

Bi ドープ過剰 Si 添加 SiO₂ 薄膜の近赤外発光

三輪 祐司¹、孫 洪涛²、藤井 稔¹、邱 建荣³、林 真至¹

神戸大学大学院工学研究科¹
独立行政法人物質・材料研究機構²
浙江大学硅材料国家重点実験室³

Near infrared photoluminescence from Bi-doped Si-rich SiO₂ thin film

Yuji MIWA¹, Hong-Tao Sun², Minoru FUJII¹,

Qiu Jianrong³ and Shinji HAYASHI¹

Graduate School of Engineering, Kobe University¹

National Institute for Materials Science²

State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University³

Broad near-infrared (NIR) photoluminescence (PL) is observed for Bi-doped SiO_x films prepared by co-sputtering Si, Bi₂O₃ and SiO₂ and thermal annealing. The observed spectra are similar to those of Bi-doped aluminum-silicate glasses. Since Bi-doped silica films do not show the NIR PL, oxygen deficiency in SiO_x is considered to play an important role to active the Bi related NIR center. Furthermore, we demonstrate that the NIR centers are sensitized by Si nanocrystals and Si nanoclusters and thus the NIR PL has very broad excitation band.

1.はじめに

Bi ドープガラスは近赤外領域でブロードな発光を示すことから、広帯域光増幅器の材料として注目されている [1]。Bi ドープガラスのブロードな発光は光ファイバー波長帯を広くカバーしているため、Bi ドープファイバー増幅器は希土類ドープファイバー増幅器よりも高効率の波長分割多重通信を可能にすると期待されている。また、近赤外波長可変レーザーへの応用も考えられている。

Bi の広帯域近赤外発光は Bi ドープ aluminosilicate glass 等の多成分ガラスで報告されており [2]、Bi ドープシリカガラス

では近赤外発光センターの形成が困難であると考えられていた。一方、ゾルゲル法で形成したポーラスシリカにおいては Si, O, Bi のシンプルな組成で近赤外発光が観測されている [3]。しかしながらそのメカニズムは明らかになっておらず、近赤外発光センターの本質も解明されていない。また、この Bi 濃度は数百 ppm と非常に低く応用に問題があると考えられる。

我々はポーラスシリカ表面の酸素欠損等の欠陥が Bi の近赤外発光センター形成の起源であると考えている。そこで、Bi ドープポーラスシリカに過剰 Si をドーピングし、Bi ドープ SiO_x を形成することによりシ

ブルな組成で広帯域近赤外発光を実現することを目指して研究を行う。

2. 試料作製

本研究では、Si, SiO₂, Bi₂O₃ のスパッタリングと熱処理により Bi ドープ SiO₂ 薄膜と Bi ドープ SiO_x 薄膜を作製した(図 1)。Si, O, Bi の濃度はターゲットのスパッタリングレートで制御した。膜厚はおおよそ 350nm である。

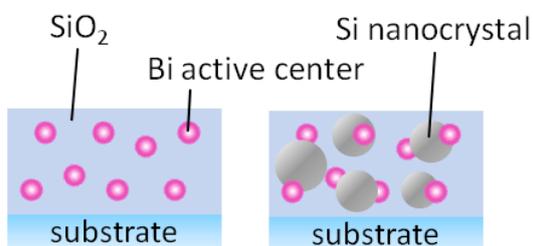


図 1：作製した試料の模式図

3. 実験結果

3.1 可視発光特性

過剰 Si 濃度を 0~30.5mol% まで変化させたときの Bi ドープ SiO_x 薄膜の可視発光スペクトルを図 2 に示す。Bi ドープ SiO₂ では発光は見られない。一方、Bi ドープ SiO_x においては可視発光が現れ、さらに過剰 Si 濃度に依存して発光スペクトルの形状が変化することがわかる。また、今回は示していないが熱処理温度を変化させても同様に発光スペクトルの形状に変化が現れる。この依存性を詳しく調べるために、試料作製条件の過剰 Si 濃度および熱処理温度を変化させたときの発光ピーク波長をプロットした(図 3)。過剰 Si 濃度および熱処理温度増加に伴い発光ピーク波長が長波長にシフトしている。この傾向は Si ナノ結晶の発光特

