# P ドープ Si ナノ結晶の三次非線形光学特性

伊藤 雅彦、今北 健二、藤井 稔、林 真至 神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻
Third-order nonlinear optical properties of phosphorus-doped silicon nanocrystals
M. Ito, K. Imakita, M. Fujii and S. Hayashi

Department of Electrical and Electronic engineering, Kobe University

Third-order nonlinear optical properties of Phosphorus-doped silicon nanocrystals (P-doped Si-ncs) are studied by Z-scan technique in femtosecond region around 1.6 eV. The nonlinear refractive index  $(n_2)$  and two photon absorption coefficient  $(\beta)$  of P-doped Si-ncs are much larger than those of pure Si-ncs. The enhancement of  $n_2$  is accompanied by the increase of linear absorption in the same energy region, suggesting that impurity-related energy states are responsible for the large nonlinear optical properties of P-doped Si-ncs.

#### 1 はじめに

高度情報化社会の急速な発展に伴い、光通信 技術の更なる向上が求められている。光通信技 術向上の一つの手段として光インターコネク ション技術が期待されており、その基盤技術と なるのが Si フォトニクスである。Si フォトニ クスは発光・受光素子や光変調器、光導波路、 光スイッチなどの光学素子をSi をベースとす る材料で作製し、電子・光集積回路を CMOS 技術で実現することにより、既存の光通信技術 の飛躍的な発展を図る新たな技術分野である。 その強いインパクトと実現した時のメリットの 大きさから近年注目され、盛んに研究されてい る。Si 光集積回路の重要な構成要素の一つに 高速光スイッチ素子がある。その実現のために は、Si をベースとする材料で高い三次非線形光 学応答を示す材料が必要とされており、その候 補の一つに高い非線形屈折率を示す Si ナノ結 晶が考えられている [1-5]。Si ナノ結晶の高い

非線形屈折率については主に二つの起源が考え られている。一つは Si ナノ結晶界面の欠陥が 関与した準位 [1, 2]、もう一つは量子サイズ効 果により離散化した準位である [3, 5]。しかし、 これまでに報告された非線形屈折率には大きい ばらつきが見られ、高い非線形屈折率の起源に ついても決着がついていない。さらに、これま でに報告された非線形屈折率は実用化の目安と されている 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/W に届いていないため、 Si ベース高速光スイッチを実現するためには 非線形屈折率をより増大させる必要がある。

我々は非線形屈折率をより増大させる手段 として、不純物ドーピングに注目した。過去 の研究から、理論・実験の両面において不純物 ドーピングによって Si ナノ結晶の電子状態が モディファイされ、光学特性や電子輸送特性 に大きな影響を及ぼすことが知られている。こ のことから、非線形光学特性においても不純物 ドーピングが何らかの影響を及ぼすのではな いかと考えられる。我々は P をドーピングし た Si ナノ結晶の非線形光学定数 (非線形屈折率  $n_2$ ・二光子吸収係数  $\beta$ )を測定し、P ドーピン グが Si ナノ結晶の非線形光学特性にどのよう な影響を与えるか調べた [6]。

### 2 試料と実験方法

本研究で用いた P ドープ Si ナノ結晶は、同 時スパッタリングと熱アニール処理により作製 した。まず、PSG(Phosphosilicate glass) ター ゲット上に Si chip $(5 \times 15 \text{ mm})$  と SiO<sub>2</sub> chip を 配置し、同時スパッタリングすることにより Si、P、SiO<sub>2</sub>の混合膜を合成石英基板上に堆 積した。Si、P 濃度はそれぞれ Si、SiO<sub>2</sub> chip の数を変化させることで制御した。このよう に作製した混合膜を N2 雰囲気中で熱アニー ルすることにより、PSG 中に P をドーピング した Si ナノ結晶を成長させた。アニール温度 は 800~1250 の間で変化させた。非線形光 学定数の測定には Z-scan 法を用いた。測定光 源にはフェムト秒パルスレーザー (パルス幅 70-100 fsec、測定波長 775 nm、繰り返し周波 数 82 MHz) を用いた。

#### 3 実験結果と考察

図 1 は P ドープ Si ナノ結晶の非線形光 学定数の P 濃度依存性である。P がドー ピングされていない Si ナノ結晶 (PureSi ナノ結晶:  $P_2O_5$ conc. = 0mol.%)の非線形 屈折率と二光子吸収係数は、それぞれ  $1.7 \times 10^{-13}$ cm<sup>2</sup>/W、1.0cm/GW である。非線 形屈折率は $SiO_2(3.2 \times 10^{-16}$ cm<sup>2</sup>/W)やバル ク Si 結晶  $(2.7 \times 10^{-14}$ cm<sup>2</sup>/W)に比べて非常 に高い。P をドーピングすると、P 濃度が低い 領域  $(0 \sim 0.6$ mol.%)では P ドープ Si ナノ結晶 の非線形光学定数はともに P 濃度に依存せず、 PureSi ナノ結晶の値よりも小さい。これは P が Si ナノ結晶中にドーピングされることによ り供給された電子がダングリングボンドを終端

し、不活性化したため、欠陥が起源の非線形光 学定数が低下したためであると考えられる。一 方、P濃度が高い領域(0.6mol.%~)では、非線 形光学定数が増大する。この増大には、P ドー ピングにより形成されるドナー準位が関与して いると考えられる。したがって、P 濃度が高く なるほど Si ナノ結晶あたりにドーピングされ るPの数が増え、非線形光学定数が増大したと 考えられる。P をドーピングすることによって 非線形屈折率は  $7.0 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{W}$ まで、二 光子吸収係数は 7.0cm/GW まで増大する。こ れより、Si ナノ結晶中にドーピングされた P が非線形屈折率の増大に関与していることは明 らかであり、P ドーピングが Si ナノ結晶の非 線形光学特性の向上に有効な手段であることが 明らかとなった。



