

SiN_x 薄膜による第二次高調波発生の起源

北尾明大、河村息吹、土橋裕也、今北健二、藤井稔、

神戸大学工学部電気電子工学科

The origin of Second harmonic generation from SiN_x deposited by RF-sputtering

A.Kitao, I. Kawamura, Y. Tsuchihashi, K. Imakita, M. Fujii

Department of electrical and electronic engineering, Faculty of engineering,

Kobe University, Rokkoudai, Nada, Kobe, 657-8501, Japan

Second-order nonlinear optical properties of sputter-deposited SiN_x thin films were investigated. The observed maximum value of d_{eff} was 5.9 pm/V, which is 2 times larger than d_{eff} of 8-BaB₂O₄ (BBO) crystal. Strong correlation was observed between the d_{eff} values and the Si concentration, while no correlation was observed between d_{eff} and ESR intensity. This suggests that the most probable origin of the second-order nonlinearity is Si clusters.

[はじめに]

近年、光学デバイスを Si 基板上に集積させる Si フォトニクスが注目されている。特に、光スイッチ・変調器等の電気光学素子の実現をめざし、二次の非線形光学材料の研究がおこなわれている。従来、Si 基板上に集積できる材料は、二次の非線形光学材料には適さないと考えられてきた。Si 基板上に集積できる材料は、一般的に、反転対称性を有するためである。そのため、反転対称性の崩れる界面や、薄膜堆積時に発生する応力を利用する研究が精力的になされている[1,2]。

一方、近年、プラズマ化学気相成長法(PECVD 法)や RF スパッタリング法を用いて作製した SiN_x 薄膜がアモルファス状態であるにも関わらず、高い二次の非線形光学応答を示すことが報告され、注目されている[3,4]。例えば、参考文献[3]では、PECVD 法で作製した試料で非常に強い第二次高調波(SHG)を観測した。またその結果から、二次非線形光学定数が 2.5pm/V を示すことを報告している。この値は、二酸化リン酸カリウム(KDP)結晶の三倍である。また、参考文献[4]では RF スパッタを用いて作製した SiN_x 薄膜を系統的に調べ、実効的二次非線形光学テンソル成分が 70pm/V を示すことを報告している。しかし、これらの二次非線形性の起源については明らかになっていない。

そこで本研究では、RF スパッタリング法を用いて Si 濃度を広範囲に制御した試料を作製し、二次の非線形光学特性を調べた。さらに、熱処理を施した試料を作製した。これらの系統的に作製した試料について、X 線光電子分光(XPS)と電子スピン共鳴(ESR)を用いてその非線形光学応答の起源について議論する。

[実験方法]

SiN_x 薄膜はリアクティブスパッタにより作製した。ターゲットに Si を使用し、リアクティブガスに N₂ を用いた。基板には熔融石英を用いた。試料の組成比はスパッタ中の Ar/N₂ ガス圧比で制御した。スパッタ中の全圧を 2.0×10⁻²Torr に固定しながら、Ar と N₂ のガス圧を制御し、異なる Si 濃度の試料を作製した。スパッタパワーは 200mW とした。膜厚は窒素分圧の増加とともに減少し、700nm~1μm の範囲であった。また、真空雰囲気中において熱処理を施した試料を作製した。真空度は約 3.0×10⁻⁴Torr であった。試料の組成比の導出には XPS を用いた。SiN_x は表面約 5nm 程度の領域に酸化膜を形成する。その

ため、試料の組成比の導出は、XPS の深さプロファイルを行い、Si-2p、N-1s、O-1s が一定となっている深さ数十 nm の領域での組成比を導出した。その結果 Si 濃度が 46.7~70.6%の範囲であった。すべての試料において 2~8%の酸素濃度を観測した。[5,6]

