



# Siナノ構造材料の発光特性に関する研究

松本, 公久

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2007-03-25

(Date of Publication)

2012-04-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4014

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004014>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

Siナノ構造材料の発光特性に関する研究

神戸大学大学院自然科学研究科

松本 公久

# 目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	Si ナノ構造材料の発光起源	3
1.2.1	量子サイズ効果	3
1.2.2	表面、界面からの発光	4
1.3	Si ナノ構造の作製	4
1.3.1	ポーラス Si の作製	4
1.3.2	スパッタリング法による Si ナノ結晶の作製	6
1.3.3	パルスレーザーアブレーション法による Si 微粒子の作製	7
1.4	Si ナノ結晶への不純物ドーピング	10
1.4.1	Si ナノ結晶への P 及び B の単独ドーピング	10
1.4.2	Si ナノ結晶への P、B 同時ドーピング	11
1.5	希土類と Si ナノ結晶が埋め込まれた SiO <sub>2</sub> 薄膜	12
1.5.1	Si ナノ結晶から Er へのエネルギー移動	12
1.6	本論文の目的、構成	12
	参考文献	15
第2章	レーザーアブレーション法で堆積した水素化 Si 微粒子の発光特性	19
2.1	はじめに	19
2.2	実験方法	20
2.2.1	試料作製法	20
2.2.2	フォトルミネッセンス測定	21
2.2.3	赤外吸収測定	22
2.3	実験結果及び考察	23
2.3.1	電子顕微鏡観察	23
2.3.2	赤外吸収スペクトル (Si-H 伸縮振動)	23
2.3.3	赤外吸収スペクトルの経時変化 (Si-O 伸縮振動)	26
2.3.4	赤外吸収スペクトルの経時変化 (Si-H 伸縮振動)	28
2.3.5	フォトルミネッセンススペクトル	31
2.4	まとめ	35
	参考文献	36

<b>第3章</b>	<b>SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の発光特性</b>	<b>39</b>
3.1	はじめに	39
3.2	実験方法	40
3.2.1	試料作製法	40
3.2.2	赤外吸収測定	40
3.2.3	フォトルミネッセンス測定	41
3.2.4	発光時間応答測定	41
3.3	実験結果	42
3.3.1	赤外吸収スペクトル	42
3.3.2	フォトルミネッセンススペクトル	42
3.3.3	発光時間応答	45
3.4	考察	45
3.5	まとめ	48
<b>参考文献</b>		<b>49</b>
<b>第4章</b>	<b>In をドープした SiO<sub>2</sub> 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の発光特性</b>	<b>51</b>
4.1	はじめに	51
4.2	実験方法	52
4.2.1	試料作製法	52
4.2.2	電子線プローブマイクロアナライザー測定	53
4.2.3	赤外吸収測定	54
4.2.4	光学測定	54
4.3	実験結果	55
4.3.1	試料の組成	55
4.3.2	フォトルミネッセンススペクトル	56
4.3.3	発光減衰曲線	56
4.3.4	発光特性の In 濃度依存性	58
4.4	考察	58
4.5	まとめ	62
<b>参考文献</b>		<b>64</b>
<b>第5章</b>	<b>高濃度に Er をドープした Si/SiO<sub>2</sub> 薄膜の発光特性</b>	<b>69</b>
5.1	はじめに	69
5.2	実験方法	70
5.2.1	試料作製法	70
5.2.2	電子線プローブマイクロアナライザー測定	70
5.2.3	フォトルミネッセンス測定	72
5.2.4	励起スペクトル測定	72
5.3	実験結果及び考察	73
5.3.1	試料の組成	73

5.3.2	フォトルミネッセンススペクトルの Er 濃度依存性 . . . . .	74
5.3.3	励起スペクトル . . . . .	80
5.3.4	フォトルミネッセンス強度のアニール温度依存性 . . . . .	80
5.4	まとめ . . . . .	84
参考文献		85
第 6 章	Er と Si 微粒子を含む SiO <sub>2</sub> 薄膜への Al ドーピングの発光特性への影響	87
6.1	はじめに . . . . .	87
6.2	実験方法 . . . . .	88
6.2.1	試料作製法 . . . . .	88
6.2.2	電子線プローブマイクロアナライザー測定 . . . . .	89
6.2.3	光学測定 . . . . .	89
6.2.4	発光時間応答測定 . . . . .	89
6.3	実験結果及び考察 . . . . .	90
6.3.1	フォトルミネッセンススペクトル . . . . .	90
6.3.2	発光時間応答の解析 . . . . .	92
6.4	まとめ . . . . .	95
参考文献		95
第 7 章	本研究のまとめ	99
謝辞		103
研究業績目録		105

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

本論文では、数ナノメートルのサイズを持つ Si 材料の発光特性について述べる。Si は非常に安定した材料で、埋蔵量が豊富、無毒であるため、環境適合性や製造コストの面から考えて理想的な半導体である。そのため、現在の産業界におけるハイテクノロジー分野は Si 電子デバイスによって支えられている。このように、電子デバイスの材料としての Si に対する期待とは対照的に、発光デバイスへの応用は不可能であると考えられていた。その原因は、バルク Si 結晶が間接遷移型のバンド構造を持つためである。そのため、バルク Si は液体ヘリウム温度 (4 K) でさえ微弱な発光しか示さない。さらにバンドギャップのエネルギーが可視域より低い 1.12 eV の赤外域にあることから、発光素子には不向きな材料であると考えられていた。しかしながら、1990 年、ポーラス (多孔質) Si から室温での可視発光が観測されたのを契機として、Si ナノ構造材料の発光デバイスへの応用を目指した、基礎物性の解明が精力的に進められてきた [1]。

Si ナノ構造発光材料の種類は、ポーラス Si 以外にも、スパッタリング法などで作製された、SiO<sub>2</sub> 膜に埋め込まれた Si ナノ結晶や、レーザーアブレーション法によって作製された Si 微粒子の凝集体など、さまざまなタイプが存在する [2-8]。現在に至るまで、ポーラス Si に限らず、多くの種類の Si ナノ構造材料において、光物性の解明やデバイスへの応用を目的とした研究が報告されている。その結果、Si ナノ結晶の発光起源については、主に量子サイズ効果と表面効果という二つのモデルが提唱されてきた。量子サイズ効果による発光は、Si ナノ結晶の内部に閉じ込められた電子-正孔対 (エキシトン) の再結合によるものである。特徴としてナノ結晶のサイズの減少に伴い、発光波長が高エネルギーシフトする事があげられる。一方、表面効果では Si ナノ結晶と表面酸化膜である SiO<sub>2</sub> との界面に形成された局在準位が発光の起源となる。そのため、発光波長は粒子サイズに依存せず一定である [4]。これら以外にも Si ナノ結晶の発光起源として多数のモデルが提唱されているが、現在最も支持されているのは量子サイズ効果による発光であり、このモデルを裏付ける論文も数多く発表されている [2, 9]。しかし、実際のところ Si ナノ構造材料の発光の起源は、作製過程やその構造によって異なると考えられる。つまり、Si ナノ結晶の表面が SiO<sub>2</sub> 膜などできれいに終端されているのであれば、エキシトンはナノ結晶のバンド

端を介して再結合し、いわゆる量子サイズ効果による発光を示す。しかし、ナノ結晶の表面に局在準位が形成されている場合は、エキシトンは局在準位にトラップされた後に再結合し、表面、界面からの発光を示す。

このように Si ナノ結晶の発光に関する基礎研究が盛んに行われてきた。同時にデバイスへの応用に向けても多くの研究が進められてきた。しかしながら、発光デバイスへの応用を考えた場合、解決すべき課題は多い。その1つに不純物の制御があげられる。実用的な電子デバイスを実現するためには pn 接合の作製が不可欠である。そのため不純物のドーピングによって、p 型および n 型の Si ナノ結晶の作製が必要である。しかし、直径 3 nm 程度の Si ナノ結晶中に 1 個の不純物原子がドーピングされた場合、バルクでの不純物濃度に換算すると  $10^{19}$  (個/cm) 程度となる。つまり、わずかの不純物によって Si ナノ結晶の物性は大きく変化すると考えられる。そのため、Si ナノ結晶をデバイスへ応用するには、不純物ドーピングが発光特性へ与える影響を明らかにする必要がある。現在まで、Si ナノ結晶中に、バルク Si の代表的な III、V 族元素のドーパントである B、P がドーピングされた場合の、発光特性が調べられてきた。その結果、バルク Si と同様 B、P によってアクセプター、ドナーレベルが形成されることが明らかにされた [10, 11]。

実用的な発光デバイスを実現するための他の問題点として、Si ナノ結晶の発光効率が、化合物の直接遷移型半導体と比較して低いことあげられる。Si ナノ結晶は 2 nm 以下のサイズになっても間接遷移型半導体の性質を強く保持している。そのため発光寿命が  $\mu$ s オーダーであり、輻射的遷移割合が低い。この問題を解決するために Ge ドーピングによる Si ナノ結晶の混晶化が提唱されている。Ge ドーピングによる混晶化はナノ結晶の並進対称性を乱すため、擬似直接遷移の増加が期待される。実際に、混晶化によって運動量保存フォノン構造の消滅と、1 桁程度の発光寿命の減少が報告されている [12, 13]。この結果は運動量保存則が緩和され、光学遷移がより擬似直接遷移的になったことを示唆している。しかし、Ge ドーピングによって、同時に非発光中心である  $\text{GeP}_b$  センターが形成され、量子効率が減少してしまう。よって現時点で、SiGe 混晶微粒子の作製は発光効率改善の抜本的な解決にはなっていない。

また、近年、Si ナノ結晶は希土類の光増感剤としての機能を有することが明らかにされた [14–22]。特に Er と Si ナノ結晶の埋め込まれた  $\text{SiO}_2$  マトリックスでは、Er は Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起され、赤外域で高効率な発光が観測されている。この系では、現在まで主にエネルギー移動メカニズムをはじめとする基礎物性の解明を目的として研究が進められてきた。そのため、Er 濃度の比較的低い試料が研究対象として用いられている。一方で、発光デバイスへの応用に適した、Er 濃度の高い試料の発光特性に関する研究報告は極めて少ない。

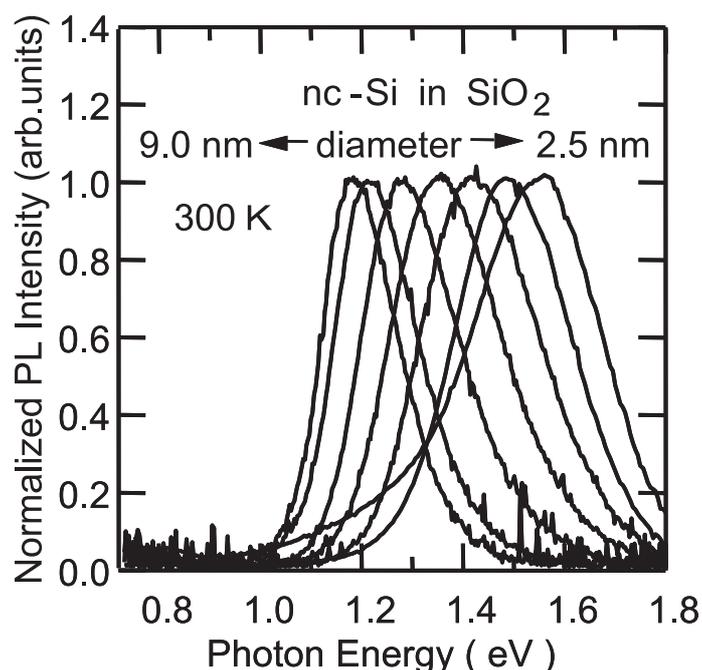


図 1.1:  $\text{SiO}_2$  マトリックス中の Si ナノ結晶の室温での PL スペクトル。[9] Si ナノ結晶のサイズ減少に伴い、PL ピークが高エネルギーシフトする。

このように Si ナノ構造材料の応用に向けて、多くの研究報告があるが、実用的なデバイスの実現には至っていない。Si ナノ結晶を利用した実用的な発光デバイスを実現するには、ナノ結晶の発光効率の更なる改善が求められている。

## 1.2 Si ナノ構造材料の発光起源

### 1.2.1 量子サイズ効果

Si ナノ結晶の発光の起源として、最も支持されているのが「量子サイズ効果」である [2, 9]。量子サイズ効果は半導体結晶のサイズをボーア半径以下にしたとき顕著に現れる。Si バルクのエキシトンのボーア半径は約 5 nm であるため、これ以下のサイズの Si ナノ結晶では量子サイズ効果が観測される。この場合、Si ナノ結晶の発光はエキシトンの再結合によって生じる。また、量子サイズ効果では、状態密度が離散的になり、Si ナノ結晶のバンドギャップが広がる。そのため、粒子サイズの減少に伴い発光波長が高エネルギーシフトする。図 1.1 は  $\text{SiO}_2$  薄膜に埋め込まれた、Si ナノ結晶のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルである [9]。これは Si ナノ結晶の粒子サイズの減少によって、PL ピークの高エネルギーシフトが観測された、典型的な量子サイズ効果による発光スペクトルである。

また、量子サイズ効果では擬似直接遷移の増加による、輻射的遷移割合の向上も期待さ

れる。通常バルク Si 結晶では、電子、正孔がそれぞれ 点、 点に局在している。そのため、電子、正孔対の再結合にはフォノンの関与が必要である。しかし、Si ナノ結晶の粒子サイズが 2.5 nm 程度にまで減少すると k 空間上で不確定性原理により、波動関数は重なりを持つ。波動関数が重なりを持つと、電子、正孔対の再結合過程において、フォノンの関与が不必要な、ゼロフォノン遷移（擬似直接遷移）が可能となる。この結果、ナノ結晶の輻射的遷移割合が高くなると考えられる。Si ナノ結晶の粒子サイズが小さいほど、波動関数の重なりは大きくなり、擬似直接遷移が起こる確率も高くなる。

### 1.2.2 表面、界面からの発光

表面、界面からの発光は量子サイズ効果と並び、Si ナノ結晶の発光モデルである [4]。SiO<sub>2</sub> マトリックスに埋め込まれている Si ナノ結晶や、表面が酸化した Si 微粒子では、Si/SiO<sub>2</sub> の界面や表面近傍の欠陥によって局在準位が形成される。この場合 Si ナノ結晶内部のエキシトンは局在準位にトラップされ、再結合する。表面や界面に形成された局在準位の種類によってエネルギーギャップが異なるため、発光波長は量子サイズ効果と異なり Si ナノ結晶のサイズに依存しないと考えられている。Si/SiO<sub>2</sub> に形成される可視域の発光中心として、Si=O ダブルボンド [23]、nonbridging-oxygen-hole-center (NBOHC)[24, 25]、P<sub>ce</sub> センターなどが提唱されている。また、低温においてのみ P<sub>b</sub> センターからの赤外発光が報告されている [9]。これら以外にも、表面酸化膜中の酸素欠乏欠陥などが青色発光の起源であるという報告もある。また、ポーラス Si など表面が水素終端された Si ナノ材料では、表面に付着したシロキセンやポリシランなども発光中心の 1 例であると考えられている。

## 1.3 Si ナノ構造の作製

### 1.3.1 ポーラス Si の作製

Si 結晶の研究の先駆けは、Canham がポーラス Si から高効率な発光を室温で観測したことに始まる [1]。ポーラス Si とは、その名のとおり多孔質化した Si であり、フッ化水素酸水溶液中で Si ウエハーを陽極化成することで作製できる。作製方法が比較的簡単であることも手伝って、これまでに電子、光物性について非常に多くの研究がされてきた。図 1.2 にポーラス Si 作製方法として、もっとも一般的な単一セル法の概略図を示す。希釈したフッ化水素酸水溶液中に単結晶 Si ウエハーを陽極になるように配置し通電させる。Si ウエハー表面では以下の式で表される電気化学反応が起こり、Si がエッチングされる。

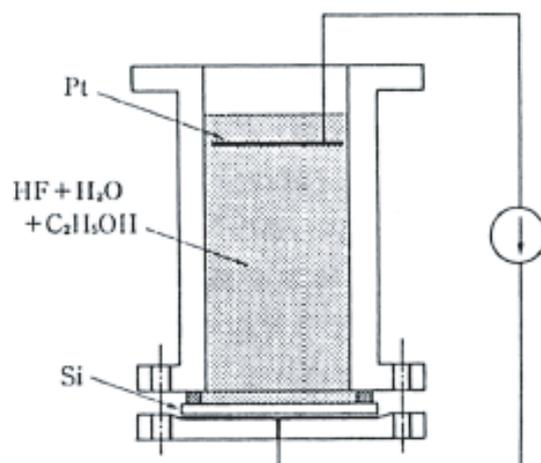
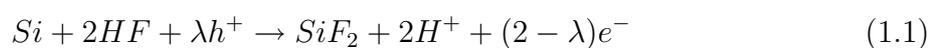


図 1.2: 単一セル法によるポーラス Si の作製の概略図 [26]。



以上のことからポーラス Si の作製には、通常ホールが必要である。そのため Si ウエハーは主に p 型が用いられる。しかし、n 型 Si の場合でも、Xe ランプ等で光照射し、ホールを強制的に生成させることによって、ポーラス Si の作製が可能である。この陽極化成による多孔質化は Si ウエハーの表面から始まるが、多孔質化した部分は量子サイズ効果によってバンドギャップが高くなる。そのため電流はバンドギャップの低い Si ウエハー内部へと流れ、内部の多孔質化がおこる。よって通常多孔質化は Si ウエハーの表面から垂直に内部方向に進行する。ポーラス Si の高分解能走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を図 1.3 に示す。これによると孔 (または柱) がおよそ一方向に形成されていることが分かる。p 型 Si の場合、形成されるポーラス Si 層の膜厚は陽極化成時間に比例し、成長速度は HF 水溶液濃度に比例し、陽極電流密度とその比例定数との間には正の相関があることが知られている。それに対して、n 型 Si 基板の場合には、膜の成長速度は電流密度に複雑に依存し、光照射効果も他の条件と深く関わっている。また作製条件を変化させることにより、直径 50 nm 以上の構造を持つマクロポーラス Si、2 ~ 50 nm の大きさを持つメゾポーラス Si、2 nm 以下のナノポーラス Si を作製することができる [27]。

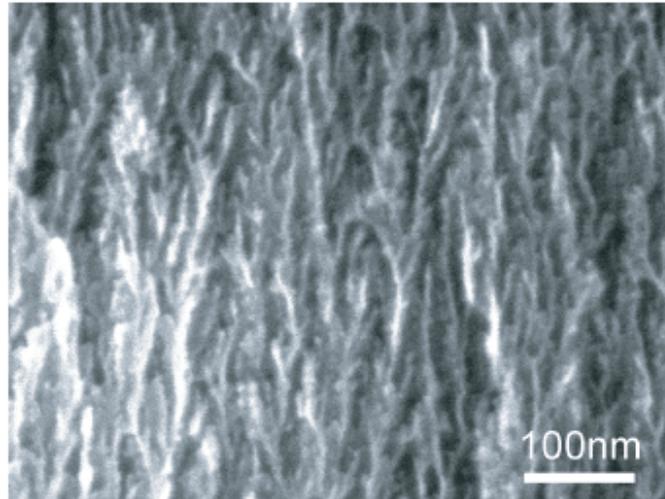
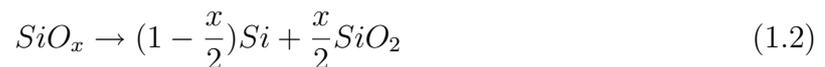


