

Ge_x(SiO₂)_{1-x} 薄膜からの第二次高調波発生

河村息吹、今北健二、藤井稔、林真至

神戸大学院 電気電子工学専攻

Ibuki kawamura, Kenji Imakita^{1,a)}, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi

¹Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering,
Kobe University, Rokkodai, Nada, Kobe, 657-8501, Japan

Second-order nonlinear optical properties of sputter-deposited Ge-doped SiO₂ thin films were investigated. It was shown that the second-order nonlinearity of SiO₂, which vanishes in the electric-dipole approximation due to the centrosymmetric structure, can be significantly enhanced by Ge doping. The observed maximum value of d_{33} was 8.2 pm/V, which is 4 times larger than d_{22} of β -BaB₂O₄ crystal. Strong correlation was observed between the d_{eff} values and the electron spin resonance signals arising from GeP_b centers, suggesting that GeP_b centers are the most probable origin of the large second-order nonlinearity.

1、はじめに

近年、シリコン(Si)フォトリソグラフィの実現に向けた非線形光学材料が注目を集めている。特に、2次非線形光学材料は、CMOS互換の電気光学素子や波長変換素子への応用が期待されており、近年盛んに研究されている。しかしながら、Siのように反転対称性を有する材料では2次非線形光学効果は生じない。そこで、Siベース材料に2次非線形光学性を誘起するために、多くの研究が成されている。例えば、GeO₂をドーピングしたSiO₂薄膜に、高温下で直流電圧を印加しながら紫外線を照射する(UVポーリング)を行う事で2次非線形性を誘起出来ること報告されている。その2次非線形性の起源は、UVポーリング時に誘起された酸素欠乏欠陥である[1-3]。また、Si導波路上にシリコンナイトライド(SiN)レイヤーを作製し、Si導波路に応力を誘起する事で2次非線形性を誘起するという研究も成されている[4]。さらに近年、アモルファス状態の薄膜で2次非線形性を有する材料が報告されており、デバイスへの応用に向けた期待が高まっている。例えば、電子ビーム蒸着で作成したSiO薄膜や、スパッタリング法で作成したSiN薄膜などが報告されている[5,6]。しかしながら、このようなアモルファス状態で2次非線形性を有するSiベース薄膜は上記の2種類しか報告されておらず、その非線形性の起源に関しては解明されていない。

本研究では、CMOS互換を有するアモルファス2次非線形光学材料の開発を目的とした。我々は、反転対称性を有し、原理的に2次非線形性を示さないSiO₂薄膜にゲルマニウム(Ge)をドーピングする事により2次非線形性を誘起できる事を発見した。作製したGeドーピングSiO₂薄膜(Ge_x(SiO₂)_{1-x})の実効的2次非線形光学定数(d_{eff})の値は最大で約5.48pm/Vであった。この値は、代表的な2次非線形光学結晶である β -BaB₂O₄(BBO)結晶の値を2倍以上上回る。また、SHGシグナルの膜厚依存性および電子スピン共鳴(ESR)測定の結果から、試料の2次非線形性の起源に関して議論を行った。

2、試料と実験方法

試料作成には同時スパッタリング法を用いた。Ge_x(SiO₂)_{1-x}薄膜はSiO₂ターゲット上にGeチップを対称に配置し、Arガス中2×10⁻²Torr中、パワー200Wで同時スパッタリングすることにより、各元素が原子レベルで混ざり合った混合薄膜を溶融石英基板上(5×15mm²)に堆積させた。試料膜厚は約1 μ mであった。また、その混合薄膜に窒素雰囲気中において熱アニールを施した。エネルギー分散型X線分析(EDS)の測定結果により、Ge濃度は0から15.2at.%まで変化している事が明らかになった。

試料の2次非線形光学定数の評価には、第2次高調波発生(SHG)測定を用いた。光源としてパルス幅70fsec、繰返し周波数82MHzのモードロックチタンサファイアレーザーを用いた。励起波長は800nm、半値幅は約10nmとした。検出器として光電子増倍管(PMT)を用いた。励起光の偏光方向はグラプリズム(GP)と $\lambda/2$ 板を用いて変化させた。入射光の偏光方向をP偏光として、Maker-fringe法により得られたSHGシグナルとSHGスペクトルを解析する事により、試料の吸収を考慮して d_{eff} 値を導出した[7]。Maker-fringe法による測定の際、試料平面に対して垂直入射する入射光角度を0°と定義した。リファレンスとしてBBO結晶を用いた。

