

PドーピングによるSiナノ結晶の3次の非線形光学応答の増大とそのメカニズムに関する研究

今北健二、伊藤雅彦、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

Enhancement of 3rd order nonlinear optical response of Si nanocrystals by P-doping.

K. Imakita, M. Ito, M. Fujii, and S. Hayashi

Department of Electrical and Electric Engineering, Kobe University

Comprehensive studies have been performed on the nonlinear optical response of Silica films containing Phosphorous (P)-doped Si nanoclusters and/or nanocrystals. In P-doped Si nanocrystals, enhancements of the nonlinear refractive index (n_2) and two photon absorption coefficients (β) relative to those of intrinsic Si nanocrystals were observed. The analysis of electron spin resonance and absorption spectra revealed that P donors are responsible for the large enhancements of n_2 and β .

1. はじめに

シリコン(Si)ナノ結晶は高い非線形光学効果を示すことが知られており、全光型光スイッチング素子への応用が期待されている。スパッタリング法やCVD法によって作製されるSiナノ結晶ドーパSiO₂薄膜をはじめ、化学的エッチングによって作製されるポーラスSiや、ゾルゲル法によって作製される有機溶媒中のSiナノ結晶に至るまで、様々な形態のSiナノ結晶について、その3次の非線形光学特性の報告がなされている[1-7]。これまでの研究で、Siナノ結晶が、バルクSiと比較して少なくとも2桁以上大きい非線形光学応答を示すことが明らかになっている。

特に、Siナノ結晶を添加したSiO₂薄膜は、既存の半導体プロセスによりSi基板上に集積できるため、期待を集めている。例えば、Siナノ結晶添加SiO₂を用いたスロット導波路をリング共振器型に加工することにより、全光型超高速光スイッチング素子を実現可能であることが報告されている[5]。Si基板上に集積できるため、既存のエレクトロニクス素子との融合が可能であり、次世代のオプトエレクトロニクス素子として、非常に期待が大きい。

一方、我々の研究室では、Siナノ結晶の非線形光学効果をさらに向上させるため

に、様々な検討を行ってきた[2,6-7]。特に近年、Siナノ結晶に不純物としてリン(P)をドーピングすることにより、その非線形光学応答を数倍程度増強させることに成功している[6]。これは不純物をドーピングすることによりSiナノ結晶の電子状態を制御する試みである。不純物ドーピングを応用することにより、Siナノ結晶の非線形光学応答をさらに増大させ、全光型光スイッチング素子をさらに高性能にできる可能性がある。

本報告では、Siナノ結晶の非線形光学応答の不純物ドーピングによる増強のメカニズムを調べるために、アニール温度、Si濃度、P濃度を変化させ、z-scan測定、ESR測定、吸収スペクトル測定を行った。これらの結果に基づいて、非線形光学応答に及ぼす不純物ドーピングの効果について議論する。

2. 試料と実験方法

本研究で用いたPドーパ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チップとSiO₂チップを配置し、同時スパッタリングすることにより、Si,P,SiO₂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, SiO₂

チップの数を変化させることで制御した。上記混合膜を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。またPをドーピングしないサンプルを作製する際には、PSGの代わりにSiO₂をスパッタリングターゲットとして用いた。アニール温度は800°Cから1250°C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のパルスレーザー(パルス幅70-100fsec)、測定波長775nm、繰り返し周波数82MHzを用いた。

3. 実験結果と考察

図1(a)はPをドーピングしたSiナノ結晶(PSG:Si-nc)とPをドーピングしていないSiナノ結晶(SiO₂:Si-nc)のz-scan測定結果である。実線は理論フィッティング結果、プロットは実測結果である。PSG:Si-ncの膜中のP濃度は0.68at.%である。また膜中のSi濃度はそれぞれ53.4%(SiO₂:Si-nc)、54.2%(PSG:Si-nc)である。アニール温度はいずれのサンプルも1250°Cとした。図1(a)より、Pをドーピングすることにより、Siナノ結晶の非線形光学応答が数倍増強していることを確認できる。