図 1.3: ポーラス Si の高分解能 SEM 写真。

### 1.3.2 スパッタリング法による Si ナノ結晶の作製

スパッタリング法によって  $\text{SiO}_2$  ガラス膜中に埋め込まれた Si ナノ結晶を作製することが出来る [9, 28]。まず、Si と  $\text{SiO}_2$  の同時スパッタリングにより、 $\text{SiO}_x$  薄膜を作製する。その後、 $\text{SiO}_x$  薄膜を熱アニールすることによって (1.2) 式に示す反応が生じ、 $\text{SiO}_2$  薄膜中に Si ナノ結晶が成長する。



$\text{SiO}_x$  薄膜の熱アニールによる、Si ナノ結晶の作製は、同時スパッタリング法に限らず、 $\text{SiO}_2$  薄膜中への Si イオン注入法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法においても作製可能である [29–34]。図 1.4 はスパッタリング法で作製された  $\text{SiO}_2$  膜中の Si ナノ結晶の高分解能 TEM 写真である。ダイヤモンド構造を持つ Si (111) 面に対応する格子縞が、明瞭に確認できることから、ナノ結晶の結晶性が非常に高いことが分かる。この、 $\text{SiO}_x$  薄膜のアニールによる Si ナノ結晶の作製法の特徴は、過剰 Si 濃度やアニール温度を制御することによって、ナノ結晶のサイズをコントロールできることである。また、ナノ結晶が非常に安定した  $\text{SiO}_2$  に埋め込まれた構造であるため、経時変化がなく、Si ナノ結晶の基礎物性の解明に非常に有効な試料の作製法である。実際に  $\text{SiO}_2$  マトリックス中の Si ナノ結晶の発光特性を対象とした研究報告は数多くあり、発光の起源はナノ結晶内に閉じ込められたエキシトンの再結合であることが分かっている。また、量子サイズ効果によって、Si ナノ結晶のサイズの減少による、発光ピークの高エネルギーシフトも観測されて

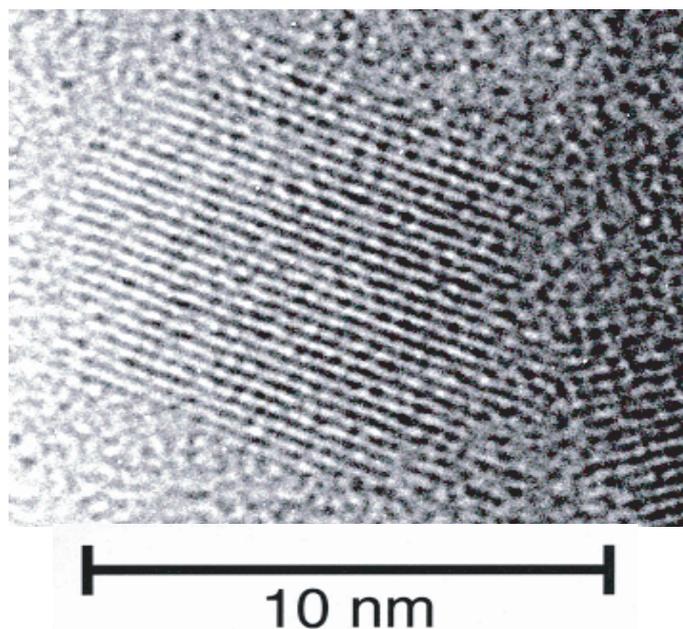


図 1.4: SiO<sub>x</sub> マトリックスに埋め込まれた Si ナノ結晶の高分解能 TEM 写真 [9]。格子縞が観測され、結晶性が高いことが分かる。

いる。しかし、共鳴励起による PL スペクトルの測定では (図 1.5) フォノン構造が観測され間接遷移型半導体の性質を強く残している。事実、SiO<sub>x</sub> 薄膜中の Si ナノ結晶の典型的な発光寿命は  $\mu$ s オーダーと長いため、発光素子として使用するには、輻射的遷移割合の改善が求められている。さらに、Si ナノ結晶が絶縁膜である SiO<sub>2</sub> マトリックスに埋め込まれている構造であるため、電流注入による Si ナノ結晶の励起が困難である。そのため電子デバイスへの応用には、マトリックスの電気伝導度の改善が必要である。

### 1.3.3 パルスレーザーアブレーション法による Si 微粒子の作製

パルスレーザーアブレーション法とは、ターゲットに YAG レーザーやエキシマレーザーなど高出力なレーザーを照射し、ターゲット材料を蒸発させる方法である。照射されたレーザー光は、ターゲット材料に吸収され、熱エネルギーに変換される。この膨大なエネルギーにより、ターゲット材料はクラスター、分子、原子、イオン、電子などに分解され、ターゲット基板から高速に放出される。この放出された、物質を対面に設置した基板によって採取することによって、製膜が可能である。レーザーアブレーションの特徴として、高融解点を持つ材料の製膜も可能であり、低温ドライプロセスであるため、デバイスとの適合性も高いことがあげられる。レーザーアブレーション法は超伝導薄膜の作製法として注目されている。特に酸素をバックグラウンドガスとして用いることによって、非常

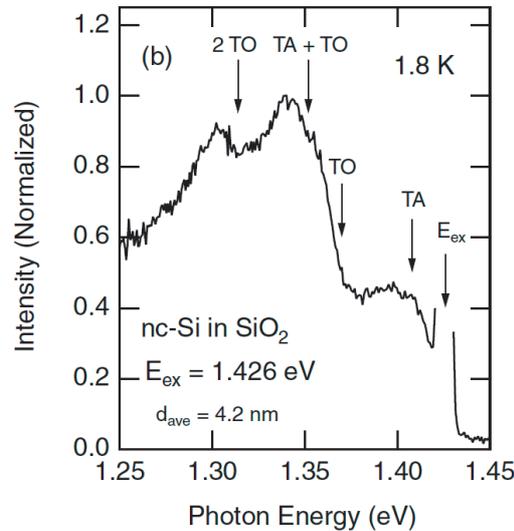


図 1.5: SiO<sub>x</sub> マトリックス中の Si ナノ結晶の共鳴励起スペクトル。スペクトルにフォノン構造が観測され、間接遷移型半導体の性質を強く残していることが分かる。

に高品質は酸化物高温超伝導薄膜の作製を実現している。

また、レーザーアブレーション法は不活性な雰囲気ガス中で堆積することによって、さまざまな材料の微粒子を作製することも可能である。Si の場合は、数百 Pa の He ガス雰囲気中でアブレーションすることによって微粒子の作製が可能である。図 1.6 は典型的な Si のアブレーションの概略図である。この方法で作製された Si 微粒子は欠陥密度が高く、発光を観測するためには熱アニール処理による欠陥の終端が必要である。その一方で、Si 微粒子を高密度に積層可能であるため、ガラスマトリックス中に埋め込まれた Si 微粒子に比べ電気抵抗が低い試料の作製が可能である。よって、デバイスへの応用に不可欠な電流注入が可能であり、エレクトロルミネッセンス (EL) デバイスの作製も報告されている。また、アブレーション法で作製された Si 微粒子はその表面がむき出しになった構造になっているため、表面の修飾が比較的簡単にできる。特にラジカルガンを使用することによって、ドライプロセスでの表面制御が可能であり、水素、窒素、酸素による Si 微粒子表面の終端が報告されている。このことは、レーザーアブレーション法が Si 微粒子の物性と表面構造や終端原子の関係を調べる上で、非常に適した試料の作製方法であることを示している。

レーザーアブレーション法における研究対象は、作製した Si 微粒子の物性解明だけでなく、微粒子の生成メカニズムにおいても高い注目が集められている。レーザーアブレーション法による、微粒子生成メカニズムの解明に有力な方法のひとつにプルーム分光がある。プルームとは、レーザーがターゲットに照射された時、その場所から飛び出した Si 原

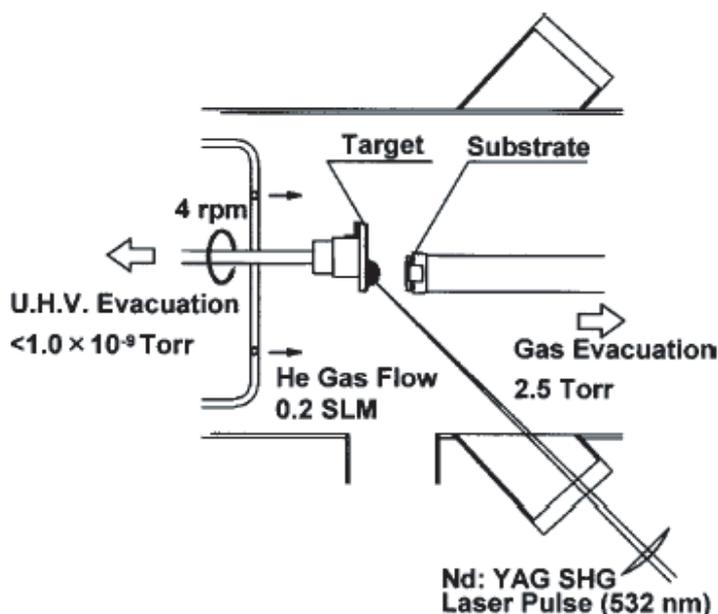


図 1.6: レーザーアブレーション法による Si 微粒子の作製 [8]。

子やイオンがバックグラウンドガスと衝突し、発生する放射状のプラズマである。ブルーム分光ではフィルターを使用してブルームの中から Si 原子の発光のみ取りだし、レーザー照射後の Si 原子の振る舞いを時系列的に観測することが出来る。図 1.7 は Si をアブレーションしたときにレーザー誘起蛍光 (LIF) 法によって観測したブルームである。Si ターゲットは上部に配置され、その中央にレーザーが照射されている。白くなっている部分が Si 原子の発光であり、アブレーション後、120us ~ 300us までのブルーム内の Si 原子の振る舞いが分かる。図 1.7(b) は再解離 LIF (Red-LIF) 法によって測定したブルームである。Red-LIF 法とは再解離レーザーを照射した後に LIF 法によってブルームを測定する方法である。再解離レーザーを照射することによって、成長の始まった Si のクラスターや微粒子から Si 原子が解離する。そのため、図 1.7(b) では、アブレーションによってターゲットから放出した Si 原子以外に Si のクラスターや微粒子から解離した Si 原子の発光も測定されている。よって図 1.7(a) と 1.7(b) の違い、つまり図 1.7(b) のみで発光している部分には成長の始まった Si のクラスターや微粒子が存在することになる。250us 以降、図 1.7(b) のみブルームの中心に Si 原子の発光が観測される。このことは、Si 微粒子の形成はブルームの中心から始まることを示している。また、アブレーションブルームの分光は Si に限らず、あらゆる材料のターゲットに有効である。

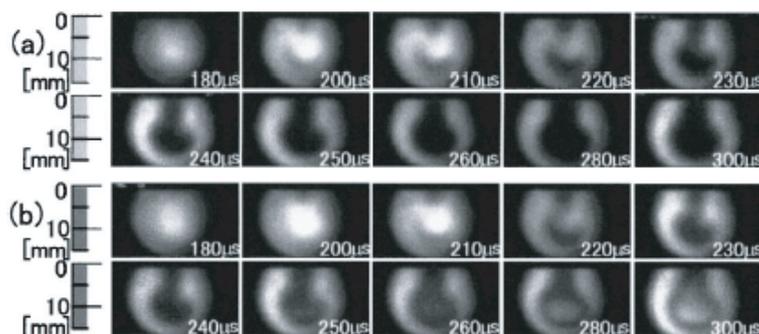


図 1.7: レーザー誘起蛍光法によるアブレーションプラームの観測 [35]。

## 1.4 Si ナノ結晶への不純物ドーピング

### 1.4.1 Si ナノ結晶への P 及び B の単独ドーピング

不純物制御は、半導体の物性を決定する最も重要な要素であるため、Si ナノ結晶を利用した発光素子や集積回路を実現するためには、不純物ドーピングの効果の知識が必要となる。そのため、Si ナノ結晶への不純物ドーピングの影響に関する多くの研究報告がある。Si ナノ結晶のドーパントとして、バルク Si と同様、主に P、B が用いられている。これまでの Si ナノ結晶へ P および B のドーピングの研究報告より、ナノ結晶の発光特性は、不純物ドーピングに強く依存することが明らかになっている [36, 37]。Si ナノ結晶の埋め込まれた  $\text{SiO}_2$  マトリックスへの P ドーピングでは、P の濃度の増加に伴って発光強度は最初増加し、その後減少した。電子スピン共鳴 (ESR) 測定の結果、発光強度が増加する P 濃度の低い領域の試料では、ナノ結晶表面に存在する  $P_b$  センターの減少が確認された [38]。また、発光強度の減少する P 濃度の高い試料では、伝導電子の信号が現れ、赤外領域での自由キャリア吸収も観測された。これらの結果は、P ドーピングによってナノ結晶中に自由電子が供給されることを示している。ナノ結晶中に自由電子が供給されると、電子同士のオージェ相互作用が起こり、発光効率は減少する。B がドーピングされた  $\text{SiO}_2$  膜中の Si ナノ結晶では、B 濃度の増加に伴って発光強度は単調に減少した。赤外領域において、自由キャリア吸収が観測され、B 濃度の増加に伴って吸収は増加した。このことは、B ドーピングによって Si ナノ結晶中に正孔を生成することが可能であることを示している。以上の結果から、Si ナノ結晶への P、B ドーピングによって、バルク Si 同様バンドギャップ内にドナー、アクセプターレベルが形成されることを示している。

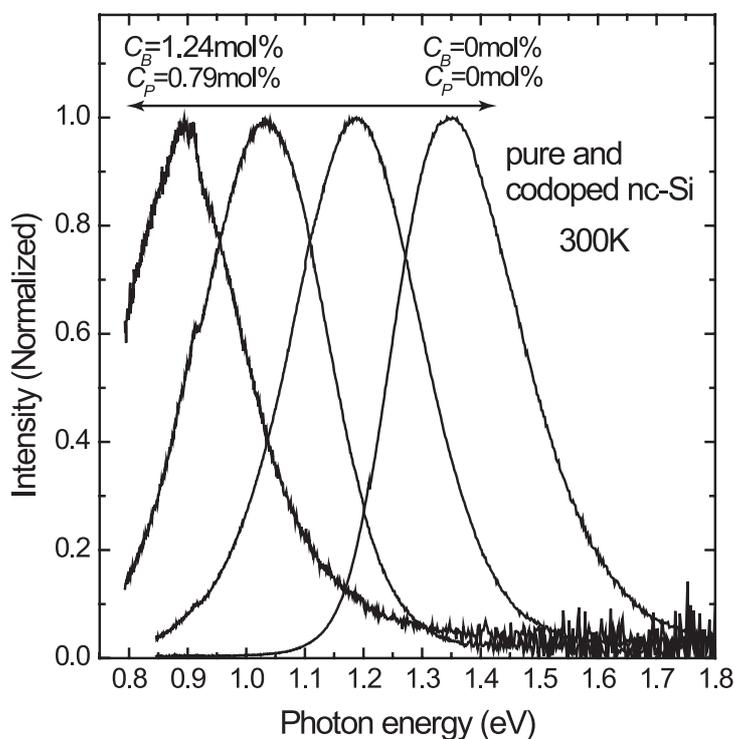


図 1.8: B、P を同時ドーピングした Si ナノ結晶の PL スペクトル [10, 11]。バルク Si のバンドギャップ 1.1eV で発光が観測される。

#### 1.4.2 Si ナノ結晶への P、B 同時ドーピング

図 1.8 は P と B を同時ドーピングした  $\text{SiO}_2$  膜中の Si ナノ結晶の規格化した PL スペクトルである。P と B の比を一定に保ったまま不純物濃度を増加すると、PL ピークは低エネルギー側にシフトし、バルク Si 結晶のバンドギャップエネルギーである 1.1 eV 以下でも発光が観測された。同時ドーピングした Si ナノ結晶の発光の寿命は、ドーピングされていない Si ナノ結晶に比べて 1 桁程度短いことが分かっている。また、B をドーピングした Si ナノ結晶に P をドーピングすると、正孔による自由キャリア吸収の減少とともに、PL 強度の増加が観測されている。このことは、ナノメートルサイズの Si 結晶において、自由キャリア同士の compensation が可能であることを示している [10, 11]。

## 1.5 希土類とSiナノ結晶が埋め込まれたSiO<sub>2</sub>薄膜

### 1.5.1 Siナノ結晶からErへのエネルギー移動

Siナノ結晶は2 nm以下のサイズになっても間接遷移型半導体の性質を強く持っており、発光寿命が $\mu$ sオーダーである。直接遷移型半導体と比較し、長い発光寿命は、輻射的遷移割合が低い原因でもあるが、希土類など他の発光材料の光増感剤として利用する場合は利点となる。希土類の中でも特にErでは、Siナノ結晶が光増感剤として機能し、ナノ結晶からのエネルギー移動によって、効率的にErが励起されることが知られている[14–22]。図1.9に異なる濃度のErとSiナノ結晶をドープしたSiO<sub>2</sub>薄膜のPLスペクトルを示している。Siナノ結晶のサイズは直径2.7 nm、Erの濃度は0~0.11 at.%で変化させている。Erをドープしていない試料(0 at.%)からは、1.55 eVにSiナノ結晶内のエキシトンの再結合に起因するブロードなPLスペクトルが観測される。Siナノ結晶が埋め込まれたSiO<sub>2</sub>膜にErをドープすると、新たに0.81 eVにEr<sup>3+</sup>の内殻4f準位間の遷移に対応しているシャープなPLスペクトルが現れる。試料のEr濃度が増加すると、Er<sup>3+</sup>の発光強度が増加するが、一方でSiナノ結晶の発光強度は減少する。これは、Siナノ結晶内のエキシトンの再結合エネルギーがEr<sup>3+</sup>にエネルギー移動している様子を示している。この場合、SiO<sub>2</sub>膜にErだけがドープされている試料と比べ、PL強度は約2桁増加する。また、Erに限らず他のほとんどの希土類に対してもSiナノ結晶が光増感剤として機能することも明らかになっている。

## 1.6 本論文の目的、構成

本研究では、Siナノ構造材料の発光特性について議論する。これまでにさまざまなSiナノ構造材料が作製され、その発光特性について研究がされてきた。さらにSiナノ結晶を発光素子へ応用する研究も数多く報告されてきたが、実用的な発光デバイスの実現には至っていない。その最も大きな原因は、量子効率や輻射的遷移割合が直接遷移型半導体と比較して低いことである。そのためSiナノ結晶を発光デバイスへ応用するためには、量子効率や輻射的遷移割合を改善する必要がある。しかし現在までSiナノ結晶の発光効率の改善を目的とした研究報告は非常に少ない。そこで本研究では、さまざまなアプローチで、Siナノ結晶の発光効率の改善を試みた。特にSiナノ結晶が埋め込まれているSiO<sub>2</sub>マトリックスの組成を連続的に変化させて、発光効率の改善を試みた研究は、現在までに報告例が無い。以下本論文の構成である。