性と非常によく似ており[4]、このことから可視領域の発光は Si ナノ結晶に起因していると考えられる。つまり、作製した試料中に Si ナノ結晶が成長している。

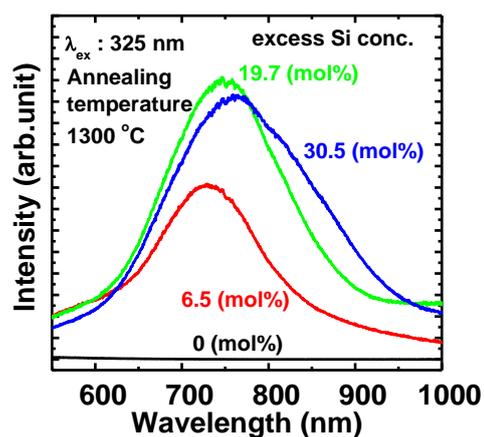


図 2：過剰 Si 濃度を変化させたときの可視発光スペクトル。熱処理温度 1100°C。励起波長 325nm。

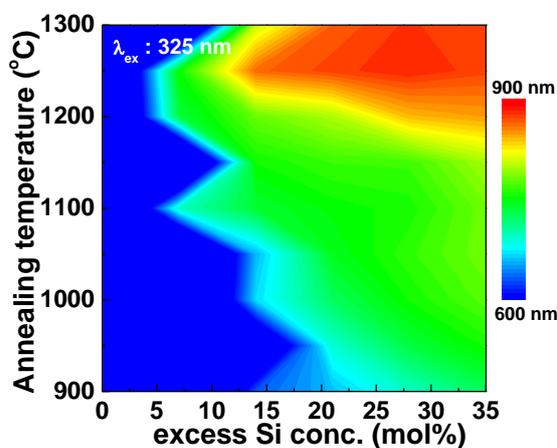


図 3：過剰 Si 濃度および熱処理温度に対して可視発光ピーク波長をプロットした図。励起波長 325nm。カラーバーは青から赤に変化すると波長が長波長にシフトすることを示している。

3.2 近赤外発光特性

図4にBiドープSiO₂およびBiドープSiO_x薄膜の近赤外発光スペクトルを示す。BiドープSiO₂薄膜では発光が検出されないが、これはAlなどの添加物がないとBi近赤外発光センターが活性化されないという過去の報告と一致する[5]。しかしながら、このBiドープSiO₂薄膜に過剰Siを添加する(BiドープSiO_x薄膜)と興味深いことに1150nm付近を中心にブロードな近赤外発光が現れる。ピーク波長(1154nm)、半値幅(159nm)、発光寿命時間(650μs)がそれぞれ過去に報告されている近赤外発光Biドープガラスとよく似た値を示していることから、この実験で得られた近赤外発光起源もBi発光センターに起因するものだと考えられる。おそらくこれはSiO_x薄膜内の酸素欠損などの欠陥によりBi発光センターが活性化されたためではないかと考えられる。以上の結果からこの試料において近赤外発光を示すBi発光センターを形成するため

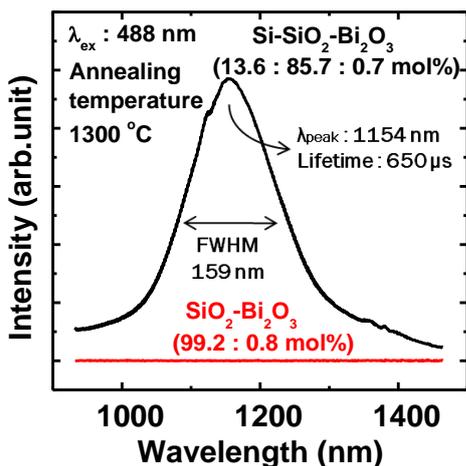


図4：BiドープSiO₂およびBiドープSiO_x薄膜(過剰Si濃度13.6mol%)の近赤外発光スペクトル。熱処理温度1300℃。励起波長488nm。

には過剰Si添加が重要と考えられる。

過剰Si濃度および熱処理温度を変化させたときの近赤外発光スペクトルをそれぞれ図5(a)、(b)に示す。図5(a)よりBi発光センターを高効率に活性化させるためには過剰Si濃度に適性値があると考えられる。さらに図5(b)より熱処理温度を増加するとスペクトルの形状がシャープになる。低温熱処理ではBiイオンの局所環境が異なり様々なサイトが存在すると考えられる。それにより様々な発光センターが形成され発