Pドーピングによる非線形光学応答増強のメカニズムを調べるために非線形屈折率のアニール温度依存性を評価した。その結果を図1(b)に記す。まずSiO₂:Si-ncに注目する。SiO₂:Si-ncの非線形屈折率は、アニールしていないサンプル(as-depo)が最も高く、600°Cでアニールしたサンプルが最も低い。また、600°Cからアニール温度を上げるに従って、その非線形屈折率は徐々に増加し、800-900°C付近で極大を迎え、さらにアニール温度を上げると徐々に下がり始める。一方PSG:Si-ncの非線形屈折率のアニール温度依存性は、SiO₂:Si-ncのそれとは異なる挙動を示す。PSG:Si-ncの非線形屈折率は、800°Cから1250°Cのアニール温度範囲において、アニール温度の上昇とともに単調に上昇し続けていることがわかる。図2は、(a)SiO₂:Si-ncと(b)PSG:Si-ncのESR

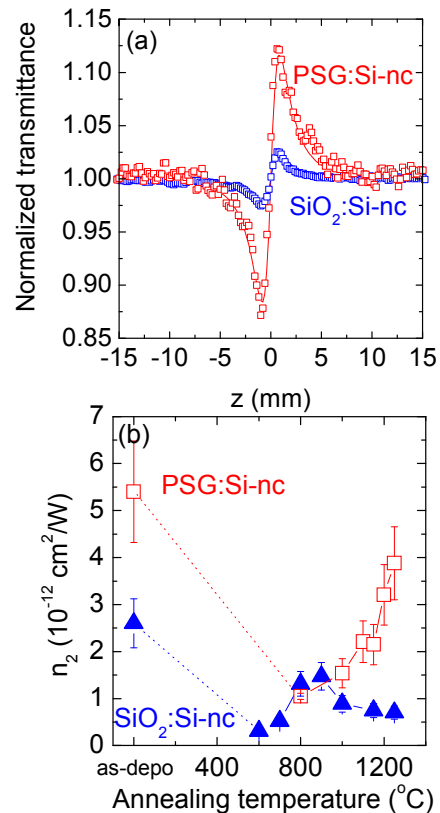


図1: PをドーピングしたSiナノ結晶、及びPをドーピングしないSiナノ結晶の3次の非線形屈折率のアニール温度依存性。

測定の結果である。図2(a)、図2(b)中の336mT付近のピークはサンプル膜中の欠陥に起因する。g値は2.004-2.006程度であり、Siナノ結晶とSiO₂の界面のP_bセンター、あるいは、SiO_x膜中のEXセンターに帰属される(比率はアニール温度に依存)[7]。図2(c)に、ESR信号の積分値を、横軸にアニール温度をとってプロットした。図1(b)と図2(c)を比較すると、SiO₂:Si-ncのESR信号強度のアニール温度依存性は、SiO₂:Si-ncの非線形屈折率のアニール温度依存性と同様の傾向を示し、アニール温度800-900°C付近に極大を示していることがわかる。この結果は、SiO₂:Si-ncのサンプルの非線形光学応答の起源として、EXセンターやP_bセンターが重要な役割を果たしていることを示している。なおこれらの欠陥の量はアニール温度の上昇とともに減少し特にアニール温度が高いサンプル(特に1200°C以上)ではこ