第2章ではパルスレーザーアブレーション法で作製された、水素化Si微粒子の自然酸化過程と発光特性の関係について述べる。水素雰囲気中でSiのアブレーションを行うこ

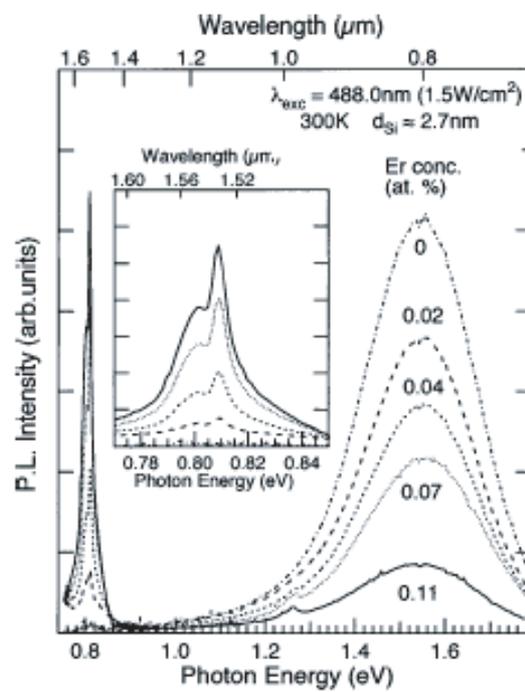


図 1.9: Si ナノ結晶と Er がドーピングされた  $\text{SiO}_2$  膜の PL スペクトル。Er 濃度の増加によって Si ナノ結晶の PL 強度が減少している。

とによって、表面が水素終端され、アニール処理なしで発光が観測される Si 微粒子を作製した。赤外吸収測定の結果より、自然酸化は表面 Si-H ボンドのバックボンドから進行していくことを報告する。また、Si 微粒子作製時の水素ガス圧力と自然酸化の進行速度の関係を明らかにする。Si-H ボンドのバックボンドの酸化状況と Si-O ボンド密度を比較し、Si 微粒子の表面酸化の進行過程について議論する。また、赤外吸収スペクトル測定より見積もった Si-O ボンド密度や、表面 Si-H のバックボンドの酸化状況と PL スペクトルを比較することによって、Si 微粒子の発光起源について議論する。

第3章では  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の発光特性について述べる。Si ナノ結晶の埋め込まれた  $\text{SiO}_2$  薄膜に窒素をドーピングし、Si ナノ結晶の埋め込まれているマトリックスの組成を  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  へ変化させた。この過程で、窒素の濃度を連続的に変化させ、発光特性の変化を調べた。Si ナノ結晶の発光特性は窒素濃度に強く依存し、PL 強度は窒素濃度の増加に伴って一度増加しその後減少した。この窒素ドーピングによる PL 強度の変化の原因について、発光減衰曲線の結果を交えて考察する。

第4章では In をドーピングした  $\text{SiO}_2$  薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の発光特性について述べる。Si ナノ結晶の埋め込まれた  $\text{SiO}_2$  薄膜に  $\text{In}_2\text{O}_3$  をドーピングし、In を含む  $\text{SiO}_2$  膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の作製を試みた。Si ナノ結晶の発光特性が In 濃度および過剰 Si 濃度に依存することを示す。特に PL 強度が In 濃度に強く依存するため、In のドーピングによって生成、消滅する非発光中心について発光減衰曲線の測定結果を交え、議論する。

第5章では Er をドーピングした Si/ $\text{SiO}_2$  膜で、Er 濃度を 0.001 ~ 20at.% まで、広い範囲に変化させ、試料の発光特性を調べた。発光スペクトルの形状によって、Er 濃度を4つの範囲に分けることが可能であった。それぞれの Er 濃度の範囲において、PL スペクトルの形状および Er の励起過程の違いから試料の構造について議論する。また、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される系から、励起光によって Er が直接励起される系への明確な変化を報告する。そして、現在までに報告例の無い新たな Er 化合物の発見についても報告する。

第6章では、Er と Si 微粒子の埋め込まれた  $\text{SiO}_2$  膜への Al ドーピングの効果について述べる。Al ドーピングによって Er の濃度消光を抑制することに成功したが、同時に PL 強度の減少が観測された。そこで、Er の発光立ち上がりおよび減衰時間を測定し、Al ドーピング前後の Er の発光寿命、有効励起断面積および光学活性な Er の数の比を見積もった。そして PL 強度減少のメカニズムが Er の発光寿命、有効励起断面積および光学活性な Er の数のうちのどの要素に起因するかについて議論する。

そして、最後に、第7章で本研究をまとめを述べる。

## 参考文献

- [1] L. T. Canham: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- [2] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski and F. Koch: Phys. Status Solidi B **215** (1999) 871.
- [3] L. E. Brus: in *Semiconductor and Semimetals*, ed D. J. Lockwood, (Academic, New York, 1998) Vol. 49, p. 303.
- [4] Y. Kanemitsu: in *Semiconductor and Semimetals*, ed D. J. Lockwood, (Academic, New York, 1998) Vol. 49, p. 157.
- [5] G. Ledoux, J. Gong and F. Huisken: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 4025.
- [6] M. Fujii, A. Mimura, S. Hyashi and K. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. A **75** (1999) 184.
- [7] S. Cheylan and R. G. Elliman: Appl. Phys. Lett. **78**, (2001) 1912.
- [8] T. Makino, Y. Yamada, N. Suzuki, T. Yoshida and S. Onari: J. Appl. Phys. **90** (2001) 5075.
- [9] S. Takeoka, M. Fujii and S. Hayashi: Phys. Rev. B **62** (2000) 16820.
- [10] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya and S. Hayashi: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 211919.
- [11] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya and S. Hayashi: Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 1158.
- [12] S. Takeoka, K. Toshiakiyo, M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto: Phys. Rev. B **61** (2000) 15988.
- [13] M. Fujii, D. Kovalev, J. Diener, F. Koch, S. Takeoka and S. Hayashi: J. Appl. Phys. **88** (2000) 5772.

- [14] M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 3108.
- [15] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi and K. Yamamoto: J. Appl. Phys. **84** (1998) 4525.
- [16] C. E. Chryssou, A. J. Kenyon, T. S. Iwayama, C. W. Pitt and D. E. Hole: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2011.
- [17] G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo and F. Iacona: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2167.
- [18] P. G. Kik, M. L. Brongersma and A. Polman: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2325.
- [19] P. G. Kik and A. Polman: J. Appl. Phys. **88** (2000) 1992.
- [20] P. G. Kik and A. Polman: J. Appl. Phys. **91** (2002) 534.
- [21] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona and A. Irrera: J. Appl. Phys. **89** (2001) 264.
- [22] F. Iacona, G. Franzò, E. C. Moreira and F. Priolo: J. Appl. Phys. **89** (2001) 8354.
- [23] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 197.
- [24] G. G. Qin and Y. Q. Jia: Solid State Commun. **86** (1993) 559.
- [25] A. Anedda, G. Bongiovanni, M. Cannas, F. Congiu, A. Mura and M. Martini: J. Appl. Phys. **74** (1993) 6993.
- [26] 伊藤利道, 平木昭夫: 固体物理, Vol. **27** (1992) 865.
- [27] A. G. Cullis, L. T. Canham and P. D. J. Calcott: J. Appl. Phys. Lett. **82** (1997) 909.
- [28] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto: Solid State Commun. **102** (1997) 533.
- [29] S. Guha: J. Appl. Phys. **84** (1998) 5210.
- [30] S. Guha, B. Qadri, R. G. Musket, M. A. Wall and T. Shimizu-Iwayama: J. Appl. Phys. **88** (2000) 3954.
- [31] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole and P. D. Townsend: J. Appl. Phys. **83** (1998) 6018.

- [32] M. L. Brongersma, A. Poleman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo and H. A. Atwater: J. Appl. Phys. **72** (1998) 2577.
- [33] H. E. Porteanu, E. Lifshitz, Eh. Dittrich and V. Petrova-Koch: Phys. Rev. B **60** (1999) 15538.
- [34] F. Iacona, G. Franzò and C. Spinella: J. Appl. Phys. **87** (2000) 1295.
- [35] Y.i Nakata, J. Muramoto, T. Okada and M. Maeda: J. Appl. Phys. **91** (2002) 1640.
- [36] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, C. Urakawa and H. Ohta: J. Appl. Phys. **87** (2000) 1855.
- [37] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi and K. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 184.
- [38] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, Y. Yamamoto and K. Murakami: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 206805.



## 第2章 レーザーアブレーション法で堆積した水素化Si微粒子の発光特性

### 2.1 はじめに

ポーラス Si からの可視発光が観測されて以来、Si 微粒子発光素子への応用に向けて数多くの研究が行われてきた [1-7]。それに伴い、現在までにさまざまな Si 微粒子作製法が提案されてきた。この中でも、パルスレーザーアブレーション法はデバイス作製に有利な低温ドライプロセスの Si 微粒子作製法である。また、この方法で作製した試料は、Si 微粒子を高密度に積層した構造であるため、電流注入に適している。そのため、レーザーアブレーション法による Si ナノ構造の作製は、Si を利用した光電子デバイスの実現において有力な方法であると考えられている。

レーザーアブレーション法で作製した試料はポーラス Si と同様に微粒子表面がむき出しになった構造である。そのため、大気中に試料を放置すると、簡単に自然酸化が進行する。Si 微粒子の発光特性は、表面の構造や終端原子に強く依存するため、自然酸化によって発光特性が変化する可能性がある。事実、ポーラス Si では大気中にさらすことによって、自然酸化が原因と考えられる PL ピークの短波長シフトが報告されている [8]。またレーザーアブレーション法によって作製された試料においても、多湿空气中で強制的に酸化させることによって、PL ピークが 800nm ~ 500nm へシフトすることが報告されている [9]。Si 微粒子の酸化による PL ピークの短波長シフトについては、粒子サイズの減少による量子サイズ効果と [8, 10]、表面酸化膜と界面の間に新たな発光中心が形成される表面効果の 2 つのモデルが考えられている [9, 11]。これらの短波長シフトの原因を見分けるためには、自然酸化によって増加する酸化膜の量や表面終端原子の変化と、それに伴う発光スペクトルの変化の関係を詳細に調べる必要がある。

フーリエ変換式赤外分光法 (FT-IR) による赤外吸収スペクトルの測定では、Si-O ボンドの stretch mood による吸収を  $1080\text{ cm}^{-1}$  に観測することが可能であり、Si 微粒子の自然酸化の量を見積もるのに適した測定方法である。また、 $2000\text{ cm}^{-1}$  付近には Si-H ボンドの stretch mood による吸収が観測されるため、水素化した Si 微粒子の水素濃度の定量にも有効な測定方法である。一般的に Si 微粒子表面の Si-H ボンドの stretch mood によ

る吸収ピークは  $2100\text{ cm}^{-1}$  付近で観測される。しかし、自然酸化の進行などにより、Si-H ボンドのバックボンドに酸素が結合すると、この吸収ピークは高波数側へシフトすることが知られている。さらに、Si-H ボンドの吸収ピークは酸化されたバックボンドの数によって決定される。よって Si-H の吸収ピークのシフトによってバックボンド付近にある酸化膜のおおよその組成を明らかにすることが可能である。

本研究では、パルスレーザーアブレーション法で作製された水素化 Si 微粒子の自然酸化過程と発光特性の関係について述べる。水素雰囲気中で Si をアブレーションすることによって、表面が水素終端された Si 微粒子が作製可能である。Si 微粒子の表面が水素終端されているため、熱アニール処理なしで発光の観測が可能であり、同時に赤外吸収スペクトルより表面 Si-H のバックボンドの酸素配位数を見積もることも可能である。我々は、この試料の特性を利用し、赤外吸収スペクトルより水素化 Si 微粒子の表面自然酸化過程の詳細を調べた。また、現在まで詳しく調べられことが困難であった、水素化 Si 微粒子の表面酸化膜と PL スペクトルの関係について調べた。そして、自然酸化によって起こる PL ピークの短波長シフトにのメカニズムについて議論する。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試料作製法

Si 微粒子の作製はパルスレーザーアブレーション法で行った。レーザーアブレーション法による Si 微粒子の作製には、バックグラウンドガスとして一般的に不活性ガスである He、Ar が使用される。不活性ガス中で堆積した Si 微粒子は欠陥密度が高く、発光を示さない。そのため、欠陥の終端を目的とした熱アニール処理が必要である。しかし、ポストアニール処理を行うことは、レーザーアブレーション法のメリットである低温プロセスをスポイルすることになる。本研究ではバックグラウンドガスとして活性ガスである水素を用いた。水素雰囲気中で堆積することによって表面が水素終端された Si 微粒子が生成され、熱アニール処理なしで試料から発光が観測される [7, 12]。

試料の堆積には高真空アブレーションシステム (ULVAC BC4791) を使用した。この装置はロードロックチャンバとメインチャンバから構成され、ロードロックチャンバ内には最大 6 個までの基板ホルダーを配置することが可能である。合成石英及び n 型高抵抗シリコンウエハー基板のセットされた基板ホルダーをロードロックチャンバ内に配置し、真空度  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下まで排気する。その後、基板ホルダーをロードロックチャンバから真空度  $5 \times 10^{-5}$  Pa 以下に排気されたメインチャンバに搬送し、水素バックグラウンドガスを導入する。水素ガス流量は 10 sccm で固定し、堆積圧力 (10 ~ 1100 Pa) を保つように

排気量を調整した。アブレーションターゲットとして n 型 Si ウエハーを使用し、デブリの少ない試料を作製するために、Nd-YAG レーザー (Spectra Physics INDI50)4 倍高調波 266 nm の発振線を用いてアブレーションを行った。繰り返し周波数 10 Hz で、照射パルス時間 10 ns、照射強度  $1.5 \text{ J/cm}^2$  で堆積を行った。試料とターゲットの距離は 23 mm に固定し、堆積時間は 2 時間である。表 2.1 に堆積条件の詳細をまとめた。

表 2.1: 試料の堆積条件。パルスレーザーアブレーション法による水素化 Si 微粒子の作製。

アブレーションターゲット	n 型高抵抗シリコンウエハー
バックグラウンドガス	水素
バックグラウンドガス圧力	10、20、30、270、530、1100 Pa
YAG レーザー発振波長	266 nm
繰り返し周波数	10 Hz
照射パルス時間	10 ns
照射強度	$1.5 \text{ J/cm}^2$
堆積時間	2 時間
基板	合成石英 Si ウエハー
基板ターゲット間距離	23 mm

### 2.2.2 フォトルミネッセンス測定

PL 測定では励起源に HeCd レーザー (KIMMON IK325IR-F) の 325 nm 発振ラインを使用した。検出器にはペルチェ素子によって  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  に冷却された、イメージンシファイアー CCD (i-CCD: Roper IMAX-1024-E) を使用した。i-CCD は CCD の受光面がイメージンシファイアーに覆われた構造になっている。イメージンシファイアーは光電面、マルチチャンネルプレート、蛍光部の三層構造になっており、光電面に入射した光子は電子に変換され、マルチチャンネルプレートで最大数千倍まで増倍される。増倍された電子は蛍光部で再び光子に変換されその後 CCD に入射する。よって i-CCD は非常に高感度で、微弱な光でも検出可能であり、また高い時間分解能を有する検出器である。しかし、マルチチャンネルプレートで強制的に電子の数を増倍させるため SN 比が悪くなる。またイメージンシファイアーによって覆われていない部分の感度が低く、この部分は実際の測定では使用されない。よって一度に測定可能な波長範囲が狭い。本研究の PL スペクトルの測定では、中心波長 550 nm および 750 nm の 2 回に分けて行い、大部分の可視波長域の測定を可能にした。分光器、i-CCD 等の感度補正にはタングステン標

準光源を用いた。一部の試料においては、極力自然酸化を避ける目的で、堆積直後の試料を製膜チャンバからロードロックチャンバに搬送し、大気開放せずに PL 測定を行った。このとき励起光源には Ar イオンレーザーの 488 nm の発振線を使用し、検出器には液体窒素で -100 °C に冷却した可視域に感度を持つ CCD (Roper LN CCD1340/100EHR) を使用した。中心波長 750 nm で測定し、分光器、CCD 等の補正はタングステン標準光源を使用して行った。

### 2.2.3 赤外吸収測定

試料の赤外吸収スペクトルの測定には、フーリエ変換式赤外分光分析装置 (FT-IR) を使用した。FT-IR の測定は Si 系材料において、Si-O をはじめ Si-H、Si-N ボンドの吸収を高感度に検出可能であり、表面や内部のボンド構造の観測に有用である。Si-O および Si-H ボンドの赤外吸収のピーク波数の詳細を表 2.2 にまとめた。

表 2.2: Si-O、Si-H ボンドの種類と対応する赤外吸収ピークの波数 [14–19]。

Si-O	1080 $\text{cm}^{-1}$
(バルク)	
Si-H	2000 $\text{cm}^{-1}$
Si-H <sub>2</sub>	2100 $\text{cm}^{-1}$
(表面)	
Si-H	2090 $\text{cm}^{-1}$
Si-H <sub>2</sub>	2110 $\text{cm}^{-1}$
Si-H <sub>3</sub>	2130 $\text{cm}^{-1}$
(O <sub>2</sub> Si <sub>1</sub> )Si-H	2200 $\text{cm}^{-1}$
(O <sub>3</sub> )Si-H	2250 $\text{cm}^{-1}$

今回、使用した FT-IR 装置は Nicolet Magna750 である。ビームスプリッターには KBr beam splitter が使用され、リファレンスには、試料を堆積した基板と同じ Si ウエハーを用いた。測定条件は、積算回数 100 回、分解能 8  $\text{cm}^{-1}$  で室温、大気中で測定を行った。

## 2.3 実験結果及び考察

### 2.3.1 電子顕微鏡観察

図 2.1 はフィールドエミッション型の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: JEOL JSM-6340FB) による試料表面の観察結果である。試料の表面の構造は堆積時の水素バックグラウンドガス圧力の違いによって顕著に変化している。水素圧力が 20 Pa 以下では試料の表面が平らになっており、微粒子の形成が確認されなかった。水素圧力が 30 Pa のとき試料の表面に数 10 nm の多数の Si 微粒子が形成され、30 Pa 以上で堆積したすべての試料に微粒子の存在が確認された。よって Si 微粒子が形成されるのは水素ガス圧力が 30 Pa 以上で堆積した場合であることが分かる。バックグラウンドガス圧力の低い場合、アブレーションによってターゲットから飛び出した Si 原子やクラスターの平均自由行程が長くなる。20 Pa 以下で堆積した場合、Si 原子やクラスターが微粒子へ成長する前に基板に到達し、その結果薄膜の構造を持つ試料が堆積されたと考えられる。Si 微粒子が形成された試料では、水素圧力の増加に伴いポロシティ(多孔性)が高くなり、270 Pa 以上ではカリフラワーのような構造が観測された。

Si 微粒子の粒径を調べるため、異なった圧力で堆積した試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定を行った。SEM の測定結果と同様に 30 Pa 以上の水素圧力で堆積した試料から Si 微粒子の存在が確認された。390 Pa で堆積した試料の TEM 写真を図 2.2 に示している。また、TEM 観測より見積もった粒径分布を図 2.3 に示している。Si 微粒子の平均粒径は 4.7 nm であり、SEM によって観測された結果と異なっている。これは、SEM によって観測された数十 nm の微粒子は 2-8 nm の小さな Si 微粒子の凝集によって形成された、いわゆる 2 次粒子であることを示している。また、Si 微粒子の平均粒径は 30 Pa 以上で堆積した試料では圧力に関係なく 4~5 nm であった。よって SEM によって観測された雰囲気圧力に依存する試料表面の構造の変化は、2 次粒子の形成過程が雰囲気圧力によって異なることを示している。

### 2.3.2 赤外吸収スペクトル ( Si-H 伸縮振動 )

図 2.4 に赤外吸収スペクトル (FT-IR) を示す。測定は堆積後、試料を真空チャンバから取り出し 2 時間以内に大気中で行った。20 Pa で堆積した試料の吸収ピークはバルク Si 中の Si-H ボンドの伸縮振動に対応する  $2000\text{ cm}^{-1}$  であった。これは 20 Pa で堆積した試料は水素化 Si の膜状の構造になっていることを示している。また我々の以前のラマン散乱による測定結果より、アモルファス構造であることも分かっている。一方 30 Pa 以上の圧力で堆積した試料の吸収ピークはバルク内部の Si-H<sub>2</sub> または、Si 表面の Si-H 及び Si-H<sub>2</sub> ボ