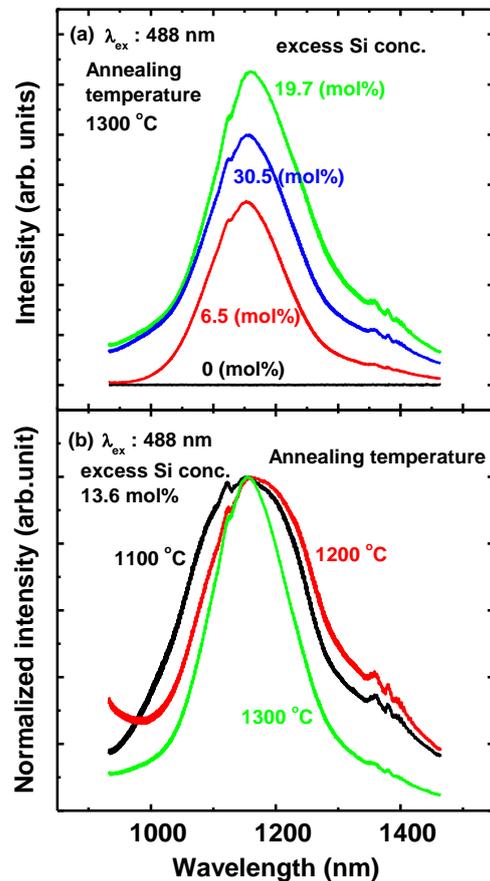


図5：(a)過剰Si濃度を変化させたときの近赤外発光スペクトル。熱処理温度1300℃。(b)熱処理温度を変化させた時の近赤外発光スペクトル。過剰Si濃度13.6mol%。

光スペクトルがブロードになる。一方、高温熱処理ではサイトのぼらつきがなくなり、発光スペクトルがシャープになる。

3.3 Si ナノ結晶および Bi 発光センターの相互作用

近赤外発光特性を詳しく調べるために、試料作製条件の過剰 Si 濃度および熱処理温度を変化させたときの発光ピーク強度をプロットした図を図 6 に示す。図 5(b)を考慮するとサイトのぼらつきが少ないとき発光強度は小さくなる。ドットで囲った部分は発光強度が強くなる試料作製領域を表している。この領域は図 3 の Si ナノ結晶のピーク波長がおよそ 700nm 付近になる試料作製領域とほぼ一致している。図 2 より Si ナノ結晶の発光スペクトルは 600~1000nm の波長をカバーしている。つまりこの発光

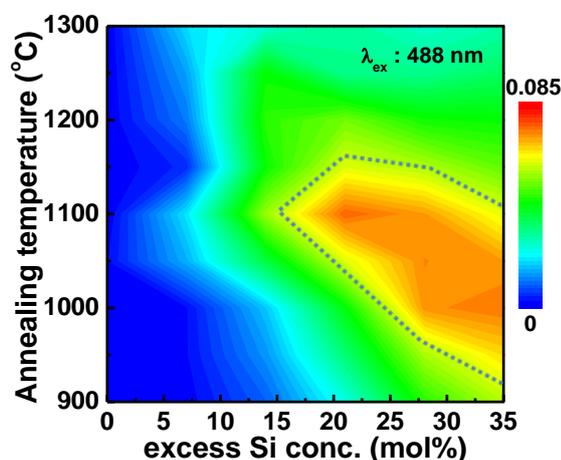


図 6：過剰 Si 濃度および熱処理温度に対して近赤外発光ピーク強度をプロットした図。励起波長 488nm。カラーバーは青から赤に変化すると発光強度が強くなることを示している。ドットで囲った領域は発光強度が強いことを示している。

領域は Bi 発光センターの 700nm 吸収バンド[6]をカバーしている。それゆえ、このバンドに対して Si ナノ結晶からのエネルギー移動が可能となり、Si ナノ結晶の発光ピーク波長が 700nm になるときにエネルギー移動が支配的に起こり、Bi 発光センターの発光強度が強くなると考えられる。一方、Si ナノ結晶の発光ピーク波長と Bi 発光センターの吸収バンドのオーバーラップが小さいとき、Si ナノ結晶からのエネルギー移動プロセスによる振る舞いは小さく、Bi 発光センターの直接励起プロセスが支配的になると考えられる。

4.まとめ

Bi ドープ SiO₂ および Bi ドープ SiO_x 薄膜を作製し発光特性を評価した。Bi ドープ SiO₂ 薄膜からは近赤外発光が得られなかった。一方、この薄膜に過剰 Si を添加した Bi ドープ SiO_x 薄膜から強い近赤外発光が現れた。さらに、ある試料作製条件において Si ナノ結晶からのエネルギー移動により Bi 発光センターが高効率に励起されることが明らかとなった。

参考文献

- [1] Y. Fujimoto, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L279 (2001).
- [2] B. Denker *et al.*, Appl. Phys. B **95**, 801 (2009).
- [3] I. Razdobreev *et al.*, Opt. Lett. **35**, 1341 (2010).
- [4] S. Takeoka *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 16820 (2000).
- [5] M. Peng *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **354**, 1221 (2008).
- [6] M. Peng *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **351**, 2388 (2005).