3、実験結果と考察

図1(a)、(b)に、Ge_x(SiO₂)_{1-x}薄膜のGe3d、Si2p領域でのXPSスペクトルのGe濃度依存性を示す。図1(a)より、Ge3d領域において29.4eV、33.0eVにGe⁰、Ge⁴⁺に起因するピークが観測された。この結果は、薄膜の堆積時にGeクラスターとGeO₂が生成された事を示している。また、図1(b)より、Si2p領域において、Ge濃度に依存せず103.2eVにSi⁴⁺に起因するピークが観測された。この結果は、薄膜の堆積時にSiO₂が生成されており、Ge-Si間の結合は存在しない事を示している。また、図1(c)にGe_x(SiO₂)_{1-x}薄膜の透過スペクトルのGe濃度依存性を示す。Ge濃度が増加するに従って、可視領域での透過率は減少している。これは、薄膜内のGeク

^{a)}Electronic mail: imakita@eedept.kobe-u.ac.jp

ラスターの増加に伴う吸収の増加が原因であると考えられる。一方、光通信デバイスにおいて重要な近赤外領域においては、Ge 濃度に依存せず高い透過率を示している。

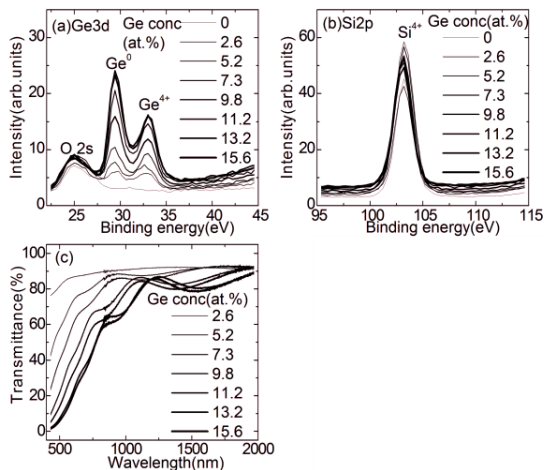


図 1 $\text{Ge}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 薄膜の(a)Ge3d, (b)Si2p 領域での XPS スペクトルの Ge 濃度依存性。(c) $\text{Ge}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 薄膜の透過スペクトルの Ge 濃度依存性。

図 2(a)に、SHG スペクトルの Ge 濃度依存性を示す。入射光角度は 50° とした。Ge 濃度に依存せず、 400nm にピークが観測され、スペクトルの半値幅は約 4.5nm であった。これらの値は、励起光の波長、半値幅の約半分であり、得られたスペクトルが試料から誘起された SHG である事を示している。Ge 濃度が $0\text{at.}\%$ の時、SHG シグナルは検出限界以下であった。図 2(b)に、Maker-fringe 法により得られた SHG シグナルの入射光角度依存性を示す。Ge 濃度に依存せず、SHG シグナルは 0° では観測されず、 $\pm 50^\circ$ で最大値となった。得られた Maker-fringe シグナルの形状は、面内等方性を有する熱ポリングを施したガラス等から得られた結果と一致している[8,9]。図 2(c)の左軸に、SHG シグナルの Ge 濃度依存性を示す。Ge 濃度が $5.2\text{at.}\%$ で SHG シグナルは最大値を取り、それよりも高濃度側では減少する。この減少は、高濃度側では吸収の影響が増大する事に起因している。図 2(c)の右軸に、試料の吸収を考慮して得られた d_{eff} の Ge 濃度依存性を示す。 d_{eff} は、Ge 濃度 $11.2\text{at.}\%$ で最大値 5.48pm/V となった。この値は、BBO 結晶の d_{eff} を 2 倍以上上回る。

図 3(a)に、透過スペクトルのアニール温度依存性を示す。アニール温度 400°C までは透過率は減少するが、その後はアニール温度の増加に従って増加する。図 3(b)に、SHG スペクトルのアニール温度依存性を示す。SHG 強度はアニール温度の増加に従って減少しており、 850°C では検出限界以下であった。図 3(c)の左軸に SHG 強度、右軸に d_{eff} の Ge 濃度依存性を示す。SHG 強度、 d_{eff} 値の両方がアニール温度の増加に従って減少している。