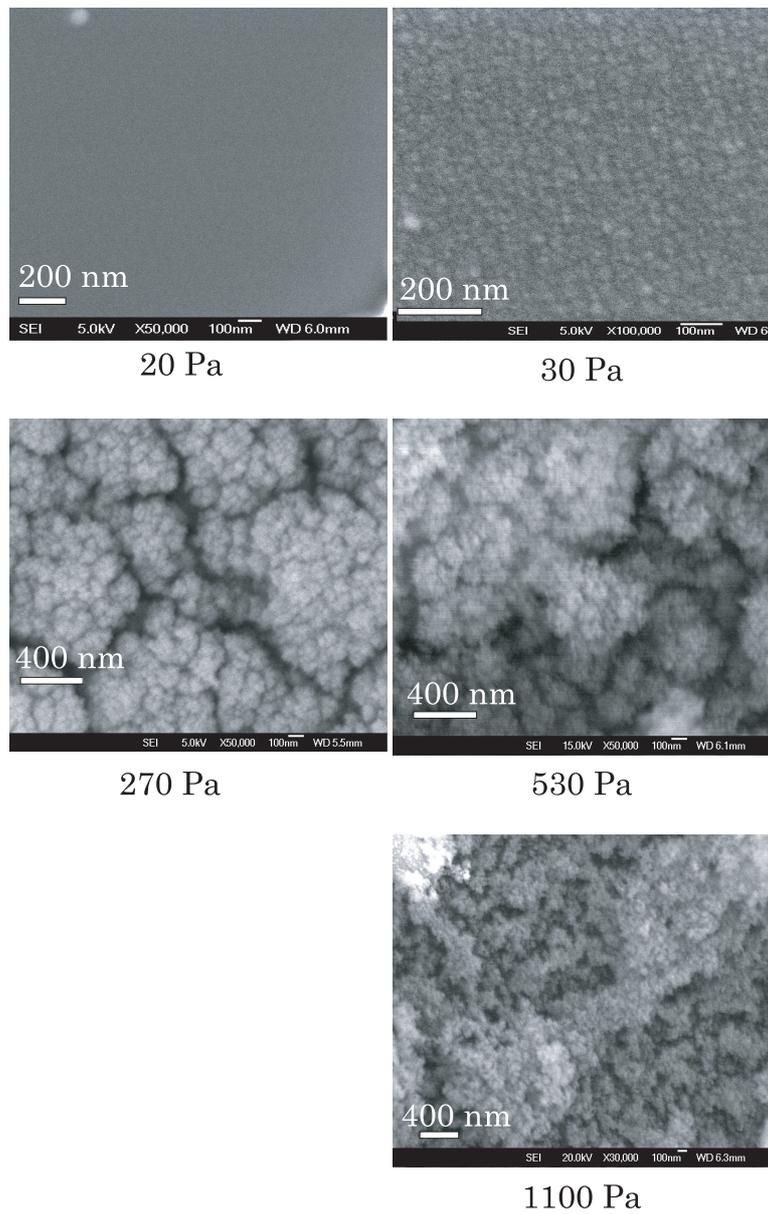


図 2.1: 高分解能 SEM によって観測した試料表面の構造。

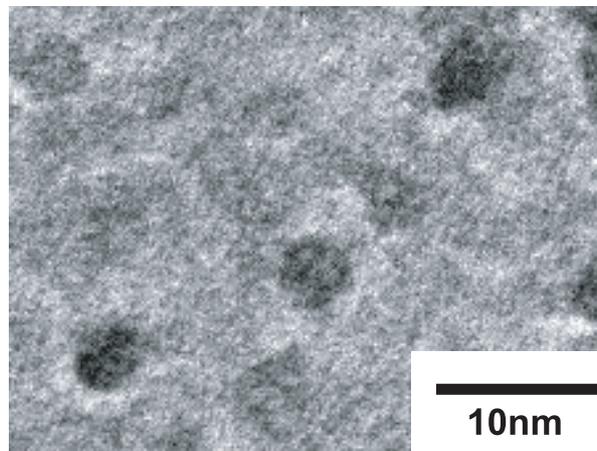


図 2.2: 水素圧力 390 Pa で堆積した試料の TEM 写真。

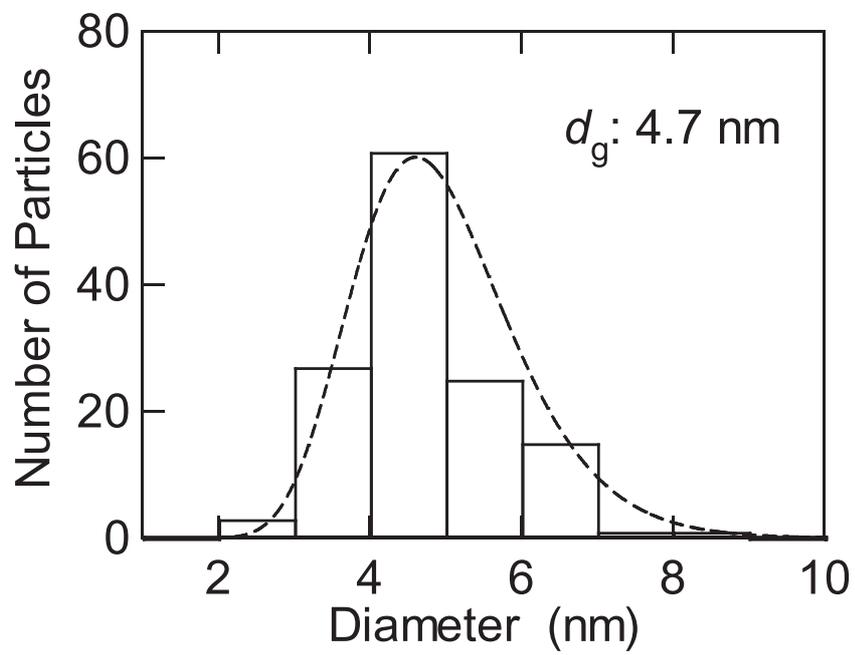


図 2.3: TEM 観測から見積もった 390 Pa で堆積した試料に含まれる Si 微粒子の粒径分布。平均粒径は約 4.7 nm であった。

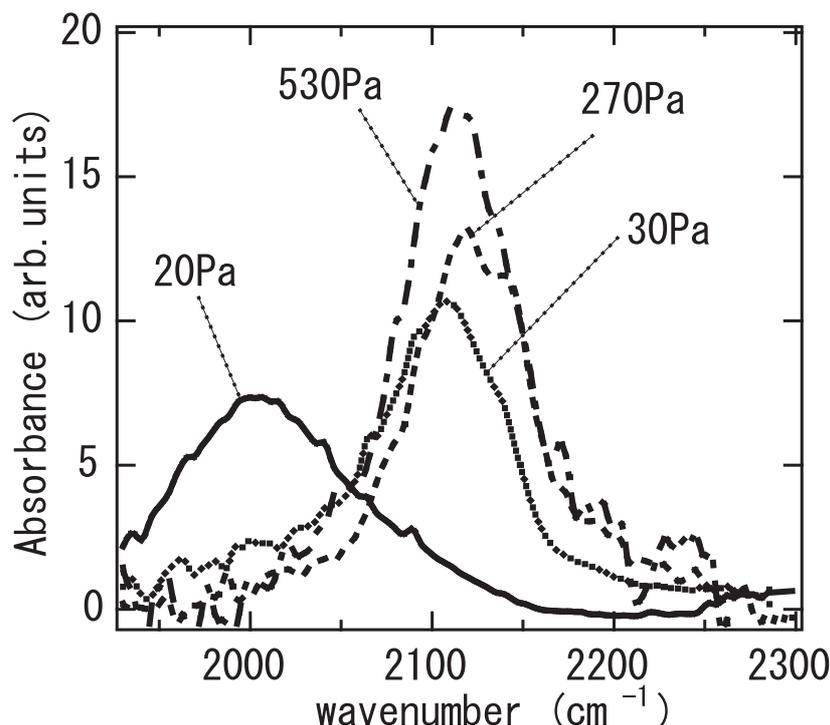


図 2.4: 堆積直後の試料の赤外吸収スペクトル。

ンドの伸縮振動に起因する  $2100\text{ cm}^{-1}$  付近にある。もし、試料が Si 薄膜の構造をしているのなら、薄膜の内部に Si-H<sub>2</sub> ボンドのみが存在する (Si-H ボンドが存在しない) とは考えにくい。そのため試料の構造は Si 微粒子の集合体となっており、 $2100\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは Si 微粒子表面の Si-H ボンド振動による吸収である可能性が高い。

ラマン散乱測定の結果より 30 Pa 以上の圧力で堆積した試料には、結晶性の高い Si 微粒子が多数含まれていることも分かっている。赤外吸収スペクトルより、試料に含まれる水素濃度の定量を行ったところ [17]、堆積時の水素圧力に関係なく、約 20 at.% であった。これほど多くの水素が結晶性の高い Si 微粒子の内部に存在する可能性は低く、赤外吸収によって観測された Si-H ボンドはほとんどが Si 微粒子の表面に存在すると考えられる。以上の結果をまとめると、20 Pa 以下で堆積した試料は水素化アモルファス Si 薄膜が、30 Pa 以上で堆積した試料では水素化 Si 微粒子の凝集体が形成されたことを示している。これらの結果は SEM や TEM の観測結果と非常によく一致している。

### 2.3.3 赤外吸収スペクトルの経時変化 (Si-O 伸縮振動)

図 2.5 に赤外吸収より見積もった Si-O ボンド密度の経過時間依存性を示している。本研究では、 $1080\text{ cm}^{-1}$  にある Si-O ボンドの伸縮振動による吸収ピークの積分値で Si-O ボン

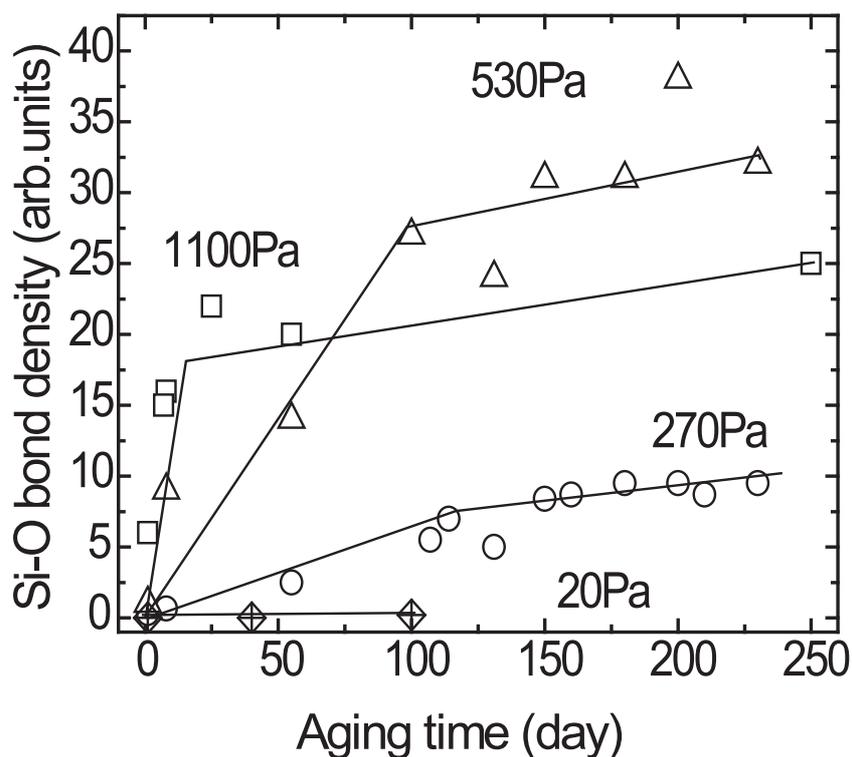


図 2.5: 赤外吸収より見積もった Si-O ボンド密度と経過日数の関係。

ド密度を定義した。すべての試料において、経過日数の増加に伴い Si-O ボンド密度が増加し、250 日以上にわたる自然酸化の進行が示されている。一方で Si-O ボンド密度の増加量は、堆積時の水素圧力に強く依存している。特に 20 Pa の圧力で堆積した試料の Si-O ボンド密度の増加は他の試料に比べきわめて少ない。これは試料の構造が薄膜であるため、内部まで自然酸化が進行しにくいことが原因であると考えられる。一方、270 Pa 以上で堆積した試料は Si 微粒子の凝集体の構造になり、体積に対する表面積の割合が高くなっている。自然酸化は Si の内部より大気と接する表面のほうが進行しやすいため、微粒子の集合体となっている試料の Si-O ボンド密度の方が比較的高くなると考えられる。また、自然酸化の進行速度は水素圧力の高い試料の方が高くなっている。これは、堆積時の水素圧力が高い試料のほうがポロシティが高く、広い表面積を持つことが原因であると考えられる。また、エイジングの途中から試料の自然酸化の進行速度が変化する。270 Pa、530 Pa、では約 100 日、1100 Pa では 10 日以降、自然酸化の進行は遅くなり、その速度は堆積時の水素圧力に依存せずほぼ一定である。

### 2.3.4 赤外吸収スペクトルの経時変化 (Si-H 伸縮振動)

図 2.6 は赤外吸収スペクトルの 230 日間に及ぶ大気中での経時変化である。試料堆積時の水素圧力は 270 Pa (a)、530 Pa (b) である。時間の経過に伴い、Si 微粒子表面の Si-H ボンド振動の吸収に起因する  $2100\text{ cm}^{-1}$  のピークは高波数シフトする。これは自然酸化により、Si-H のバックボンドに酸素が配位したことを示している [20, 21]。酸素はフッ素について 2 番目に電気陰性度の高い原子である。そのため、Si-H のバックボンドに配位し、O-Si-H を形成すると、Si-H の結合を担っている電子をバックボンド側に引き寄せる。その結果 Si-H ボンドの結合エネルギーが高くなり、赤外吸収のピークは高波数シフトする。Si-H ボンド振動の吸収ピークは堆積直後  $2100\text{ cm}^{-1}$  であったが、230 日後には  $2250\text{ cm}^{-1}$  に位置し、それ以上のシフトは観測されなかった。このことは  $2100\text{ cm}^{-1}$  の吸収は酸化の進行していない  $(\text{Si}_3)\text{Si-H}$  ボンドの吸収を、 $2250\text{ cm}^{-1}$  はバックボンドがすべて酸化した  $(\text{O}_3)\text{Si-H}$  ボンド振動の吸収を表していると考えられる。この値は文献値ともよく一致している [18, 19]。また、バックボンドに配位した酸素原子の数と Si-H ボンドの振動波数  $\nu$  の関係は経験則から、電気陰性度  $E(\text{Ri})$  の関数として以下の式で表せる。

$$\nu = A + B \sum_{i=0}^3 E(\text{Ri}) \quad (2.1)$$

ここで A および B の値は実験値から決定される。赤外吸収スペクトルの測定結果より求めた、 $\text{Si}_3\text{-Si-H}$  ボンド振動 ( $i=0$ ) および  $\text{O}_3\text{-Si-H}$  ボンド振動 ( $i=3$ ) の吸収ピーク  $2100\text{ cm}^{-1}$ 、 $2250\text{ cm}^{-1}$  を式 (2.1) に当てはめることによって、A、B の値を求めることが出来る。その結果、式 (2.1) は

$$\nu = 1949 + 19 \sum_{i=0}^3 E(\text{Ri}) \quad (2.2)$$

となった。この式 2.2 から  $(\text{Si}_2\text{O}_1)\text{Si-H}$  ボンド振動 ( $i=1$ ) および  $(\text{Si}_1\text{O}_2)\text{Si-H}$  ボンド振動 ( $i=2$ ) の吸収波数を求めたところそれぞれ  $2150$ 、 $2200\text{ cm}^{-1}$  であった。実際、図 2.5 の吸収スペクトルでは時間の経過とともに  $2150$ 、 $2200\text{ cm}^{-1}$  付近にピークおよびショルダー構造が観測されている。さらに  $(\text{Si}_1\text{O}_2)\text{Si-H}$  ボンド振動の吸収波数  $2200\text{ cm}^{-1}$  は文献値とも一致しているため、信頼できる値であると考えられる。以上の結果から Si 微粒子表面では、時間の経過とともに Si-H のバックボンドに配位する酸素の数が系統的に増加することが示された。一方で、赤外吸収の積分強度は、ピークシフトの前後で変化は見られな

かった。この結果は、自然酸化が進行しても Si-H ボンドの数がほとんど変化していないことを示している。つまり、酸素原子は Si-H ボンドをほとんど破壊せずに、Si-H のバックボンドに配位すると考えられる。

Si 微粒子の表面酸化膜のおおよその組成を見積もるために、赤外吸収スペクトルをバックボンドの酸素配位数の異なる Si-H ボンド振動の吸収成分に分解することを試みた。しかし、 $2100\text{ cm}^{-1}$  と  $2150\text{ cm}^{-1}$  のピークの半値幅が大きいため、この二つのピークの分解は不可能であった。そこで  $2100\text{-}2150$ 、 $2200$ 、 $2250\text{ cm}^{-1}$  の3つのピークに分解し、積分強度からそれぞれのボンド密度を見積もった。それぞれのピーク波数に対応する Si-H ボンドを表 2.3 に示す。

表 2.3: ピーク分解した赤外吸収スペクトルのピーク波数と対応する Si-H のバックボンドの構造。

$2100\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$	$(\text{Si}_3)\text{Si-H} + (\text{O}_1\text{Si}_2)\text{Si-H}$ ( Si-rich 成分 )
$2200\text{ cm}^{-1}$	$(\text{O}_2\text{Si}_1)\text{Si-H}$
$2250\text{ cm}^{-1}$	$(\text{O}_3)\text{Si-H}$ ( O-rich 成分 )

ここで  $(\text{Si}_3)\text{Si-H} + (\text{O}_1\text{Si}_2)\text{Si-H}$  および  $(\text{O}_3)\text{Si-H}$  の全 Si-H ボンド密度に対する比を  $R_{lf}$ 、 $R_{hf}$  とすると、それぞれ以下のようにあらわすことが出来る。

$$R_{lf} = \frac{(\text{Si}_3)\text{Si-H} + (\text{O}_1\text{Si}_2)\text{Si-H}}{(\text{Si}_3)\text{Si-H} + (\text{O}_1\text{Si}_2)\text{Si-H} + (\text{O}_2\text{Si}_1)\text{Si-H} + (\text{O}_3)\text{Si-H}} \quad (2.3)$$

$$R_{hf} = \frac{(\text{O}_3)\text{Si-H}}{(\text{Si}_3)\text{Si-H} + (\text{O}_1\text{Si}_2)\text{Si-H} + (\text{O}_2\text{Si}_1)\text{Si-H} + (\text{O}_3)\text{Si-H}} \quad (2.4)$$

水素化 Si 微粒子の表面酸化膜の組成が Si-rich なら  $R_{lf}$  が高くなり、O-rich なら  $R_{hf}$  が高くなる。つまり自然酸化が進行していない試料では  $R_{lf}$  が 1、 $R_{hf}$  が 0 となり、逆に Si 微粒子の表面がストイキメトリックな  $\text{SiO}_2$  に覆われた試料では  $R_{lf}$  が 0、 $R_{hf}$  が 1 となる。図 2.7 に  $R_{lf}$  および  $R_{hf}$  を経過時間の関数としてプロットした。試料堆積時の水素圧力に関係なく、最初  $R_{lf}$  および  $R_{hf}$  はそれぞれ 1、0 に近い値を示している。経過時間の増加に伴い  $R_{lf}$  は減少し、一方  $R_{hf}$  は増加するが、あるエイジング時間を過ぎると飽和し始める。飽和の始まるエイジング時間は堆積時の水素圧力によって異なり 270 Pa、530 Pa の試料は 100 日で 1100Pa の試料は 10 日であった。これと同様の飽和は図 2.5 の Si-O ボンド密度の経時変化にも見られている。以上の結果は 100 日および 10 日を境に、Si 微