実効的二次非線形光学定数(d_{eff})の評価にはメーカーフリッジ法を用いた。メーカーフリッジ法とは試料を回転させ、第二次高調波(SHG)の入射角度依存性を測定する方法である。光源には Mode-lock Ti sapphire laser -Tsunami を、検出器には光電子倍增管(PMT)を使用した。入射波の波長は 800nm とし、入射光強度を 250mW に調整した。また、パルス幅約 100fsec、繰り返し周波数 80MHz、半値幅約 10nm とした。試料は自動回転ステージ上に配置し、入射角度を制御可能にした。また、入射光の偏光方向は試料前方にグラプリズム(GP)とλ/2板を設置し制御した。検出器前方には偏光子を配置し、第二次高調波の s-偏光成分、p-偏光成分をそれぞれ個別に検出した。 d_{eff} の導出にはリファレンスとして BBO 結晶を用いた。

[実験結果]

図 1(a)に熱処理前の試料における Si-2p 軌道の XPS スペクトルを示す。すべての試料において、単一のピークが見られた。また、これらのピークは窒素濃度の増加とともに、99.8eV から 101.4eV と高エネルギー側にシフトしている(図 1. (b))。これは過去の PECVD 法で作製された SiN がアモルファス状態を有する報告と一致する[7]。SiN_x はランダムネットワーク構造を持つことが報告されており、Si 原子に配位した N 原子の個数に伴う、Si⁰、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si⁴⁺の 4 つのピークの重ね合わせによって構成される[8]。またそのピーク位置は、99.7eV(Si⁰)~103.6 eV(Si⁴⁺)の間をシフトし、XPS スペクトルはなだらかなシングルピークになる。本サンプルでも同様のピークが観測されているため、ランダムネットワーク構造を有するアモルファス構造であることがわかる。また、シグナルのピーク位置から本サンプルでは Si⁰(99.7eV)、Si¹⁺(100.6eV)、Si²⁺(101.4eV)の結合が主である。

透過率スペクトルの Si 濃度依存性を図 1(c)に示す。Si 濃度の増加に伴って短波長側で透過率が減少している。屈折率分散モデルにタークローレンツモデルを仮定し、透過率・反射率スペクトルとのフィッティングにより屈折率・消光係数を導出した[9]。図 1(d)に導出した 400nm における屈折率・消光係数の値を示す。Si 濃度に依存して、Si₃N₄

の屈折率 1.9 から Si の 3.5 の間の値を取っている[10.11].

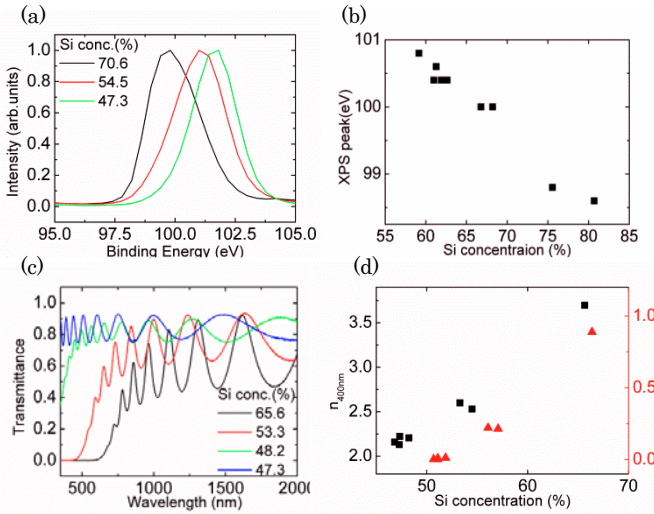


図 1.(a)Si-2p 軌道(試料内部 20~30nm での測定結果) (b)Si-2p のピーク位置の Si 濃度依存性 (c)透過スペクトルの Si 濃度依存性 (d)屈折率(■)・消光係数(△)の Si 濃度依存性