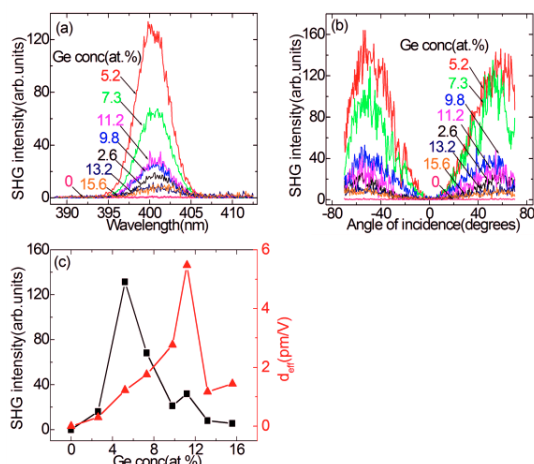


図 2 As-depo $\text{Ge}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 薄膜の(a)SHG スペクトル、(b)Maker-fringe シグナルの Ge 濃度依存性。(c)左軸)SHG 強度、(右軸) d_{eff} の Ge 濃度依存性。

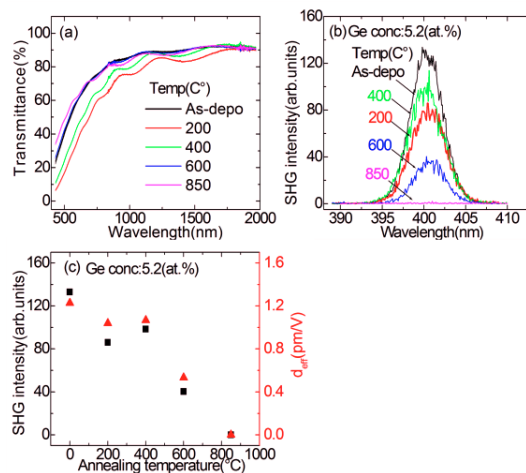


図 3 (a)透過スペクトル、(b)SHG スペクトルのアニール温度依存性。(c)左軸)SHG ピーク強度、(右軸) d_{eff} のアニール温度依存性。Ge 濃度は $5.2\text{at.}\%$ 。

一般に、2 次非線形性はバルク由来、界面由来の 2 種類が考えられる。 $\text{Ge}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 薄膜の 2 次非線形性がどちらに由来するのかを確かめるため、SHG スペクトルの膜厚依存性を測定した。その結果を図 4(a)に示す。SHG シグナルが膜厚に強く依存して変化している事が分かる。図 4(b)に、SHG 強度の Ge 濃度依存性を示す。グラフ内の点は実験結果を示す。曲線は吸収を考慮して導出したバルク由来の SHG 強度の計算結果である。SHG 強度は膜厚の増加に従って増加しており、実験結果と計算結果はよく一致している。これらの結果から、 $\text{Ge}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 薄膜の 2 次非線形性はバルク由来であると考えられる。

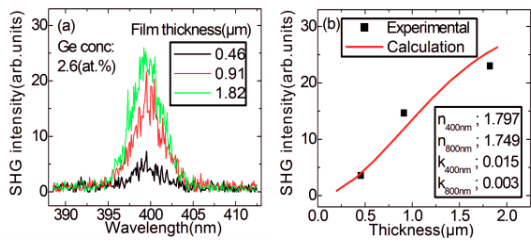


図 4 (a)SHG スペクトルの膜厚依存性。(b)SHG 強度の実験結果(プロット)、計算結果(曲線)の膜厚依存性。Ge 濃度は 2.6at.%。

次に、バルク由来の 2 次非線形性の起源として、2 種類の可能性が考えられる。1 つ目は、薄膜内の Ge クラスタが部分的に配向し、2 次非線形性が誘起される可能性である。これと同様の議論は、SiN 薄膜からの SHG に関しての過去の報告においても見られる[10]。しかし、この理論では、図 2(c)において、Ge 濃度が高濃度側で d_{eff} が減少する理由を説明できない。2 つ目の起源として、薄膜内の酸素欠乏欠陥が考えられる。欠陥強度と d_{eff} の関係を調べるため、室温での X-バンド帯の ESR 測定を行った。図 5(a)に、ESR シグナルの Ge 濃度依存性を示す。実線で示した曲線は、2 つのガウシアン関数を用いてフィッティングした結果である。2 つのピークの g 値は 2.004、2.019 であり、それぞれ SiE' センターと GeP_b センターに由来する欠陥である[11-13]。ここで、GeE' センターに由来する g 値(1.995)は観測されなかった。この結果は、UV ポーリングを施した GeO₂ ドープ SiO₂ の 2 次非線形性の起源が GeE' センターであるという過去の報告とは異なる結果である。図 5(b)に、ESR シグナルのアニール温度依存性を示す。ESR シグナルが、アニール温度に強く依存して変化している事が分かる。図 5(c)の左軸に SiE' センター、右軸に GeP_b センターの強度の Ge 濃度依存性を示す。双方とも、一定の Ge 濃度までは増加し、その後減少する。SiE' センターが Ge 濃度 7.3at.% でピークを取るのに対して、GeP_b センターは 11.2at.% でピークを取る。図 5(d)に、双方の欠陥強度のアニール温度依存性を示す。双方とも、アニール温度の増加に従って減少している。図 5(e)、(f)に、 d_{eff} の GeP_b センター、SiE' センターの強度依存性を示す。それぞれのグラフの相関係数はそれぞれ 0.83、0.45 である。この結果は、GeP_b センターが Ge_x(SiO₂)_{1-x} 薄膜の 2 次非線形性の起源として有力である事を示している。しかしながら、2 次非線形性を誘起するためには、欠陥が存在するだけでなく、一定の方向に配向する必要がある。今回作成した試料では、薄膜の堆積時に反転対称性が破れ、2 次非線形性が誘起されたと考えられるが、GeP_b センターが配向するメカニズムに関しては明らかではない。その解明に関しては今後の課題である。