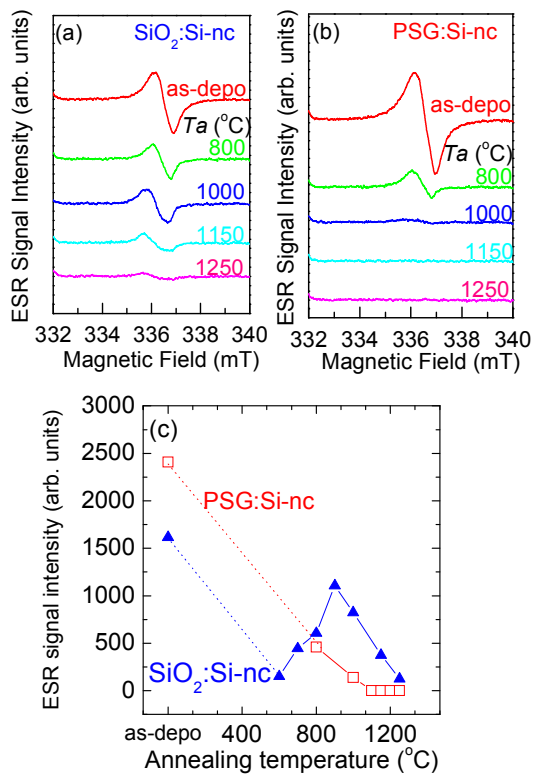


図2: ESR測定結果(a)PSG中のSiナノ結晶、(b)SiO₂中のSiナノ結晶(c)アニール温度依存性

これらの欠陥だけではなくSiナノ結晶の量子化された準位間の電子遷移も非線形光学応答の起源として重要な役割を果たすことがわかっている[7]。

一方、図2(c)と図1(b)を比較すると、PSG:Si-ncについては、ESR信号強度と非線形屈折率の間に相関がないことがわかる。図2(c)より、PSG:Si-ncのESR信号はアニール温度の上昇とともに単調に減少する。一方で図1(b)より、PSG:Si-ncの非線形屈折率は、800°Cで最小値となり、800°C以上では、アニール温度の増加とともに単調に増加し続ける。この結果は、アニール温度800°C以上で観測されるPドーピングによるSiナノ結晶の非線形光学応答の増強が、EXセンターやP₀センター等の欠陥量の増加によるものではないことを示している。

PドーピングによるSiナノ結晶の非線形光学応答の増大の起源を調べるために、PSG:Si-ncの吸収スペクトルを評価した。図

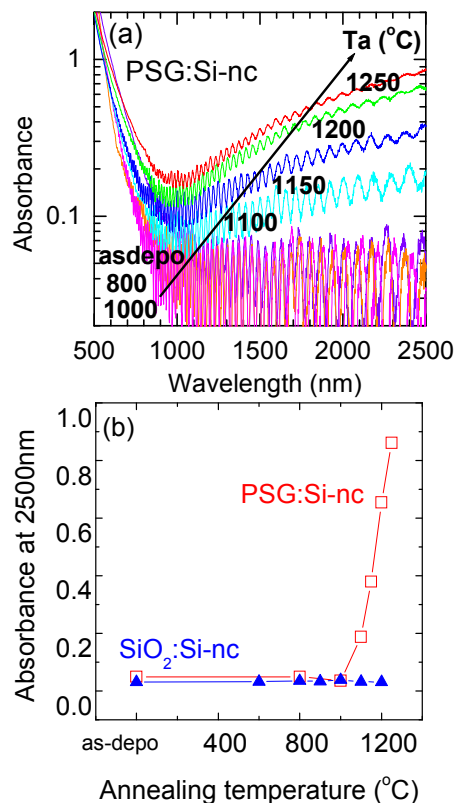


図3 (a)PSG中のSiナノ結晶の吸収スペクトル(b)2500nmにおける吸光度のアニール温度依存性

3(a)にその結果を示す。1000nm以下に見える吸収は、Siのバンド間遷移に起因する吸収であり、1000nm以上の吸収は、PドナーによってSiナノ結晶内に供給された過剰電子のバンド内遷移に起因する吸収である。アニール温度の上昇とともに過剰電子による吸収が増大していくことを確認できる。この結果は、アニール温度が上昇するに従って、Siナノ結晶内にドーピングされるPドナーの量が増加していくことを示している。図3(b)には、過剰電子による、2500nmにおける吸収の大きさを、横軸にアニール温度をとってプロットしている。アニール温度が1000°Cを超えると、PSG:Si-ncの吸収スペクトルには、過剰電子による吸収が現れる。また、アニール温度の上昇とともにこの吸収量は増加する。なお、SiO₂:Si-ncの吸収スペクトルには、過剰電子に起因する吸収は現れなかった。