入射角度を 50° 、入射波の偏光成分を p 偏光として SHG スペクトルの Si 濃度依存性を測定した。熱処理前の試料の結果を図 2(a)に示す。Si 濃度に依存せず、400nm にピークが観測され、その半値幅は約 5nm であった。これらの値は、入射光の約半分であり、観測されたシグナルが試料から励起された SHG である事を示している。図 2(b)に、SHG 強度の Si 濃度依存性を示す。Si 濃度が減少するに従って、SHG 強度が増加し、48.2% で最大値を取る。それ以降は、Si 濃度の増加に従って SHG 強度は減少する。この減少は、Si 濃度が高濃度の試料では、吸収の効果が大きいためであると考えられる。Si 濃度が 70.8% の試料においてシグナルは検出限界以下であった。図 2(c)にメーカー・フリッジ測定の結果を示す。すべての試料において、入射角度が 0° の時に SHG シグナルは最小値を取り、入射角度の絶対値の増加とともに高調波強度も非線形的に増加していく。そして、 $\pm 50^\circ$ 付近で最大値を取りそれ以降は減少する。このシグナルの形状は、面内等方性を有し、試料深さ方向に異方性が存在する対称形($C_{\infty v}$)に属する物質において見られる特徴である。

吸収材料における SHG 強度は以下の理論式が提唱されている[12].

$$P_{2\omega}^{(y \rightarrow p)} = \frac{128\pi^3}{cA} \frac{[t_{af}^{(1\gamma)}]^4 [t_{fs}^{(2p)}]^2 [t_{sa}^{(2p)}]^2}{n_2^2 c_2^2} P_\omega^2 \left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right)^2 d_{eff}^2 \times \exp[-2(\delta_1 + \delta_2)] \frac{\sin^2 \Psi + \sinh^2 \chi}{\Psi^2 + \chi^2} \quad \dots (式 1)$$

また、 $\chi = \delta_1 - \delta_2 = (2\pi L/\lambda)(n_1 \kappa_1/c_1 - n_2 \kappa_2/c_2)$ 、 $\Psi = (2\pi L/\lambda)(n_1 c_1 - n_2 c_2)$ 、 $s = (1/n) \sin \theta$ 、 $c = \sqrt{1 - s^2}$ としている。

t はフレネル係数を表し、添え字の a, f, s はそれぞれ空気、薄膜、基盤を表し、1, 2 は入射波と SHG 波に対応する。 θ は入射角度である。

透過率・反射率測定から導出した屈折率・消光係数の値を用いた。この式を用いて、実効的二次的非線形光学光定数をパラメーターとして実験結果とのフィッティングにより導出する。 d_{eff} の Si 濃度依存性を図 2(d)に示す。 d_{eff} は Si 濃度の増加とともに非線形的に増加する。またその値は最大で、5.9pm/V となった。この値は代表的な非線形

光学結晶である BBO の約倍の大きさである。

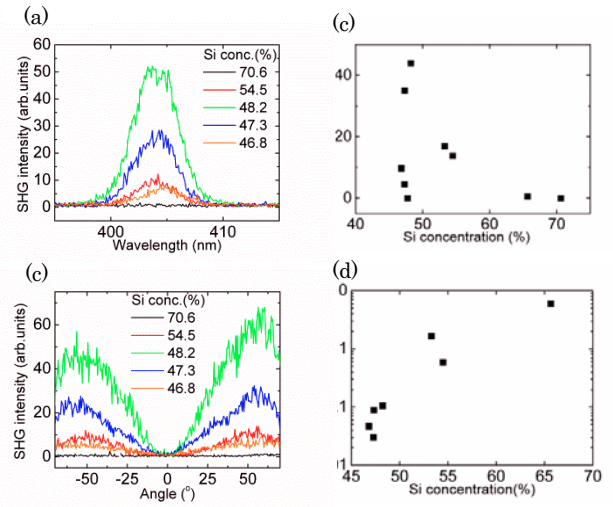


図 2. (a)SHG シグナル、入射波長 800nm、p 偏光入射、入射角度 50° 、(b)SHG 強度のプロット、(c)メーカー・フリッジシグナル、p 偏光入射、入射光強度 250mW、(d) d_{eff} の Si 濃度依存性