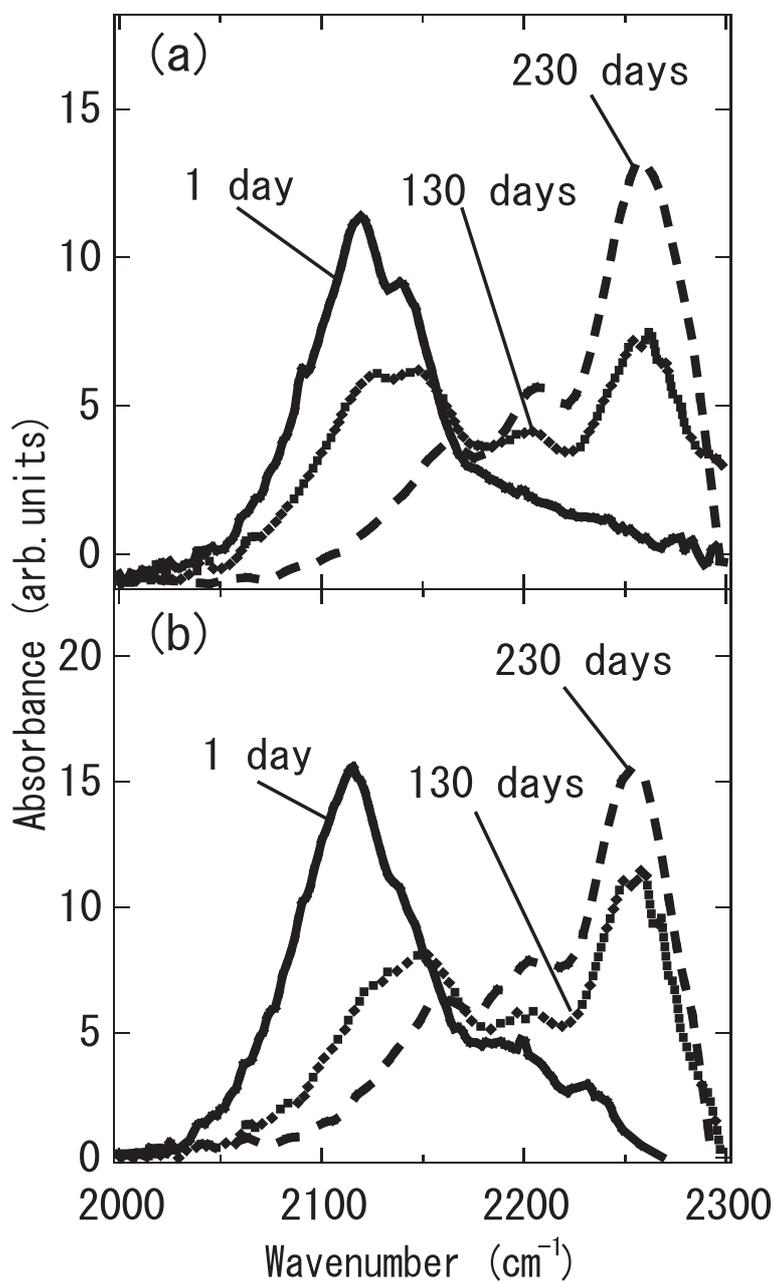


図 2.6: 赤外吸収スペクトルの経時変化。堆積時の水素圧力は 270 Pa (a) と 530 Pa (b)。

粒子の Si-O ボンド密度の増加と表面酸化膜の組成の変化が、急激に飽和し始めていることを示している。よって Si 微粒子の自然酸化の進行には、第一段階の速い酸化と第二段階の遅い酸化の 2 つのプロセスがあると考えられる。第一段階の酸化は Si 微粒子の表面酸化膜の組成が Si-rich から O-rich へ変化している。これは、大気中から侵入してきた酸素が、Si 微粒子表面の Si-H のバックボンドに配位することによって酸化が進行していることを示している。一方、第二段階では、表面酸化膜の組成が O-rich のままほとんど変化せずに酸化が進行するため、Si 微粒子表面に存在する酸素が内部に侵入することによって進行する酸化であると考えられる。そのため、この第二段階では遅い速度でストイキメトリックに近い表面酸化膜の厚みが増えていくものと考えられる。

### 2.3.5 フォトルミネッセンススペクトル

図 2.8 は室温で測定した PL スペクトルの経時変化である。試料堆積時の水素圧力は 270 Pa (a)、530 Pa (b)、1100 Pa (c) である。時間経過に伴い PL 強度やピーク波長が変化する。特に PL ピーク波長は、高い水素圧力で堆積した試料の方が顕著に経時変化している。270 Pa で堆積した試料の PL ピークは 800 nm に位置していたが、230 日に及ぶエイジングで 650 nm までシフトした。530 Pa の試料も大気解放後は 800 nm に PL ピークがあったが、同じ 230 日のエイジングにより 400 nm までシフトした。さらに高い圧力の 1100 Pa で堆積した試料は 50 日間で 400-500 nm あたりまでシフトしている。高い圧力で堆積した試料のほうが自然酸化の進行が速いことを考慮すると、PL のピークシフトの原因は自然酸化であると考えられる。

PL と自然酸化の関係を明らかにするために、PL スペクトルのピーク波長を Si-O ボンド密度の関数としてプロットした (図 2.9)。PL ピークは Si-O ボンド密度の増加に伴いブルーシフトしている。一般的に自然酸化によるブルーシフトは Si 微粒子の粒径の減少による量子サイズ効果であると考えられている。しかし、PL ピークは Si-O ボンド密度の増加に伴い 750-800、650-700、400-500 nm へと不連続にシフトしている。このことはシフトの原因が微粒子のサイズの減少による量子サイズではないことを示している。試料堆積時の水素圧力に関係なく、Si-O ボンド密度の違いによって 3 箇所異なる波長域に PL ピークが位置していることより、自然酸化の進行によって Si 微粒子の表面に異なる種類の発光中心が形成されたものと考えられる。

750-800 nm の PL ピークは堆積直後の試料など、Si-O ボンド密度が 0 に近い、自然酸化の進行していない試料から観測される。そのため、表面が Si-H に覆われている Si 微粒子からの発光であると考えられる。また光吸収スペクトルの測定結果よりストークスシフトが大きいことも分かっている。よって、750-800 nm の発光の起源のひとつとして self

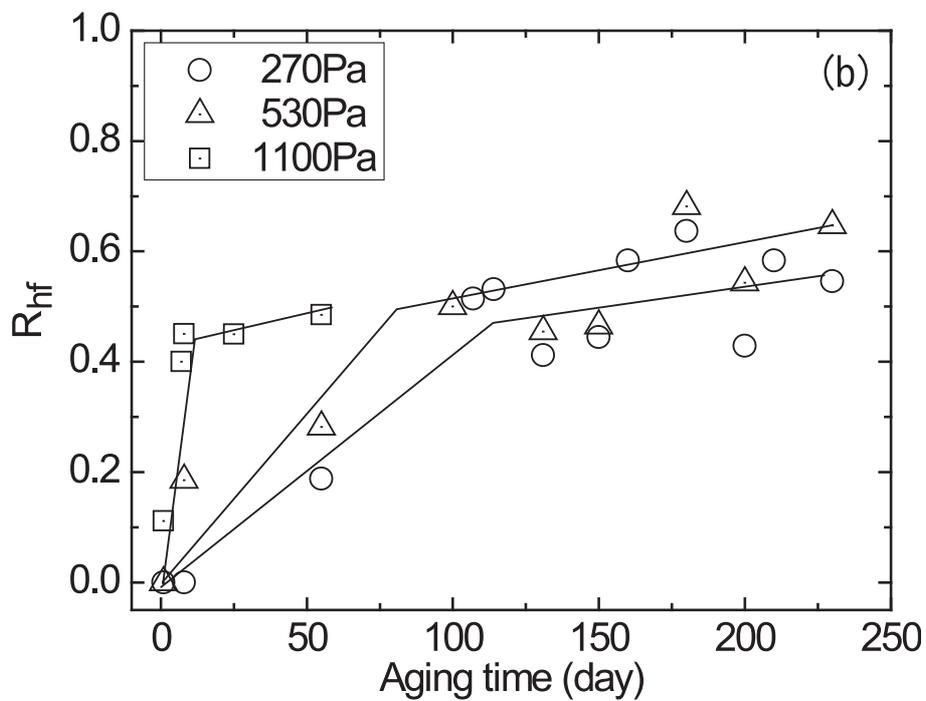
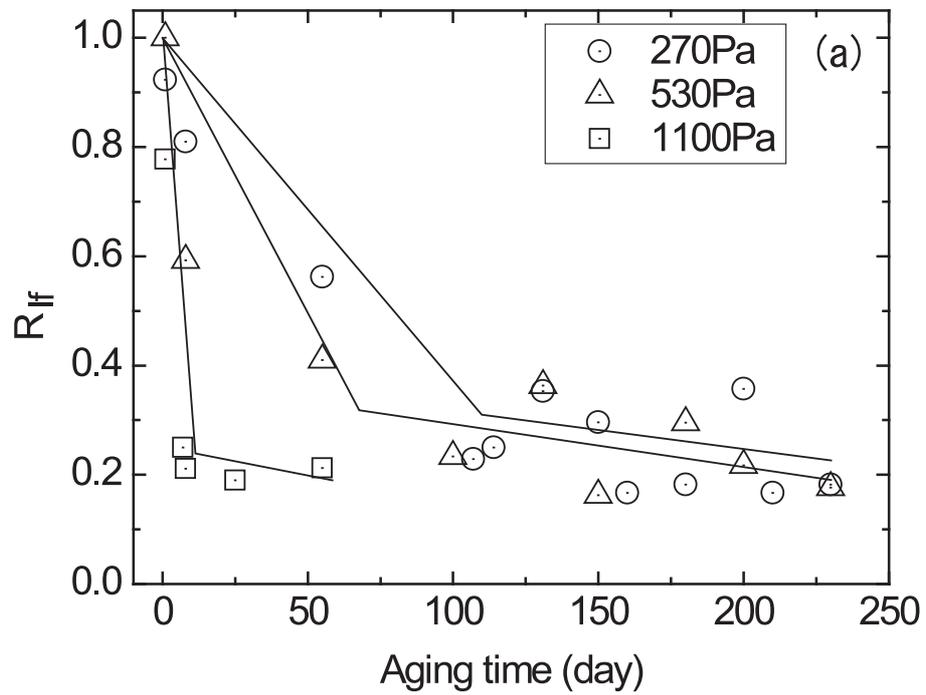


図 2.7:  $R_{lf}$  および  $R_{hf}$  の経過時間。

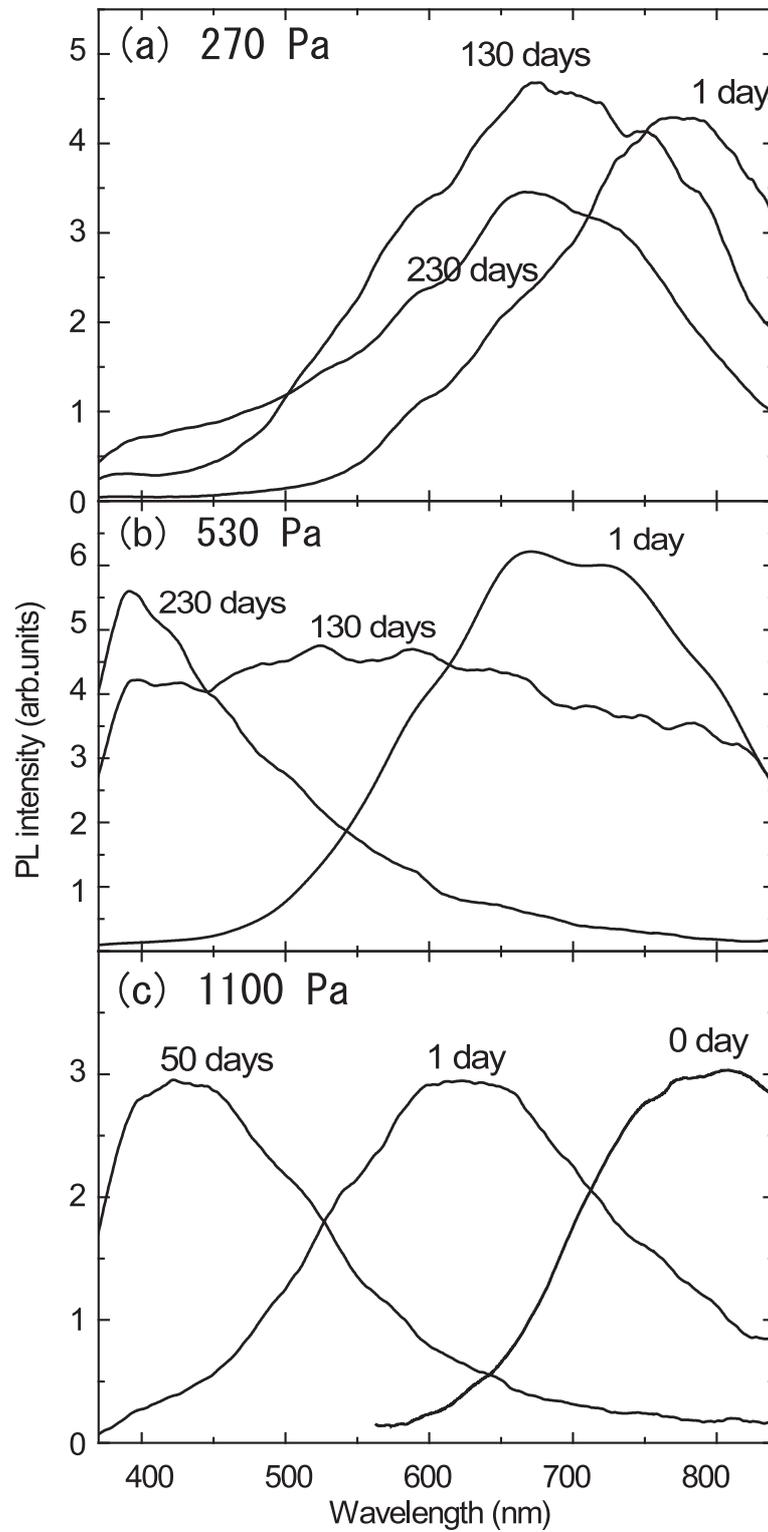


図 2.8: PL スペクトルの経時変化。堆積時の水素圧力は 270 Pa (a)、530 Pa (b)、1100 Pa (c)。

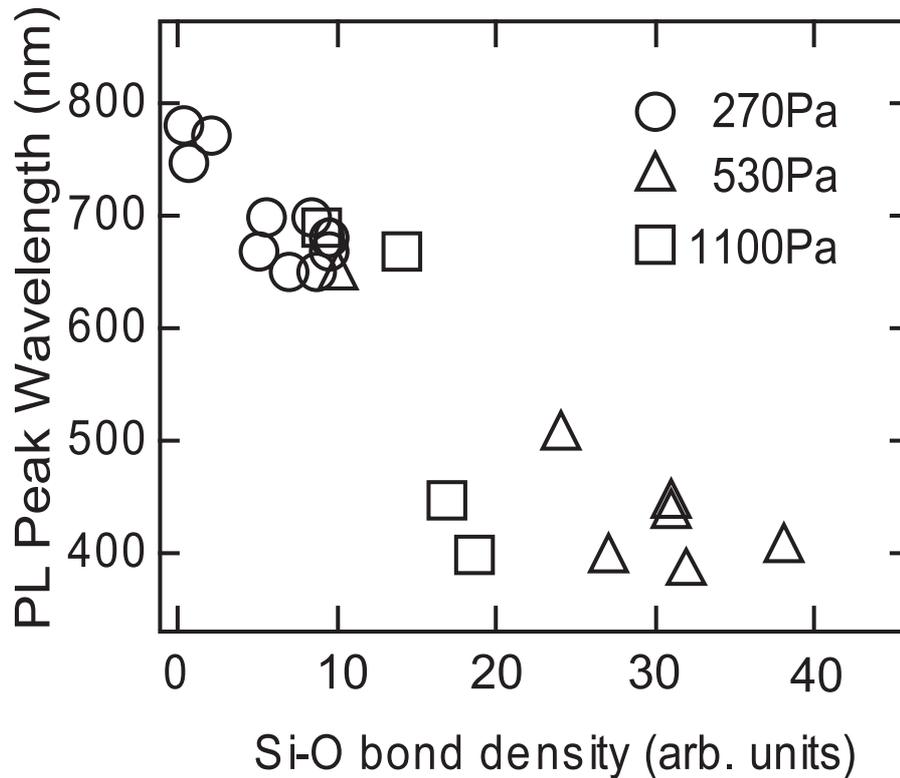


図 2.9: PL ピーク波長と Si-O ボンド密度の関係

trap exciton が考えられる [22]。650-700 nm の発光は自然酸化が進行した試料から見られるが、Si-O ボンド密度は比較的低い。そのため、Si 微粒子と表面酸化膜との界面に形成された欠陥準位であると考えられる。また、650-700 nm の発光寿命は数十  $\mu$ s であることが分かっている。650-700 nm で発光する欠陥として non-birdfing oxgen hole center (NBOHC)[23-25]、および Si=O double bond[3] などがあるが、この中で NBOHC の発光寿命は数十  $\mu$ s 程度である。よって、650-700 nm の発光の起源は Si 微粒子と酸化膜との界面に形成された NBOHC であると考えられる。400-500 nm の発光が観測される試料は比較的高い Si-O ボンド密度を持っている。これは Si 微粒子の表面が比較的厚い自然酸化膜によって覆われていることを示している。そのため、表面自然酸化膜中の欠陥準位の発光であると考えられる。またその組成はストイキオメトリックに近い  $\text{SiO}_2$  であることや、PL ピークが 400-500 nm であることから  $\text{SiO}_2$  中の酸素欠乏欠陥のひとつである twofold coordinated silicon である可能性が高いと考えられる [27, 28]。

## 2.4 まとめ

パルスレーザーアブレーション法によって水素ガス雰囲気中で堆積した Si 微粒子の自然酸化過程と発光特性の関係を調べた。レーザーアブレーション法で作製された Si 微粒子の平均粒径は、雰囲気水素ガス圧力に関係なく約 4.7 nm であることが分かった。しかし、試料のポロシティは水素圧力の増加に伴い高くなることが明らかになった。また、Si 微粒子の自然酸化は、表面 Si-H ボンドのバックボンドから進行し、ポロシティの高い（堆積時の水素圧力が高い）試料のほうが速く進行することを明らかにした。そして、微粒子の自然酸化には第一段階の進行の速い酸化と、第二段階の進行の遅い酸化があることを明らかにした。酸化の進行によって観測された PL ピークのシフトは、堆積時の水素圧力に関係なく、Si-O ボンド密度に依存し 750-800、650-700、400-500 nm へと不連続にブルーシフトした。一般的に、Si 微粒子の自然酸化による PL のブルーシフトは、粒子サイズ減少による量子サイズ効果が原因であると考えられてきた。しかし、本研究の結果は自然酸化の進行過程で新たな発光中心が形成されることも、ブルーシフトの原因として考慮しなければならないことを示している。



## 参考文献

- [1] L. T. Canham: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- [2] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski and F. Koch: Phys. Status Solidi B **215** (1999) 871.
- [3] K. S. Zhuravlev, A. M. Gilinsky and A. Yu. Kobitsky: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 2962.
- [4] Y. Kanemitsu: in *Semiconductor and Semimetals*, ed D. J. Lockwood, (Academic, New York, 1998) Vol. 49,p. 157.
- [5] G. Ledoux, J. Gong and F. Huisken: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 4025.
- [6] M. Fujii, A. Mimura, S. Hyashi and K. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. A **75** (1999) 184.
- [7] S. Cheylan and R. G. Elliman: Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 1912.
- [8] D. W. Cooke, R. E. Muenchausen, B. L. Bennett, L. G. Jacobsohn and M. Nastasi: J. Appl. Phys. **96** 197 (2004)
- [9] A. V. Kabashin, J.-P. Sylvestre, S. Patskovsky and M. Meunier: J. Appl. Phys. **91** (2002) 3248.
- [10] X. J. Li and Y. H. Zhang: Phys. Rev. **B61** (2000) 12605.
- [11] Y. Kanemitsu, T. Futagi, T. Matsumoto and H. Mimura: Phys. Rev. B **49** (1994) 14732.
- [12] M. Inada, H. Nakagawa, I. Umezu and A. Sugimura: Appl. Surf. Sci. **197** (2002) 666.
- [13] T. Makino, M. Inada, I. Umezu and A. Sugimura: Appl.Phys. A **79** (2004) 1391.
- [14] R. R. Lowe-Webb, H. Lee, J. B. Ewing, S. R. Collins, W. Yang and P. C. Sercel: J. Appl. Phys. **83** (1998) 2815.