図 1 P ドープ Si ナノ結晶の非線形光学定数 の P 濃度依存性。非線形屈折率()、二光子 吸収係数()

P ドーピングが Si ナノ結晶の非線形屈折率 にどのように影響しているかを詳しく調べるた め、Z-scan 測定においてフェムト秒レーザー のフォトンエネルギーに対して P ドープ Si ナ ノ結晶の非線形屈折率がどのように変化するか を調べ、同じエネルギー領域における線形吸収 度と比較した。図2は P ドープ Si ナノ結晶の 非線形屈折率のフォトンエネルギー依存性であ る。挿入図に線形吸収スペクトルを示す。非線 形屈折率のスペクトルと線形吸収スペクトルを 比較すると、P濃度が高い領域では線形吸収度 も明らかな増大を示しており、PドープSiナノ 結晶の非線形屈折率の増大に線形吸収度が関与 していると考えられる。したがって、Pドープ Siナノ結晶の非線形屈折率の増大にはPドー ピングによりSiナノ結晶のバンドギャップ内 に形成された不純物準位が寄与していると考え られる。これはエネルギー準位の増加が非線形 屈折率の増大に直接的に関与していることを示 唆しており、ドーピングにより非線形光学特性 の更なる向上が可能であると考えられる。



図 2 P ドープ Si ナノ結晶の非線形屈折率 の Z-scan 測定におけるフォトンエネルギー 依存性。それぞれ P 濃度 1.2()、0.8()、 0.6()、0.4()、0()mol.% に対応する。 挿入図は Z-scan 測定と同じエネルギー領域 における線形吸収スペクトルを示す。非線形 屈折率のフォトンエネルギー依存性と同様に 色別で示す。

P ドーピングによる非線形光学特性の向上に はデバイス応用上のメリットもある。図3は 代表的なガラス材料とSiナノ結晶やPドープ Siナノ結晶を埋め込んだシリカガラスの非線 形屈折率を線形屈折率に対してプロットしたも のである。図中の曲線はMiller 則である。こ れは非線形屈折率が高い材料は線形屈折率も高 くなることを示しており、代表的なガラス材料 はこの法則に従っている。一方、Siナノ結晶の 非線形屈折率は Miller 則から大きく外れてお り、他のガラス材料に比べて非常に高い非線形 屈折率を示すにも関わらず、線形屈折率は小さ いままである。さらに、Pドープ Siナノ結晶 は Siナノ結晶の小さい線形屈折率を維持した まま、非線形屈折率のみが高くなっていること が分かる。これはシリカ光導波路やファイバへ の結合を考えた時、両者の線形屈折率差により 生じるカップリングロスを小さく抑えることが できる。これより、Pドープ Siナノ結晶は導 波路型の高速 Si 光スイッチの実現に有力な材 料であるといえる。



図 3 非線形屈折率と線形屈折率の相関図。 円()、四角()、三角()はそれぞれ代表 的なガラス材料、Siナノ結晶、PドープSiナ ノ結晶の非線形屈折率を示す。C<sub>exSi</sub>、C<sub>P</sub>は 薄膜中の過剰 Si 濃度と P 濃度を示す。ガラ ス材料の非線形屈折率と線形屈折率の値は [7] を参考にした。

#### 4 結論

P ドープ Si ナノ結晶を埋め込んだシリカガ ラスの非線形光学定数を測定した。P 濃度が高 い領域で、Si ナノ結晶の非線形光学定数の明ら かな増大が見られた。これは P ドーピングに より形成された不純物準位が関与していると考 えられる。さらに線形屈折率が小さく、非線形 屈折率のみが増大していることから、Pドーピ ングは非線形光学特性の向上に非常に有効な手 段であるといえる。しかしながら、今回得られ た PドープSiナノ結晶の非線形屈折率は実用 化の目安となる値には届いていない。より高い 非線形屈折率の実現とSiナノ結晶の非線形光 学特性のメカニズムの解明には、P濃度やSi濃 度、さらには熱アニール条件によって変化する Siナノ結晶のサイズを系統的に変化させ、これ らのパラメータが非線形屈折率にどのような影 響を及ぼすのかを詳しく調べる必要がある。

## 参考文献

- S. Vijayalakshmi, M. A. George, and H. Grebel, Appl. Phys. Lett. **70**, 708 (1997)
- [2] S. Vijayalakshmi, A. Lan, Z. lqbal, and
   H. Grebel, J. Appl. Phys. 92, 2490 (2002)
- [3] H. Hernández, P. Pellegrino, A. Martínez, et. al., J. Appl. Phys, 103, 064309 (2008)
- [4] A. López-suárez, C. Torres-Torres, R. Rangel-Rojo, J. A. Reyes-Esqueda, et. al., OPTICS EXPRESS, 17, 12, 10056 (2009)
- [5] K. Imakita, M. Ito, M. Fujii and S. Hayashi, J. Appl. Phys., **105**, 093531 (2009)
- [6] K. Imakita, M. Ito, M. Fujii and S. Hayashi, OPTICS EXPRESS, 17, 9, 7368 (2009)
- [7] R. W. Boyd, Nonlinear Optics Third Edition, Academic Press (2008)