図1(b)、図3(b)を比較すると、アニール温度の高い領域において、PSG:Si-ncの非線形屈折率のアニール温度依存性と、2500nmにおけるSiナノ結晶内の過剰電子による吸収のアニール温度依存性に相関があることがわかる。すなわち、アニール温度800°C以上の範囲において、PSG:Si-ncの非線形屈折率、及び過剰電子による吸収は、アニール温度の上昇とともに、単調に増加し続ける。この結果は、PドーピングによるSiナノ結晶の非線形屈折率の増大が、Siナノ結晶内のPドナーによるものである可能性を示唆するものである。

Siナノ結晶内のPドナーと非線形屈折率の関係をさらに調べるために、PSG:Si-nc中のSi濃度、P濃度、アニール温度を系統的に変化させ、3次の線形屈折率を評価した。図4は縦軸にPSG:Si-ncの非線形屈折率を、横軸に2500nmにおける吸光度をとってプロットしたものである。非線形屈折率と2500nmにおける吸光度に相関があることがわかる。この結果は、Siナノ結晶内にドーピングされるPドナーの個数が多いほど、その非線形光学応答が大きくなることを示している。

PドナーによるSiナノ結晶の非線形屈折率増大の起源としては、(i)PドナーによってSiナノ結晶内に供給される過剰電子によるバンド内遷移、(ii)Pドナーによって形成される不純物準位を介したバンド間遷移、の二つの可能性が考えられる。現在のところ、いずれのメカニズムであるか断定するデータは存在しない。メカニズムの解明には今後さらなる実験、解析が必要である。

4 結論

PをドーピングしたSiナノ結晶を作製し、その非線形光学特性について調べた。Si濃度、P濃度、アニール温度を広い範囲で変化させ系統的にサンプルを作製し、非線形屈折率、線形吸収スペクトル、ESRスペクトルを評価した結果、PドーピングによるSiナノ結晶の非線形光学応答の増大は、サンプル膜中の欠陥によるものではなく、Si

ナノ結晶内にドーピングされたPドナーによるものであることが明らかになった。従って、今後、Siナノ結晶内の不純物ドーピングをさらに制御することで、さらなる非線形光学応答の増大が期待できる。

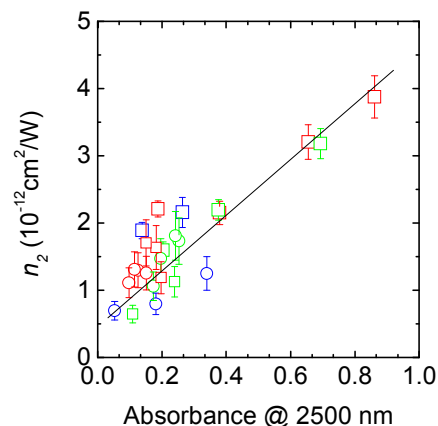


図4 PドーピングしたSiナノ結晶の非線形屈折率。横軸は2500nmにおける吸光度。

5. 参考文献

- [1] G. Vijaya Prakash, M. Cazzaneli, Z. Gaburro, L. Pavesi, F. Lacona, G. Franzo, and F. Priolo, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002), 4607.
- [2] K. Imakita, M. Ito, M. Fujii, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* 105 (2009), 093531.
- [3] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, and A. Mito, *Phys. Rev. B* 52 (1995), 10752-55
- [4] E. Borsella, M. Falconieri, S. Botti, S. Martelli, F. Bignoli, L. Costa, S. Grandi, Luigi Sangaletti, B. Allieri, L. Depero, *Materials Science and Engineering B*, 79 (2001), 55.
- [5] A. Martinez, J. Blasco, P. Sanchis, J V Galan, J. Garcia-Ruperez, E. Jordana, P. Gautier, Y. Lebour, S. Hernandez, R. Guider, N. Dalosso, B. Garrido, J M Fedeli, L. Pavesi, and J. Marti, *Nano Lett.* 10 (2010), 1506-1511.
- [6] K. Imakita, M. Ito, M. Fujii, and S. Hayashi, *Optics Express*, 17 (2009), 17, 97368-76.
- [7] M. Ito, K. Imakita, M. Fujii, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* 108 (2010), 063512.