- [15] M. Shinohara, A. Seyama, Y. Kimura, M. Niwano and M. Saito: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 075319.
- [16] M. Shinohara, T. Kuwano, Y. Kkama, Y. Kimura, M. Niwano, H. Ishida and R. Hatakeyama: *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (2003) 25.
- [17] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford and N. Maley: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13367.
- [18] M. Niwano, J. Kageyama, K. Kurita, K. Kinashi, I. Takahashi and N. Miyamoto: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 2157.
- [19] T. Miura, M. Niwano, D. Shoji and N. Miyamoto: *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 4373.
- [20] G. Lucovsky: *Solid State Commun.* **29** (1979) 571.
- [21] G. Lucovsky: *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 1225.
- [22] G. Allan, C. Delerue and M. Lannoo: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 2961.
- [23] L. N. Skuja: *Solid State Commun.* **84** (1992) 613.
- [24] G. G. Qin and Y. Q. Jia: *Solid State Commun.* **86** (1993) 559.
- [25] A. Anedda, G. Bongiovanni, M. Cannas, F. Congiu, A. Mura and M. Martini: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 6993.
- [26] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 197.
- [27] L. N. Skuja, A. N. Streletsky and A. B. Pakovich: *Solid State Commun.* **50** (1984) 1069.
- [28] L. Skuja: *J. Non-Cryst. Solids* **167** (1994) 229.

## 第3章 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜に埋め込まれたSiナノ結晶の発光特性

### 3.1 はじめに

$\text{SiO}_2$  薄膜に埋め込まれたSiナノ結晶は室温で高効率に発光することや、粒子サイズの減少により発光スペクトルが高エネルギーシフトすることから将来の発光素子として期待されている [1–4]。しかし、GaAs などをはじめとする直接遷移型半導体と比較すると、Siナノ結晶の量子効率および輻射的遷移割合は低い。よって、発光素子として応用するためには、Siナノ結晶の量子効率および輻射的遷移割合を改善する必要がある。1つの方法として、Siナノ結晶が埋め込まれている  $\text{SiO}_2$  マトリックスの組成を変化させることが考えられる。

一般的にSiナノ結晶の量子効率が低い原因として、ナノ結晶の表面、つまりSi/ $\text{SiO}_2$  界面やその近傍に非発光中心が形成されていることがあげられる。そのためSiナノ結晶の埋め込まれている  $\text{SiO}_2$  マトリックスの組成を変化させることは、表面やその近傍に形成される非発光中心の形成過程が変化し、非発光中心の数が減少する可能性がある。また、Siナノ結晶の埋め込まれているマトリックスの組成を変化させることはナノ結晶の表面終端原子を制御することにもなる。Siナノ結晶の発光特性はその表面を終端している原子に強く依存していると考えられている。特にSiクラスターを対象とした理論計算では水素で終端されたSiクラスターのバンドギャップが酸素で終端された場合に比べ高いことが報告されている。そのため、マトリックスの組成を制御することによって、Siナノ結晶の発光特性の改善が期待される。また、 $\text{SiO}_2$  マトリックスの組成の変化は、結果的に熱膨張係数や格子定数の変化をもたらすため、Siナノ結晶にかかるストレスが増加する可能性が高い。このストレスの増加によりSiナノ結晶の並進対称性を乱すことができれば、輻射的遷移割合の増加も期待できる。

$\text{SiO}_2$  に代わるSiナノ結晶のホストマトリックスの1つとして  $\text{Si}_3\text{N}_4$  があげられる [5, 6]。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $\text{SiO}_2$  と同様に透明で安定したガラスマトリックスである。実際、Wangらによって  $\text{Si}_3\text{N}_4$  マトリックス中に埋め込まれたアモルファスSi微粒子からPLが観測されている [7]。この  $\text{Si}_3\text{N}_4$  マトリックスに埋め込まれたSi微粒子の特徴は、PLピークの波長が  $\text{SiO}_2$

に埋め込まれた Si ナノ結晶よりも短波長側の 400 ~ 500 nm に観測されることである。しかし、彼らの実験では発光寿命の測定が行われていないため、400 ~ 500 nm にピークを持つ発光の起源が Si 微粒子内部で形成されたエキシトンの再結合であるとは断定できない。

本章では SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の発光特性について議論する。Si ナノ結晶の埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 薄膜に窒素をドーピングし、マトリックスの組成を SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> へ系統的に変化させることによって、Si ナノ結晶内のエキシトンの再結合による発光に対する窒素ドーピングの影響を調べた。そして試料の窒素濃度の増加に伴う Si ナノ結晶の PL 強度の増加および減少について、発光寿命の測定結果を交えて考察する。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 試料作製法

本研究で用いた試料の作製は高周波マグネトロンスパッタ法を用いた。SiO<sub>2</sub> プレート (直径 10 cm、純度 99.99 %) 上に Si チップ (5 mm × 15 mm) と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> タブレット (10 mm × 10 mm) を対称に配置し、スパッタターゲットとして用いた。このとき SiO<sub>2</sub> プレート上に配置された Si チップの数は 4 枚に固定した。これにより、試料に含ませる過剰 Si 濃度を一定にし、Si ナノ結晶の平均粒径を一定保つことが可能である。一方 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> タブレットの数を変化させ、試料に含まれる窒素濃度を制御した。このターゲットを真空チャンバ内に配置した後、圧力が  $2 \times 10^{-2}$  Torr になるように Ar ガスを導入し、RF パワー 200 W でスパッタリングした。基板は PL スペクトルおよび発光時間応答測定用に合成石英、赤外吸収 (FT-IR) 測定用に Si ウエハーを用いた。次に堆積された試料を窒素ガス中において 1150 °C 以上の熱アニール処理をした。このアニール処理の過程で SiO<sub>2</sub> および SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> マトリックス中の Si 原子が凝集、成長し、Si ナノ結晶が形成される。スパッタリングには、RF スパッタリング装置 (ANELVA SPE.210H) と、高周波電源 (ANELVA922-9531C) を、熱アニールには電気炉 (SYK-460-MA) を使用した。試料作製に用いたスパッタリング条件、アニール条件の詳細を表 3.1 にまとめた。

### 3.2.2 赤外吸収測定

赤外吸収スペクトルの測定にはフーリエ変換式赤外分光分析装置 (PERKINELMER Spectrum GX) を用いた。この装置はマイケルソン干渉計を利用したフーリエ変換式の赤外干渉分光器である。ビームスプリッターには KBr beam splitter (1 ~ 27 μm) を用いた。また、リファレンスとして試料を堆積した基板と同じ Si ウエハーを用いた。測定条件は積算回数 50 回、分解能 4cm<sup>-1</sup> で、室温、大気中で測定を行った。

表 3.1: 試料作製条件。SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> マトリックスに埋め込まれた Si ナノ結晶

スパッタターゲット	SiO <sub>2</sub> プレート (直径 10 cm、純度 99.99 %) Si チップ (5 mm × 15 mm) Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> タブレット (10 mm × 10 mm)
Ar ガス圧力	2 × 10 <sup>-2</sup> Torr
RF パワー	200 W
スパッタ時間	20 分
基板	合成石英 Si ウエハー
アニール温度	1150 °C (序冷法)

### 3.2.3 フォトルミネッセンス測定

PL 測定 of 励起光源には、Ar<sup>+</sup> イオンレーザー (Spectra Physics MODEL2017) の波長 488nm の発振線を使用した。励起光は試料から 200 mm の距離においた、焦点距離が 150 mm の集光レンズを通し、試料に斜め 45° から入射させた。このときの励起強度はサンプルポイントで 3 mW で、レーザーのスポット径は直径は約 2 mm である。分光器には焦点距離が 30 cm の SpectraPro-300i (Acton Research) を、検出器には液体窒素で -50 °C に冷却された InGaAs Diode Array (Roper Scientific OMA-V-SE) を使用した。分光器検出器の感度補正にはタングステン標準光源を使用した。レーザー光の 2 次の回折光やその他の迷光を取り除くために、分光器の入り口に誘電多層膜フィルタと吸収型フィルタの 2 枚を配置した。このとき吸収型フィルタはレーザー光の散乱など強い光を吸収した場合に発光する恐れがあるため、誘電多層膜フィルタより試料に近い側に吸収型フィルタを配置した。また、Ar<sup>+</sup> レーザーの自然放出光を除くため、バンドパスフィルタ (OMEGA XLK06) をレーザー光軸上に配置した。

### 3.2.4 発光時間応答測定

光検出器には InP/InGaAs を光電面に持つ光電子増倍管 (Hamamatsu Photonics R5509-72) を、分光器には、焦点距離が 32 cm の分光器 (Jobin Yvon HR-320) を用いた。励起光は Q スイッチ Nd:YAG レーザ (Continuum surelite) の二倍高調波 (532 nm) を使用し、励起強度は 0.5 mJ 程度である。励起光は集光せず、アパーチャーでスポット径を直径 3 mm 程度にした。測定波長は、本研究で用いた試料の Si ナノ結晶の PL ピークに近い 1.4 eV とした。光電子増倍管からの信号は、プリアンプを通してマルチチャンネルスケーラ

(Stanford Research SR430) にて測定し、時間分解能は 5.12  $\mu\text{s}$  とした。リファレンス信号には Nd:YAG レーザーのリファレンス信号出力端子の信号を使用した。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 赤外吸収スペクトル

図 3.1 は赤外吸収スペクトルの室温での測定結果である。1080  $\text{cm}^{-1}$  に、Si-O ボンド振動の吸収ピークがすべての試料から観測されている。この吸収ピークのすそにあたる 970  $\text{cm}^{-1}$  に、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 中の Si-N ボンド振動による吸収がある [8]。堆積時の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> タブレットの数の増加に伴いこの 970  $\text{cm}^{-1}$  の吸収強度が系統的に増加している。このことは Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> タブレットの増加により試料中の窒素濃度が系統的に増加し、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> が形成されていることを示している。試料の窒素濃度は Si-N ボンドの吸収スペクトルの積分強度より見積もった [9]。今回測定した試料では、Si-N ボンド振動の吸収ピークが Si-O ボンド振動の強い吸収ピークのすそに隠れてしまっている。そのため窒素をドーピングしていない試料をリファレンスとし、それぞれの試料の吸収スペクトルからリファレンスのスペクトルを引き、Si-N ボンド振動の吸収スペクトルを概算した。このスペクトルの積分強度を求め、文献値と比較することによって、それぞれの試料の窒素濃度を見積もった。

#### 3.3.2 フォトルミネッセンススペクトル

図 3.2 に SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の室温での PL スペクトルを示す。PL スペクトルは Si ナノ結晶の粒径分布を反映してブロードである。また、PL ピーク強度やピークエネルギーは窒素濃度に強く依存していることが分かる。図 3.3 は PL ピーク強度と窒素濃度の関係を示している。窒素濃度が比較的低い領域では、窒素濃度の増加に伴い PL ピーク強度は単調に増加している。窒素濃度が 0.6 at.% の試料の PL ピーク強度は、窒素をドーピングしていない試料の約 1.5 倍ほどになる。しかし窒素濃度が 0.6 at.% を超えると、濃度の増加に伴い PL 強度は単調に減少している。図 3.4 に PL ピークエネルギーと窒素濃度の関係を示している。窒素がドーピングされていない試料の PL ピークエネルギーは 1.35 eV である。窒素濃度の増加にともない PL ピークは低エネルギーシフトし、濃度が 1.0 at.% のときに 1.25 eV になる。しかし、窒素濃度が 1.0 at.% 以上増加しても PL ピークエネルギーは 1.25 eV のままで、変化は見られなかった。

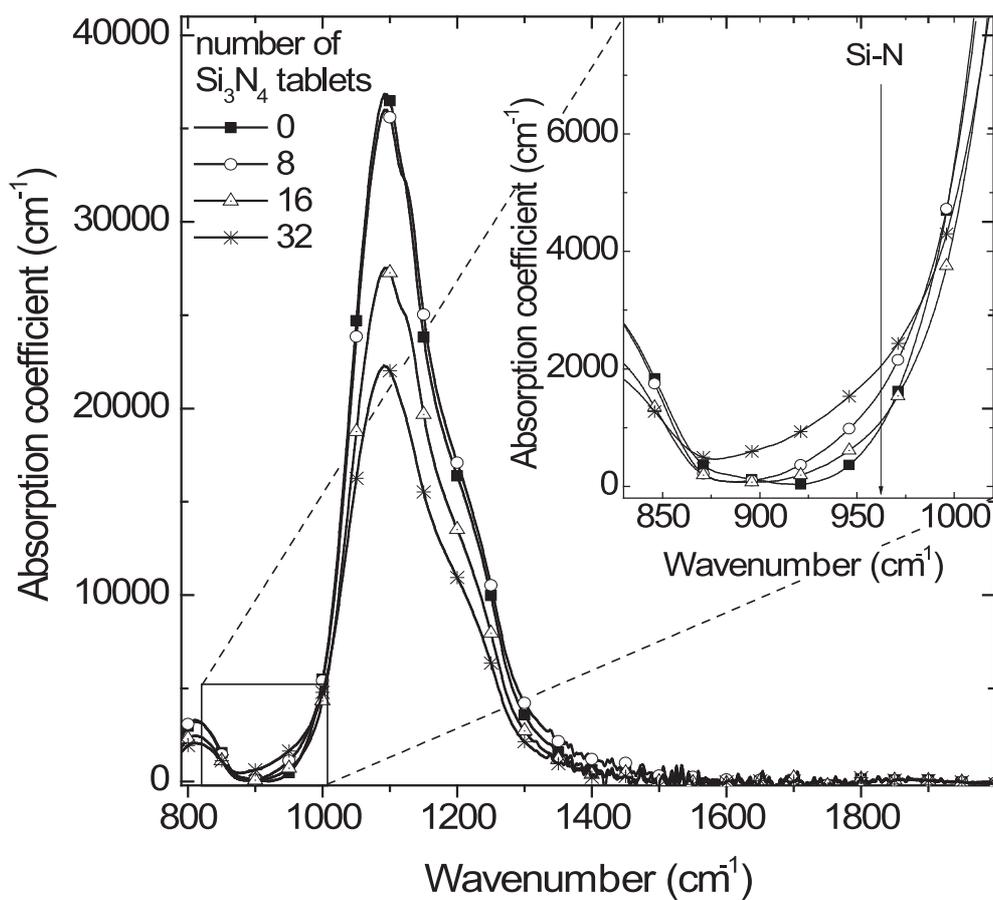


図 3.1: 赤外吸収スペクトルの窒素濃度依存性。右上は SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 中の Si-N ボンド振動による吸収の現れる 970 cm<sup>-1</sup> 付近の拡大。