入射角度を 50° に固定して、第二次高調波の偏光依存性測定を行った。図 3(a)に SHG の p 偏光成分を、図 3(b)に s 偏光成分を示す。図の横軸は入射光の偏光角を示しており、 0° のときに p 偏光成分のみ、 90° で s 偏光成分のみの場合としている。SHG の p 偏光成分は入射光の偏光成分が p 偏光成分のみに場合に最大値を取り、s 偏光成分のみに場合に最小値を取った。一方、SHG の s 偏光成分は入射光の偏光成分が s 偏光成分のみの場合、あるいは p 偏光成分のみの場合に 0 となった。この性質は、 $C_{\infty v}$ の対称形を示すものであり、メーカー・フリッジ測定の結果に加え、偏光依存性測定からも本試料が $C_{\infty v}$ の対称形を生成していることが示唆される。また、高調波強度も s 偏光成分に比べて、p 偏光成分で非常に大きいシグナルが観測された。

d 値はテンソル量であるため多数の成分を持つ。 $C_{\infty v}$ の対称形においては d_{31} 、 d_{15} 、 d_{33} の 3 成分のみとなることが一般的に知られている。薄膜試料に基本波を斜め入射させた場合、 d_{eff} は入射波の偏光成分に依存して変化する。以下に、入射波の偏光成分が p 偏光の場合の SHG の p 偏光成分を観測する場合、入射波の偏光成分が s 偏光で SHG の p 偏光を観測する場合、入射偏光角 ϕ の場合の SHG の s 偏光成分を観測する場合の d_{eff} の式を示す。

$$d_{eff}^{p-p} = |2d_{15} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + (d_{31} \cos^2 \theta_1 + d_{33} \sin^2 \theta_1) \sin \theta_2| \quad \dots (式 2)$$

$$d_{eff}^{s-p} = |d_{31} \sin \theta_2| \quad \dots (式 3)$$

$$d_{eff}^{\phi-p} = |2d_{15} C^2 T_{s1} T_{p1} \sin \phi \cos \phi \sin \theta_1| \quad \dots (式 4)$$

また、 $C = (T_{s1}^2 \sin^2 \phi + T_{p1}^2 \cos^2 \phi)^{-1/2}$ 。 T_{s1} 、 T_{p1} は入射波の s 偏光および p 偏光に対する透過率を表す。

偏光依存性測定の結果を用いて、各テンソル成分の導出を行う。以下の手順に従って導出する。①s 偏光の入射波を用いて、SHG の p 偏光成分を検出して、その最大値から式 3 を用いて d_{31} をフィッティングにより求める。②SHG

の s 偏光成分の最大値から、式 4 を用いて d_{15} を求める。
 ③求めた d_{31} 、 d_{15} を用いて、式 2 より p 偏光入射の場合の SHG の p 偏光成分から d_{33} を導出する。

導出した d 値のテンソル成分 Si 濃度依存性を図 3(c) に示す。どのテンソル成分も Si 濃度の増加に伴って増加している。すべてのサンプルにおいて試料の深さ方向のテンソル成分である d_{33} が最大となっている。

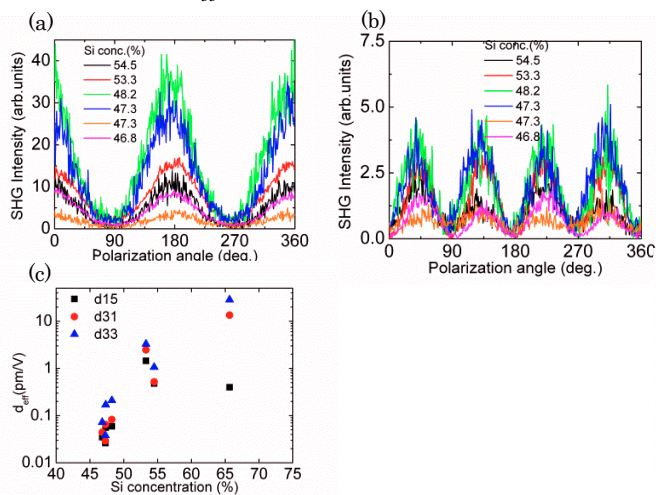


図 3、第二次高調波(a)p 偏光成分 (b)s 偏光成分 図の横軸は 0° の場合に入射光の偏光成分が p 偏光のみ、 90° の場合に s 偏光成分のみ場合 (c)二次の非線形光学テンソル成分(□ : d_{15} 、○ : d_{31} 、△ : d_{33})