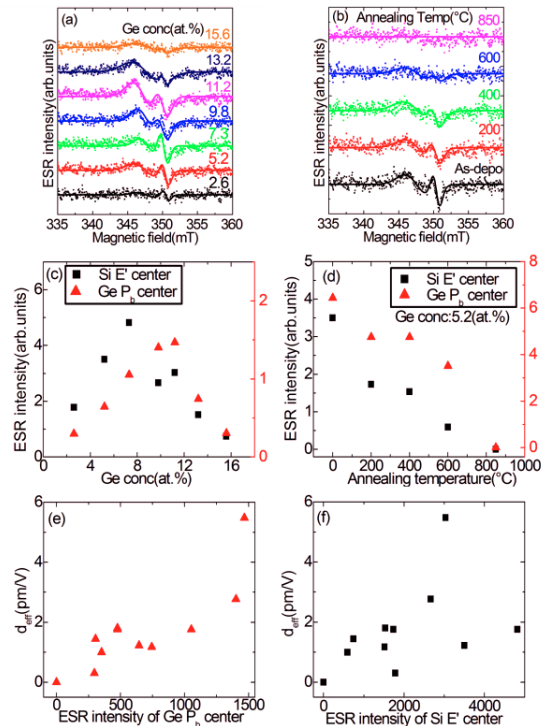


図 5 X-バンド帯、室温での ESR シグナルの(a) Ge 濃度依存性、(b)Ge 濃度 5.2at.%におけるアニール温度依存性。(左軸)SiE' センター、(右軸)GeP_b センターの(c)Ge 濃度依存性、(d)アニール温度依存性。 d_{eff} の(e)GeP_b センター、(f)SiE' センターの強度依存性。

最後に、2 次非線形光学定数テンソルの値について調べるために、SHG シグナルの偏光依存性を測定した。図 6(a)、(b)に、SHG シグナルの S 偏光成分、P 偏光成分の偏光依存性を示す。入射光の偏光方向は $\lambda/2$ 板を回転させ、周期的に変化させた。入射光は回転角が 0°、90°、180°の時は P 偏光であり、45°、135°の時は S 偏光である。SHG シグナルは S 偏光成分、P 偏光成分共に入射光の偏光方向に強く依存している。図 6(a)より、SHG シグナルの P 偏光成分は、入射光が P 偏光の時に最大値を取り、S 偏光の時に最小値を取る。一方、図 6(b)より、SHG シグナルの S 偏光成分は、入射光が S 偏光、P 偏光いずれの場合でも検出限界以下であった。これらの結果および図 2(b)に示した Maker-fringe パターンから、Ge_x(SiO₂)_{1-x} 薄膜が面内等方性を有し、薄膜の深さ方向に異方性が存在する対称群(C_{∞v})に属すると仮定した[10,14]。C_{∞v} 対称群においては、2 次非線形光学定数テンソルは d_{15} 、 d_{31} 、 d_{33} の独立な 3 つのパラメータによって表される[15]。図 6(c)、(d)に、各テンソル値の Ge 濃度依存性、アニール温度依存性をそれぞれ示す。各テンソル値は、図 2(c)および 3(c)に示した d_{eff} と似た傾向を示す。いずれの試料においても、テンソル値は d_{33} が最大で、 d_{15} が最小であった。 d_{33} の最大値は 8.2pm/V であった。この値は、BBO 結晶の d_{22} の値を 4 倍近く上回り、UV ポーリング