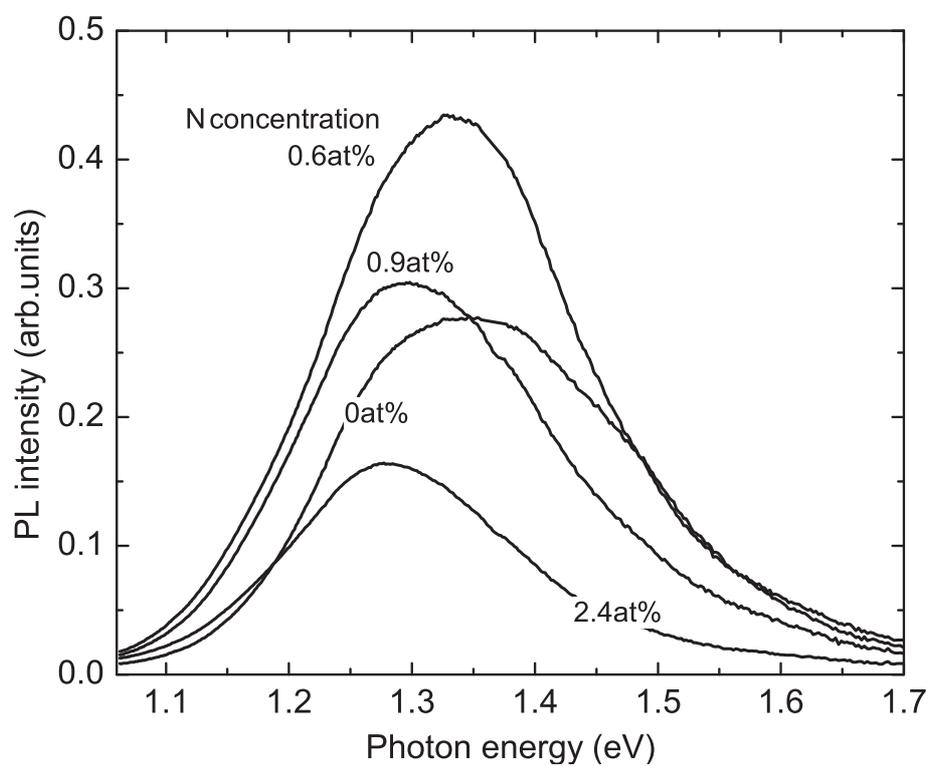


図 3.2: Si ナノ結晶の PL スペクトルの窒素濃度依存性。

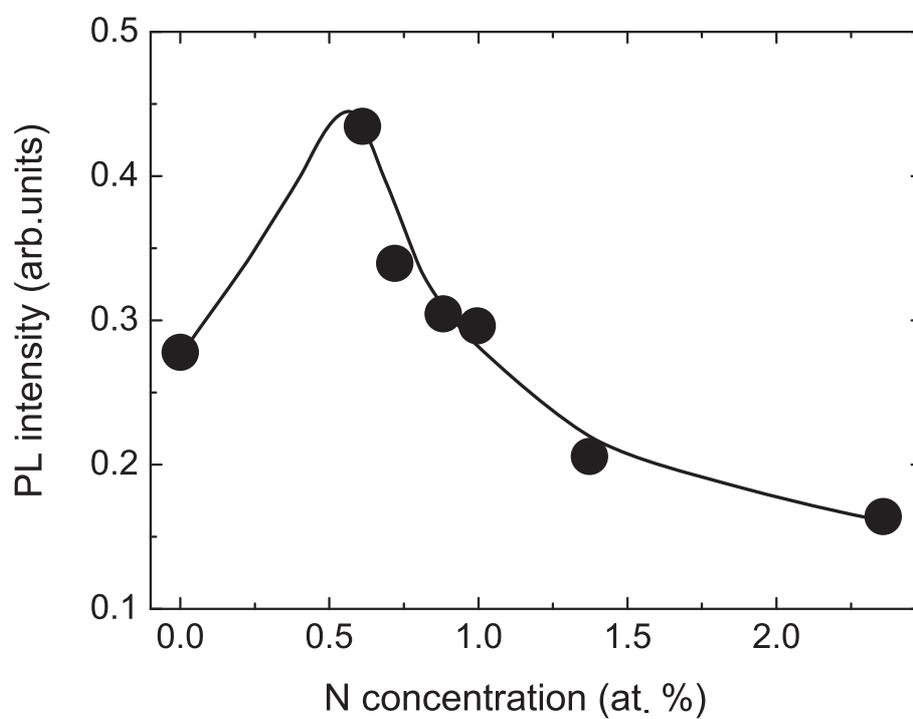


図 3.3: PL ピーク強度と窒素濃度の関係。

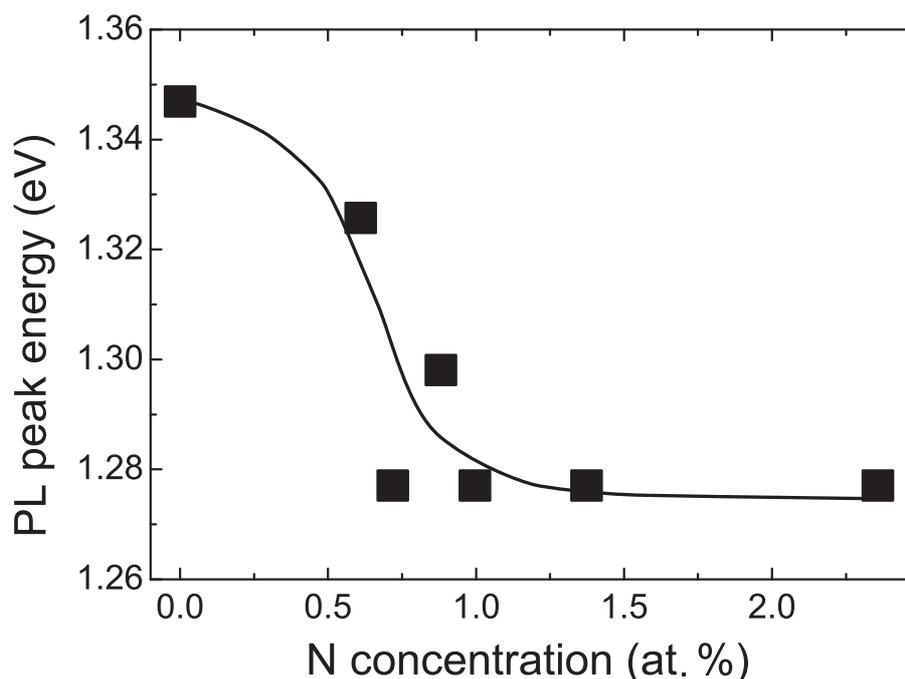


図 3.4: PL ピークエネルギーと窒素濃度の関係。

### 3.3.3 発光時間応答

図 3.5 は室温で測定した発光減衰曲線の窒素濃度依存性である。測定波長は PL ピークエネルギーの 1.4 eV である。窒素濃度に関係なく、減衰曲線の形状は non-exponential であり、Si ナノ結晶の室温での典型的な減衰曲線である。図 3.6 は Si ナノ結晶の発光寿命と窒素濃度の関係を示している。発光寿命は PL 強度が  $1/e$  のなるまでの時間で定義した。発光寿命は試料の窒素濃度に強く依存していることが分かる。窒素がドーピングされていない試料の発光寿命は  $62 \mu\text{s}$  であるが、窒素をドーピングすることによってその発光寿命は長くなっている。そして、試料の窒素濃度が 0.6 at.% のときに発光寿命が最も長く、 $107 \mu\text{s}$  になった。しかし、窒素濃度が 0.6 at.% 以上では、窒素濃度の増加に伴い発光寿命は短くなった。

## 3.4 考察

図 3.3 と図 3.6 を比較すると、PL 強度と発光寿命の間に明確な関係があることが分かる。窒素濃度が比較的低い領域では、PL 強度の増加に伴い、発光寿命は長くなっている。この結果は PL 強度の増加が Si ナノ結晶の表面に存在する非発光中心の減少によるものであることを示している。Si ナノ結晶の埋め込まれた  $\text{SiO}_2$  薄膜では、通常ナノ結晶の表面 (Si/ $\text{SiO}_2$  界面) にダングリングボンドなどの非発光欠陥が形成される。また、Si ナノ結

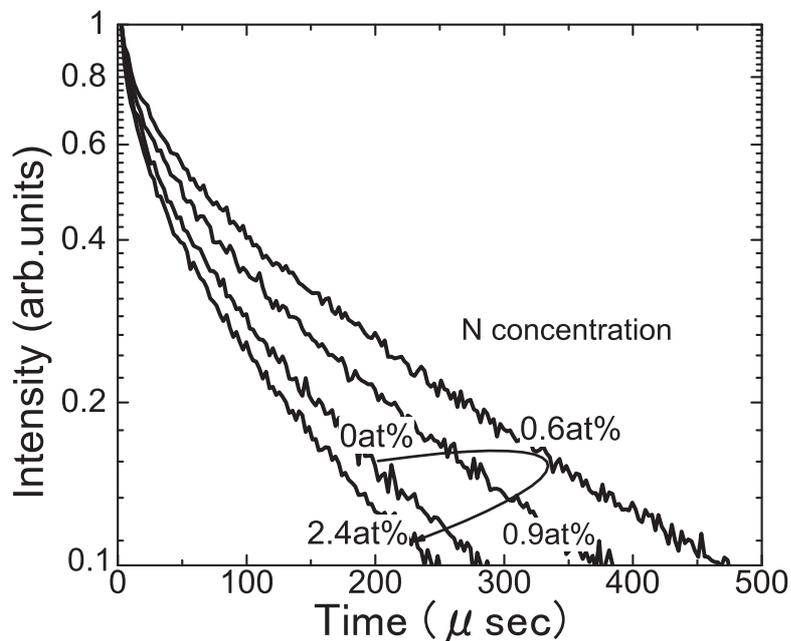


図 3.5: 発光減衰曲線の窒素濃度依存性。

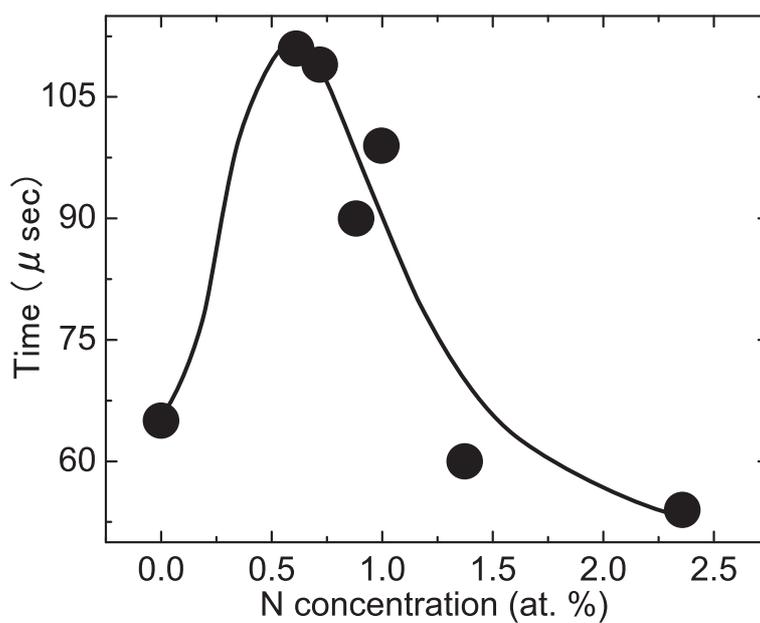


図 3.6: PL 強度  $1/e$  で見積もった発光寿命と窒素濃度の関係。

晶はサイズの大きい粒子の方が表面積も広いいため、非発光欠陥が形成される確率が高くなる。そのため、窒素ドーピングによる非発光欠陥終端の効果はサイズの大きい Si ナノ結晶のほうが大きいと考えられる。本研究で用いた試料の Si ナノ結晶のサイズは不均一で、粒径分布に対応したブロードな PL スペクトルが観測されている。つまり、サイズの小さいナノ結晶は高エネルギー側の発光に寄与し、サイズの大きいナノ結晶は低エネルギー側の発光に寄与している。よって、窒素ドーピングによって非発光欠陥が終端されれば、高エネルギー側よりも低エネルギー側で発光強度が改善される。この結果、発光強度の増加と共に、PL ピークが低エネルギーシフトすると考えられる。事実、図 3.4 を見ると、PL 強度の増加が観測される窒素濃度の低い領域において、PL ピークの低エネルギーシフトが観測されている。このことは、サイズの大きな Si ナノ結晶の表面にもともと多く存在していた非発光欠陥が、窒素のドーピングによって消滅したことを示している。よって PL ピークの低エネルギーシフトは窒素ドーピングによって Si ナノ結晶自体の粒径分布が変化したのではなく、発光に寄与する Si ナノ結晶の粒径分布が変化したためであると考えられる。

図 3.3 と図 3.6 から、試料の窒素濃度が 0.6 at.% の時に PL 強度が最大となり、発光寿命も最も長くなる。この 0.6 at.% より窒素濃度が高い領域では、窒素濃度の増加に伴い発光寿命と PL 強度の減少が観測される。この結果は窒素濃度 0.6 at.% 以上では、窒素のドーピングによって新たな非発光中心が形成されていることを示している。しかし、試料の窒素濃度が 1.0 at.% に至るまでの PL 強度は窒素をドーピングしていない試料より強い。また、PL ピークの低エネルギーシフトも観測されている。以上の結果から、窒素濃度が 0.6 ~ 1.0 at.% の領域では窒素ドーピングによる、新たな非発光中心の形成と Si ナノ結晶表面の非発光欠陥の終端の、2 つプロセスが同時に進行していると考えられる。さらに窒素濃度の高い、1.0 at.% 以上の試料でも、窒素濃度の増加によって PL 強度と発光寿命の減少が観測されるため、新たな非発光中心が形成されていることが示されている。しかし、PL のピークエネルギーは 1.25 eV のままほとんど変化していない。このことは、窒素ドーピングによって Si ナノ結晶表面の非発光欠陥の終端が行われていないことを示し、また新たに形成された非発光中心による消光が Si ナノ結晶のサイズに依存しないことを示している。この非発光中心形成の原因として格子不整合によって形成された欠陥があげられる。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の格子定数は 7.8 Å であり Si の 5.5 Å や  $\text{SiO}_2$  の 5.4 Å に比べて非常に大きい [10–13]。そのため  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  マトリックスや Si ナノ結晶に非発光中心となる欠陥が形成された可能性が高い。 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  マトリックス中に非発光中心が形成された場合、その近傍に Si ナノ結晶が存在する確率はサイズに依存しない。よって窒素濃度の増加に伴って増加する非発光中心は、格子不整合によって  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  マトリック中に形成された非発光欠陥であ

ると考えられる。

### 3.5 まとめ

SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜中に Si ナノ結晶を作製し、その発光特性と窒素濃度の関係を調べた。窒素濃度が 0.6 at.% 以下の領域では窒素濃度の増加に伴い、PL 強度が増加することが分かった。PL 強度の増加は発光寿命の増加と PL ピークの低エネルギーシフトを伴うことより、サイズの大きい Si ナノ結晶の量子効率の改善によることが明らかになった。この結果は表面積の大きな（粒径の大きな）Si 微粒子の表面に形成されやすい非発光欠陥が、窒素のドーピングによって終端したことを示している。窒素濃度が 0.6 ~ 1.0 at.% の領域では、窒素ドーピングによる新たな非発光中心の形成と Si ナノ結晶表面の非発光欠陥の終端の、2 つプロセスの競合により Si ナノ結晶の PL 強度やピークエネルギーが決定されることが明らかになった。1.0 at.% 以上の濃度領域では格子不整合によって SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> マトリック中に形成されたと考えられる非発光欠陥によって、PL 強度が減少することが分かった。本研究の結果は、Si ナノ結晶の埋め込まれている SiO<sub>2</sub> 薄膜への 0.6 at.% 程度の窒素ドーピングが、Si ナノ結晶の量子効率の改善に有効であることを明らかにした。

## 参考文献

- [1] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski and F. Koch: *Phys. Status Solidi. b* **215** (1999) 871.
- [2] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto: *Phys. Rev.* **B58** (1998) 7921.
- [3] S. Takeoka, M. Fujii and S. Hayashi: *Phys. Rev. B* **62** (2000) 16820.
- [4] M. Fujii, D. Kovalev, J. Diener, F. Koch, S. Takeoka and S. Hayashi: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 5772.
- [5] K. S. Cho, N. M. Park, T. Y. Kim, K. H. Kim, G. Y. Sung and J. H. Shin: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 071909.
- [6] N. M. Park, T. S. Kim and S. J. Park: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2575.
- [7] Y. Q. Wang, Y. G. Wang, L. Cao and Z. X. Cao: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3474.
- [8] H. Ono, T. Ikarashi, Y. Miura, E. Hasegawa, K. Ando and T. Kitano: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 203.
- [9] S. Hasegawa, H. Anbutsu and Y. Kurata: *Philos. Mag. B* **52** (1989) 365.
- [10] J. Z. Jiang, H. Lindelov, L. Gerward, K. Stahl, J. M. Recio, P. Mori-Sanchez, S. Carlson, M. Mezouar, F. Dooryhee, A. Fitch and D. J. Frost: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 161202.
- [11] W. Paszkowicz, R. Minikayev, P. Piszora, M. Knapp, C. Bahtz, J. M. Recio, M. Marques, P. Mori-Sanchez, L. Gerward and J. Z. Jiang: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 052103.
- [12] L. E. Ramos, J. Furthmuller and F. Bechstedt: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 085102.
- [13] G. Theodorou, P. C. Kelires and C. Tserbak: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 18355.



## 第4章 InをドーブしたSiO<sub>2</sub>薄膜に埋め込まれたSiナノ結晶の発光特性

### 4.1 はじめに

Siを発光デバイスへ応用するために、さまざまな種類のSiナノ構造材料が作製され、その発光特性が議論されてきた [1, 2]。SiO<sub>2</sub>膜に埋め込まれたSiナノ結晶は室温で高効率な可視域発光を示し、さらに非常に安定な材料である。そのため基礎研究の対象として、また将来の発光素子として期待されている [3–12]。これまでの研究によってSiO<sub>2</sub>膜中のSiナノ結晶の発光起源は、ナノ結晶内に閉じ込められたエキシトンの再結合であることが明らかになっており、粒子サイズの減少によって発光スペクトルの高エネルギーシフトが観測されている。このように、SiO<sub>2</sub>膜中のSiナノ結晶は、その発光メカニズムがほぼ明らかにされた。しかし、実用的な発光素子を実現するためにはいくつかの問題点が残っている。そのひとつは試料の量子効率や輻射的遷移割合が低いことである [2, 12–14]。SiO<sub>2</sub>薄膜に埋め込まれたSiナノ結晶は、表面とSiO<sub>2</sub>の界面の格子不整合によって非発光欠陥が形成されやすい。表面に非発光欠陥が形成されたSiナノ結晶の量子効率はほぼ0で、発光にほとんど寄与しないと考えられる。そのため、Siナノ結晶の集合体である試料の量子効率は著しく低下する。実際にポーラスSiなどでは、量子効率が数%と非常に低いことが報告されている。

この問題を解決する方法として、Siナノ結晶表面の終端状態を制御することが考えられる。Siナノ結晶の発光特性は表面状態に非常に敏感であり、ポーラスSiでは表面終端による発光効率の改善が報告されている [16]。SiO<sub>2</sub>に埋め込まれたSiナノ結晶の場合でも、水素による表面欠陥の終端によって量子効率が改善している [17, 18]。また、SiO<sub>2</sub>マトリックスへの不純物ドーピングによっても、Siナノ結晶の発光効率が改善する可能性がある。我々の過去の研究では、Siナノ結晶に埋め込まれているSiO<sub>2</sub>にPをドーピングすることによって発光強度の増加が観測された。電子スピン共鳴 (ESR) の測定結果より、PドーピングによってSi/SiO<sub>2</sub>界面に形成されているP<sub>b</sub>中心が消滅し、量子効率が改善されたことを明らかにした [19, 20]。この非発光欠陥の消滅は、PドーピングによるSiO<sub>2</sub>マトリックスの軟化によって、Si/SiO<sub>2</sub>界面のストレスが減少したことが原因であると考えられる。

これと類似した現象は、SiO<sub>2</sub> 薄膜に窒素をドーピングした場合、つまり SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜中に Si ナノ結晶を形成した場合でも観測されている [21]。

Si ナノ結晶の埋め込まれている SiO<sub>2</sub> マトリックスに不純物をドーピングする利点として、電気伝導度が改善されることもあげられる。SiO<sub>2</sub> は非常にバンドギャップの広い絶縁体で、電流注入には不向きな材料である [22]。SiO<sub>2</sub> マトリックス中の Si ナノ結晶を電流注入で励起するには、試料に高電界をかけたときに流れるトンネル電流を利用した、impact ionization によってのみ可能である。実際、Si ナノ結晶を利用したエレクトロルミネッセンス (EL) では電流注入に非常に高い電圧が必要とされる。そのため、高い量子効率を得られているにもかかわらず、素子の寿命が非常に短くなってしまふ。

近年、Si ナノ結晶が埋め込まれるマトリックスとして、SiO<sub>2</sub> 以外に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が注目されている。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶は高い量子効率と SiO<sub>2</sub> と比較して低い抵抗率によって高効率な EL が観測されている [23, 24]。この場合、試料への電流注入は Fowler-Nordheim のトンネリング過程よりも Pool-Frenkel 過程が支配的であるため、素子の寿命の改善が期待されている。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 以外の Si ナノ結晶の埋め込まれるマトリックスとして In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がドーピングされた SiO<sub>2</sub> があげられる。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は SiO<sub>2</sub> に比べ非常に抵抗率が低く、indium tin oxide (ITO) と同様に透明電極として利用されている [25]。よって Si ナノ結晶を含む SiO<sub>2</sub> に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をドーピングすることによって試料の電気伝導度の著しい改善が期待される。しかし、現在まで In がドーピングされた SiO<sub>2</sub> マトリックス中での Si ナノ結晶の作製および、その発光特性についての研究報告はきわめて少ない。

本章の目的は、Si ナノ結晶の埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 薄膜に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をドーピングし、In が Si ナノ結晶の発光特性に与える影響を明らかにすることである。また、試料に含まれる過剰 Si 濃度やアニール温度の違いによる In ドーピングの影響の違いについても述べる。本研究では、Si ナノ結晶の発光特性は In 濃度に強く依存し、In 濃度の増加に伴い PL 強度は増加及び減少することを示す。そして発光時間応答の測定結果を交え、In ドーピングによる PL 強度の増加、減少のメカニズムについて議論する。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 試料作製法

In をドーピングした SiO<sub>2</sub> 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶は、高周波同時スパッタリング法で作製した。スパッタリングには、高真空 5 元同時スパッタリング装置を用いた。この装置はロードロックチャンバとメインチャンバから構成され、ロードロックチャンバ内には最大 6 個の基板ホルダーを配置することが可能である。試料堆積用の基板は、光学測定用