図 4(a)にアニールを施した試料の透過スペクトルを示す。透過率は熱処理温度に依存せず、すべての試料において同様の結果が得られた。また、この試料のメーカーフリッジ・シグナルを図 4(b) に示す。SHG 強度はアニール温度の増加に従って減少し、熱処理温度 1200°C では、SHG が検出限界以下になった。参考文献[4] においても同様に熱処理による SHG 強度の減少を観測している。図 4(c)に d_{eff} の熱処理温度依存性を示す。アニール温度の増加に従って d_{eff} は減少した。

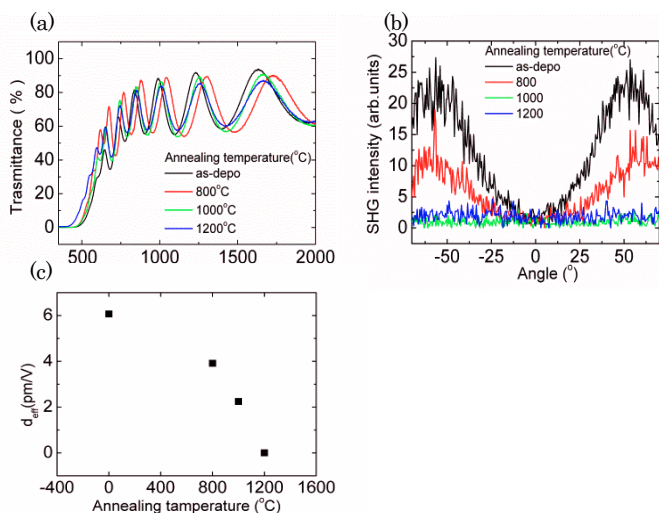


図 4. (a)透過スペクトルの熱処理温度依存性(Si 濃度:53.3%) (b)メーカーフリッジ・シグナルの熱処理温度依存性(Si 濃度:53.3%)

ESR 測定 の Si 濃度依存性を図 5(a)に示す。測定は室温で行った。また、測定した ESR シグナルから g 値を導出

し、試料内部の欠陥の同定を試みた。その結果を図 5(b) に示す。導出した g 値は Si 濃度の増加に伴って増加する結果が得られた。 SiN_x 内には、Si 原子に配位する窒素原子の個数に伴った 4 種類の欠陥(K-center)($\text{Si} \equiv \text{N}_3$ 、 $\text{Si} \equiv \text{N}_2\text{Si}$ 、 $\text{Si} \equiv \text{NSi}_2$ 、 $\text{Si} \equiv \text{Si}_3$)が存在することが知られている[13]。K-center に由来する g 値は Si 原子に配位する窒素原子の個数が増加するにつれ減少する[14]。Si $\equiv \text{N}_3$ および $\text{Si} \equiv \text{Si}_3$ 欠陥に対応する g 値がそれぞれ 2.002、2.006 であるため、K-center の g 値は 2.002~2.006 の間でシフトする。図 5(c) に ESR 強度の Si 濃度依存性を示す。結果 ESR 強度は Si 濃度に依存しない。過去の報告では欠陥密度は Si 濃度の増加に伴って増加し、基板温度の増加に伴って減少する。本研究で作製した試料においては、スパッタ中のガス圧比と基板温度が異なるため過去の結果と異なると考えられる。

