在することがわかった。 $w_{ET}=0$ 、1.7msec⁻¹以外のレートでエネルギー移動する Si ナノ結晶の割合が Er の共鳴準位付近で増加することから、共鳴的にエネルギー移動する Si ナノ結晶の存在を明らかにした。

参考文献

- [1] T. Nakamura, *et al*, Phys. Rev. B **74**, 045302 (2006)
- [2] A. A. Istratov, *et al*, Rev. Sci. Instrum. **70** 1233 (1999)
- [3] S. Miura, *et al*, Phys. Rev. B **73**, 245333 (2006)