を施した GeO_2 ドープ SiO_2 (12.5pm/V)と同程度の値である。

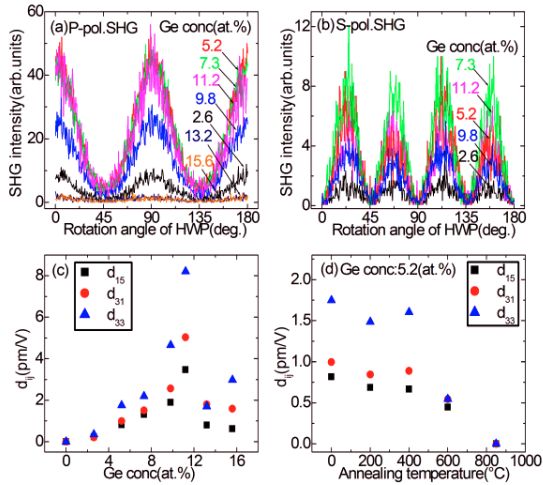


図6 SHGシグナルの(a)P偏光成分、(b)S偏光成分の偏光依存性。 $\lambda/2$ 板の回転角が 0° 、 90° 、 180° の時はP偏光であり、 45° 、 135° の時はS偏光である。2次非線形光学定数テンソル d_{15} 、 d_{31} 、 d_{33} の(a)Ge濃度依存性、(b)アニール温度依存性。

4、まとめ

本研究では、スパッタリング法により作製した $\text{Ge}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 薄膜から強いSHGを観測し、その2次非線形性を評価した。 d_{33} の最大値は 8.2pm/V であり、この値はBBO結晶の d_{22} を4倍近く上回る。SHGシグナルの膜厚依存性および d_{eff} とESRシグナルの相関から、薄膜内の GeP_b センターが2次非線形性の有力な起源である事が明らかになった。これらの結果は、 $\text{Ge}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 薄膜がシリコンフォトニクス用2次非線形光学素子の材料として有望である事を示している。

参考文献

- ¹J. Khaled, T. Fujiwara, M. Ohama, and A. J. Ikushima, J. Appl. Phys. 87, 2137 (2000).
- ²T. Fujiwara, T. Sawada, T. Honma, Y. Benino, T. Komatsu, M. Takahashi, T. Yoko, and J. Nishi, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 7326 (2003).
- ³T. Fujiwara, M. Takahashi, and A. J. Ikushima, Appl. Phys. Lett. 71, 1032 (1997).
- ⁴M. Cazzanelli, F. Bianco, E. Borga, G. Pucker, M. Ghulinyan, E. Degoli, E. Luppi, V. Veniard, S. Ossicini, D. Modotto, S. Wabnitz, R. Pierobon, and L. Pavesi, Nature Mater. 11, 148 (2012).
- ⁵T. Ning, H. Pietarinen, O. Hyvärinen, J. Simonen, G. Genty, and M. Kauranen, Appl. Phys. Lett. 100, 161902 (2012).
- ⁶S. V. Andersen, and K. Pedersen, Opt. Express 20, 13857 (2012).
- ⁷W. N. Herman, and L. M. Hayden, J. Opt. Soc. Am. B12, 416. (1995).
- ⁸M. Dussauze, T. Cremoux, F. Adamietz, V. Rodriguez, E. Fargin, G. Yang, and T. Cardinal, Int. J. Appl. Glass Sci. 3, 309 (2012).
- ⁹M. Dussauze, E. Fargin, M. Lahaye, V. Rodriguez, and F. Adamietz, Opt Express 13, 4064 (2005).

¹⁰T. Ning, H. Pietarinen, O. Hyvärinen, J. Simonen, G. Genty, and M. Kauranen, Appl. Phys. Lett. 100, 161902 (2012).

¹¹K. Toshiakiyo, M. Tokunaga, S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, J. Appl. Phys. 89, 4917 (2001).

¹²M. Ito, K. Imakita, M. Fujii, and S. Hayashi, J. Appl. Phys. 108, 063512 (2010).

¹³A. Stesmans, P. Somers, and V. V. Afanas'ev, Phys. Rev. B, 79, 195301 (2009).

¹⁴S. Lettieri, S. Di Finizio, P. Maddalena, V. Ballarini, and F. Giorgis, Appl. Phys. Lett. 81, 4706 (2002).

¹⁵N. Okamoto, Y. Hirano, and O. Sugihara, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 9(11) (1992).