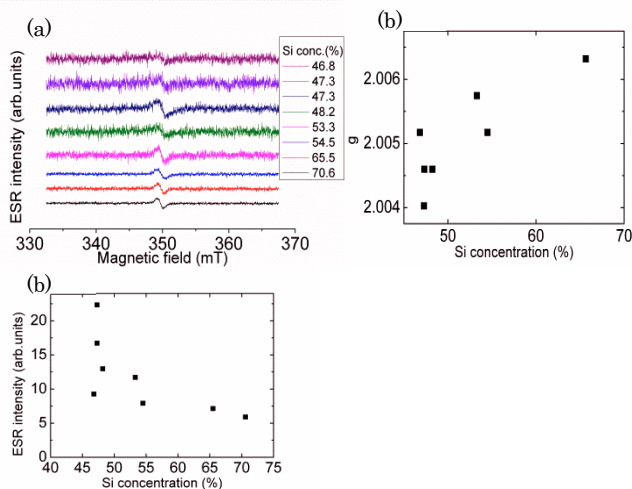


図 5、ESR 測定 (a)ESR シグナルの Si 濃度依存性、(b) g 値の Si 濃度依存性、(c)ESR 強度の Si 濃度依存性

【考察】

アモルファス材料においては、バルクタイプの二次非線形性の起源として欠陥とクラスターの可能性が考えられる。

はじめに、欠陥が及ぼす二次の非線形性の影響について議論する。図 5 に d_{eff} の ESR 強度依存性を示す。本研究で作製した SiN_x 薄膜では欠陥と二次の非線形性に相関がないことが明らかになった。図を見るとこれらに間に明白な相関は見られなかった。よって、二次の非線形性の起源は欠陥でないことがわかる。

次にクラスター起源について議論する。図 2(d)より Si 濃度の増加に伴って d_{eff} が増加していることがわかる。ESR の結果から、 SiN_x 薄膜の起源はクラスター起源である可能性が高い。また、XPS 測定の結果から、 d_{eff} と同様に $\text{Si}^0 \cdot \text{Si}^{1+}$ が増加している。これらの結果は SiN_x 内に Si クラスターが形成されていることを示唆している。 SiN_x 薄膜中に Si クラスターが配向することによる反転対称性の崩れが二次の非線形光学効果の起源であると考えられる。

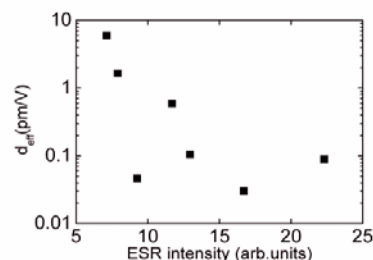


図 5. 二次非線形光学定数の ESR 強度依存性

【結論】

本研究では、広範囲に Si 濃度を制御した SiN_x 薄膜の二次非線形光学定数を導出した。Si 濃度の高い試料で、5.8pm/V と非常に高い値を示した。また、熔融石英基板上の SiN_x 薄膜は Si 濃度に関わらず、C_{ovv} の対称形を有していることがわかった。その非線形性の起源は Si クラスタ一、もしくは Si リッチ Si クラスタ一であることがわかった。

【参考文献】

- [1]M. Cazzanelli, *et al*, Nat. Mater., **11**, 2, 148–54(2012.)
- [2]J. S. Levy, *et al*, Appl. Phys. Lett. **19**, 12, 4881–4887,(2011)
- [3]T. Ning, H.*et al*. Appl. Phys. Lett., **100**, 16, 161902, (2012)
- [4] Emanuele Francesco Pecora,*et al*,Appl. Phys. Lett., **102**, 12, 141114, (2013)
- [5]Gang Xu, *et al*, Thin solid film. **425** (2003) 196-202
- [6]Joo Han Kim ,*et al*Journal of Appl Physics, **83**, 11, 5831, (1998)
- [7]Zing Wei pei *et al*,Applied Surface Science,212-213,760-764 ,(2003)
- [8]R.charcher, *et al*, PHISYCAL REVIEW B, **30**, 4(1984)
- [9]J.Tauc, *et al*,Phys. stat. solid, **15**. 627. (1966)
- [10]F. Duerinckx,*et al*, Solar Energy Materials ,**72** , 231-246,(2002)
- [11]Jan Schmidt, *et al*, Solar Energy Materials ,**65**, 585-591, (2001)
- [12]Warren. N. Harman, *et al*, Optical Society of America, **12**, 3, (1995)
- [13]V. A.Gritsenko , *et al*, Thin Solid Thilms, **353**, 20-24, (1999)
- [14]A. Stesmans, *et al*, PHISYCAL REVIEW B, **51**, 8, (1995)
- [15]D. Jousse, *et al*, Appl. Phys. Lett, **52**, 445, (1988)