に SiO<sub>2</sub>、赤外吸収測定用に Si ウエハー、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) 測定用に Al を使用した。基板ホルダーをロードロックチャンバからメインチャンバに搬送した後、メインチャンバに Ar ガスを導入し、圧力を 4.0 mTorr に保って堆積する。本装置はスパッタガンを 5 基備えており、同時に 5 種類までの材料を堆積することができる。それぞれのスパッタガンの RF 電力を変化することによって、独立して堆積速度を制御することが可能である。本研究では In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si のターゲットが配置された 3 基のスパッタガンを使用した。SiO<sub>2</sub> ターゲットの印加電力を 240 W で固定し、Si および In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲットの印加電力をそれぞれ 20 ~ 80 W、0 ~ 30 W で変化させて試料に含まれる過剰 Si 及び In 濃度を制御した。堆積時間は 25 分行った後、スパッタガンのクールダウンのために 10 分間のインターバルをはさみ、さらに 25 分行き、合計で 50 分である。SiO<sub>2</sub> 基板に堆積した試料は、Si ナノ結晶を成長するために、N<sub>2</sub> ガス中で 1150 °C、または 1250 °C の熱アニール処理を 30 分間行う。詳細な試料作製条件を表 4.1 に示す。

表 4.1: 試料作製条件。In をドーブした SiO<sub>2</sub> 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶

スパッタターゲット	SiO <sub>2</sub> (直径 5 cm、純度 99.99 %) Si (直径 5 cm、純度 99.99 %) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (直径 5 cm、純度 99.99 %)
Ar ガス圧力	4 × 10 <sup>-3</sup> Torr
RF パワー	SiO <sub>2</sub> 240 W (固定) Si 30、40、80 W In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0、5、10、15、20、30、40 W
スパッタ時間	25 分+25 分
基板	合成石英 Si ウエハー Al
基板ターゲット間距離	20 mm
アニール温度	1150 °C、1250 °C(序冷法)

#### 4.2.2 電子線プローブマイクロアナライザー測定

試料の In 濃度および Si と O の組成の定量には、EPMA を使用した。EPMA は電子線を試料に照射し、その部分から発生する特性 X 線を検出する装置である。特性 X 線は、電子線によって励起された、原子の内殻電子が緩和するとき放出する X 線である。元素によって電子軌道のエネルギーは決まっているため、検出した X 線のエネルギーを解析するこ

とによって、試料の構成元素や組成を明らかにすることができる。EPMA は X 線マイクロアナライザー (XMA: X-ray Micro Analyzer、電子線マイクロプローブ (EMP :Electron Micro Probe) と呼ばれることもある。本研究で使用した EPMA は JEOL 製 JXA-8900 である。試料の測定は回折格子を用いた波長分散法で行った。この測定方法はエネルギー分解能がよく、検出限界が高いが、測定に時間がかかるデメリットもある。本研究での EPMA の測定では、Si と O の組成を同時に見積もる必要があるため、Al 基板に堆積した試料を用いた。測定時の積算時間は In、Si、O がそれぞれ 30、20、15 秒で、測定ポイントを 3 回変更して行い、その平均値を求めた。

### 4.2.3 赤外吸収測定

赤外吸収スペクトルの測定にはフーリエ変換式赤外分光分析装置 (PERKINELMER Spectrum GX) を用いた。ビームスプリッターには KBr beam splitter (1 ~ 27  $\mu$  m) を用いた。また、リファレンスとして試料を堆積した基板と同じ Si ウエハーを用いた。測定条件は積算回数 100 回、分解能 4  $\text{cm}^{-1}$  で、室温大気中で測定を行った。

### 4.2.4 光学測定

PL スペクトルの測定では、励起光源に、Ar<sup>+</sup> イオンレーザー (Spectra Physics MODEL2017) の波長 488 nm を使用した。励起光は、試料から 200 mm の距離においた焦点距離が 150 mm の集光レンズを通し、試料に斜め 45° から入射させた。このとき励起強度はサンプルポイントで 2.5 mW で、レーザーのスポット径は直径約 2 mm である。分光器には焦点距離が 30 cm の SpectraPro-300i (Acton Research) を、検出器には液体窒素で -50 °C に冷却された InGaAs Diode Array (Roper Scientific OMA-V-SE) を使用した。すべてのスペクトルは中心波長は 900 nm で測定した。

発光時間応答の測定に用いた光検出器は InP/InGaAs の光電面を持つ光電子増倍管 (Hamamatsu Photonics R5509-72) を、分光器には、焦点距離が 32 cm の分光器 (Jobin Yvon HR-320) を用いた。励起源には Q スイッチ Nd:YAG Laser (Continuum:surelite) の三倍高調波 (355 nm) によって励起された光パラメトリック発振器 Laser (OPO-YAG レーザー) を用いた。励起波長は PL 測定と条件を同じくするため 488 nm を用い、励起強度は 0.5 mJ 程度である。リファレンス信号にはフォトダイオードで検出した試料の測定ポイントから反射した励起光の信号を使用した。測定波長は、In をドーピングしていない Si ナノ結晶のピークエネルギーで固定した。

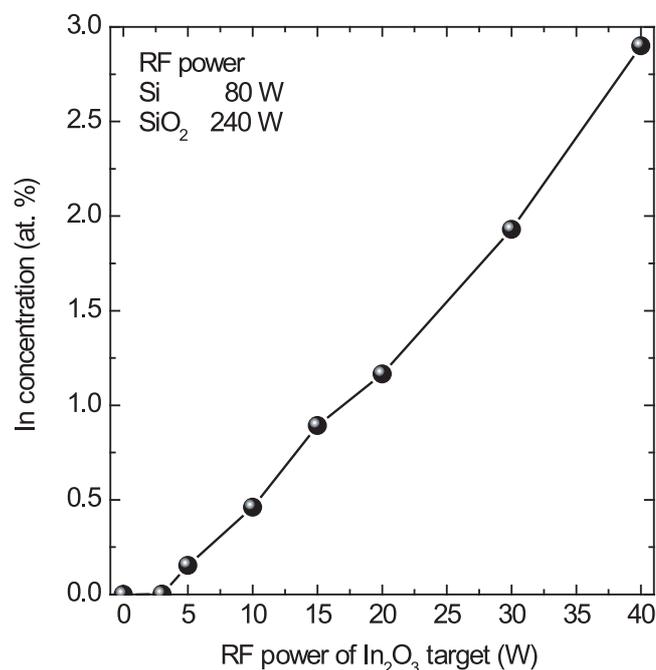


図 4.1: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲットに印加した RF 電力と試料に含まれる In 濃度の関係。

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 試料の組成

図 4.1 に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲットに印加した RF 電力と、EPMA によって見積もった試料に含まれる In 濃度の関係を示す。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲットに印加した RF 電力にほぼ比例し、In 濃度が増加している。これは、RF 電力によって試料の In 濃度が系統的に制御されていることを示している。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲットに印加した RF 電力を 0 W から 40 W へ変化させたが、それに対し In 濃度は 0 at.% から 2.9 at.% まで変化している。

本研究では、Si ターゲットの印加電力によって過剰 Si 濃度を制御した。試料に含まれる Si 濃度は赤外吸収スペクトルより定量した。SiO<sub>x</sub> 膜の赤外吸収スペクトルでは Si-O ボンド振動による吸収ピークが  $x$  に依存する [26]。SiO<sub>x</sub> 膜の  $x$  の値が大きいほど、Si-O ボンド振動の吸収ピークは高波数シフトし、 $x$  が 2 のときに 1080 cm<sup>-1</sup> になる。よって、熱アニール処理以前の試料の赤外吸収測定より、過剰 Si 濃度を見積もることができる。今回、試料作製時に Si ターゲットに印加した RF 電力は 30、40、80 W で、赤外吸収から見積もった過剰 Si 濃度はそれぞれ 1.4、3.4、6.3 at.% である。(表 4.2)

表 4.2: Si ターゲットに印加した RF 電力と対応する過剰 Si 濃度。

RF 電力	過剰 Si 濃度
30 W	1.4 at.%
40 W	3.4 at.%
80 W	6.3 at.%

### 4.3.2 フォトルミネッセンススペクトル

図 4.2 は Si ナノ結晶の PL スペクトルの In 濃度依存性である。試料は 1150 °C のアニール処理した後、室温で測定した。過剰 Si 濃度は (a) 1.4 at.%、(b) 6.3 at.% である。PL スペクトルは In をドーブした試料においても、Si ナノ結晶の粒径分布を反映しブロードである。また、過剰 Si 濃度の低い試料の方がナノ結晶の粒径が小さくなるため、PL ピークは高エネルギー側にある。In がドーブされた試料でも、PL ピークの半値幅にほとんど変化が無い場合、Si ナノ結晶のエキシトンの再結合が発光の起源であると考えられる。In をドーブしていない試料の PL ピークエネルギーを文献値と比較することにより、大まかな Si ナノ結晶の平均粒径を見積もった。この結果、過剰 Si 濃度 1.4 at.% および 6.3 at.% の試料の Si ナノ結晶の平均粒径はそれぞれ 3.9 nm、5.5 nm である。PL スペクトルは In 濃度および過剰 Si 濃度に強く依存している。過剰 Si 濃度が 1.4 at.% の試料は、In 濃度の増加に伴い PL 強度は単調に減少している。一方、過剰 Si 濃度が 6.3 at.% の試料では In 濃度の増加に伴い PL 強度は一度増加し、その後減少する。特に In 濃度が 0.46 at.% の試料は、In がドーブされていない試料に比べ約 3 倍強い PL 強度が観測された。0.46 at.% 以上の In 濃度では PL 強度は減少を始めたが、In をドーブしていない試料よりも強い PL 強度を保っている。

### 4.3.3 発光減衰曲線

室温で測定した発光減衰曲線を図 4.3 に示す。試料に含まれる過剰 Si 濃度は (a) 1.4 at.%、(b) 6.3 at.% である。過剰 Si 濃度が 1.4 at.% の試料の発光寿命は 6.3 at.% の試料の発光寿命より早い。これは Si ナノ結晶の平均粒径の小さい過剰 Si 濃度 1.4 at.% の試料の方が、輻射的遷移割合が高いためである。

Si ナノ結晶の発光寿命は In 濃度を 0.46 at.% まで増加させてもほとんど変化が見られなかった。しかし、In 濃度が 0.46 at.% を超えると、In 濃度の増加に伴い発光寿命も減少した。この発光寿命の In 濃度依存性は、試料の過剰 Si 濃度に関係なく、過剰 Si 濃度 1.4

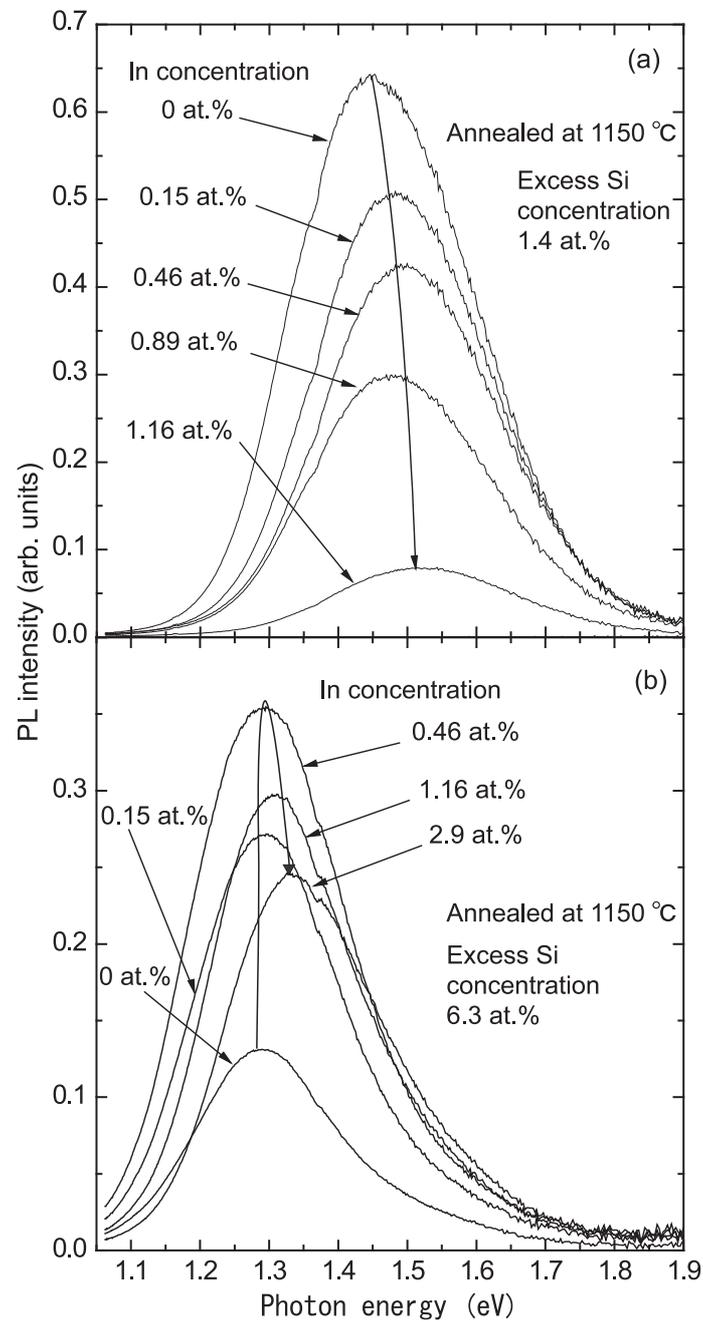


図 4.2: PL スペクトルの In 濃度依存性。過剰 Si 濃度は (a) 1.4 at.%, (b) 6.3 at.% で、試料は 1150 °C でアニール処理した後室温で測定した。

at.%、および 6.3 at.%の両方の試料で同じような結果になった。

#### 4.3.4 発光特性の In 濃度依存性

図 4.4 に異なった過剰 Si 濃度の試料の PL ピーク強度を In 濃度の関数としてプロットした。アニール温度は 1150 °C (a)、1250 °C (b) である。PL 強度の In 濃度依存性は過剰 Si 濃度によって異なっている。最も過剰 Si 濃度の低い 1.4 at.%の試料では In 濃度増加に伴い PL 強度は単調に減少している。一方、過剰 Si 濃度が 3.4 at.%以上の試料では、PL 強度が In 濃度の増加に伴い一度増加するが、In 濃度が 0.46 at.%を超えると逆に減少する。また、PL 強度の増加は過剰 Si 濃度の最も高い 6.3 at.%の試料が最も高かった。アニール温度が 1250 °C の試料においても PL 強度の In 濃度依存性は、1150°C でアニール処理した試料とほぼ同じであった。

図 4.5 に decay rate と In 濃度の関係を示している。decay rate は発光寿命 の逆数  $1/\tau$  である。本研究では、発光減衰曲線を stretch exponential 関数でフィッティングすることによって発光寿命を見積もった。decay rate は試料のアニール温度に強く依存し、アニール温度の低い試料の方が高い。特に、過剰 Si 濃度が 6.3 at.%の試料の場合、1150 °C でアニールした試料の decay rate は 1250 °C でアニールした試料の約 2 倍であった。しかし、アニール温度の違う試料でも decay rate の In 濃度依存性は非常に似ている。つまり、アニール温度に関係なく過剰 Si 濃度が比較的低い 1.4 at.%および 3.4 at.%の場合、In 濃度が 0.46 at.%以下では decay rate はほとんど変化が見られないが、0.46 at.%以上では In 濃度の増加に伴い decay rate は増加している。一方、過剰 Si 濃度が最も高い 6.3 at.%の試料では decay rate は In 濃度に相関はなく、ほぼ一定であった。

図 4.6 は試料の PL ピークエネルギーと In 濃度の関係である。アニール温度は 1150 °C (a)、1250 °C (b) である。本研究で用いた試料では、PL ピークエネルギーと In 濃度の間に明確な関係は見られなかった。特に 1250 °C でアニールした試料では、PL ピークエネルギーが In 濃度にほとんど関係なく、1.24 ~ 1.35 eV で一定であった。一方、1150 °C でアニールした試料の場合、ピークエネルギーと In 濃度との間にほとんど関係が見られなかったが、過剰 Si 濃度に強く依存していた。

## 4.4 考察

0.46 at.%以下の In 濃度領域において、過剰 Si 濃度が 3.4 at.%の試料では PL 強度の増加に伴い decay rate がわずかに減少している。これは In のドーピングによって非発光中心の数が減少したことを示している。一方、過剰 Si 濃度が 6.3 at.%の試料では、In ドーピ

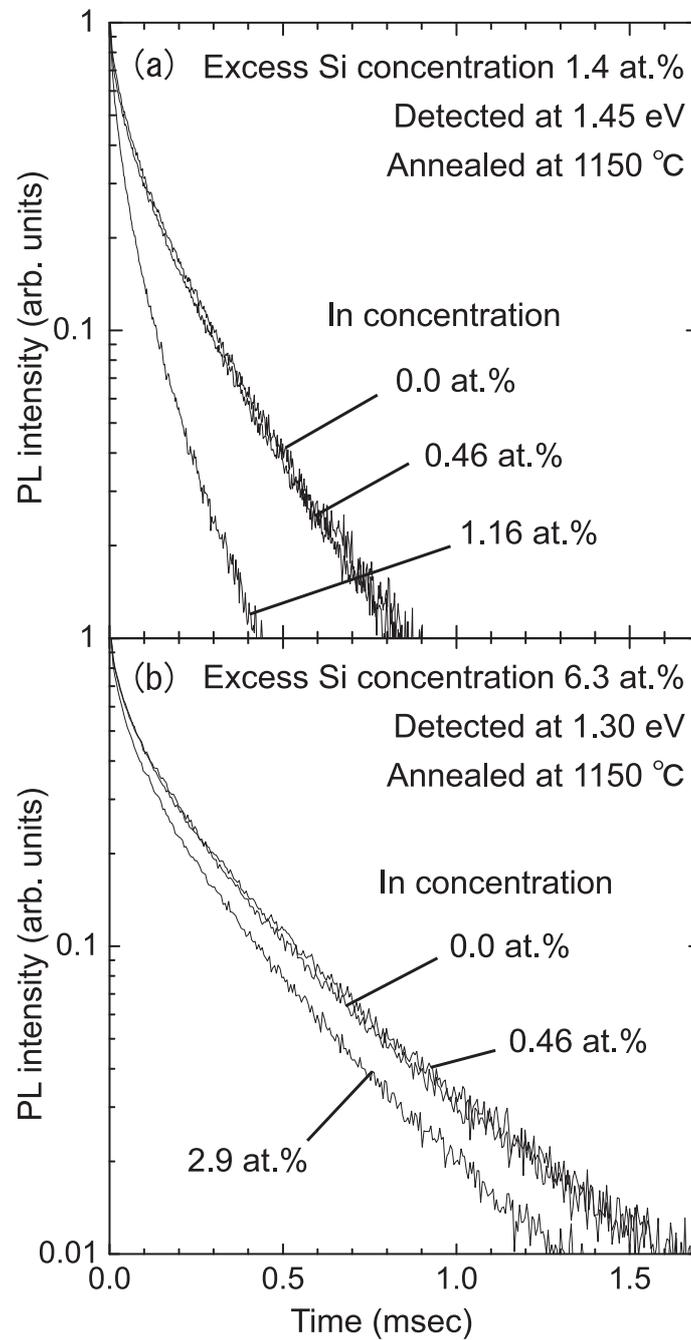


図 4.3: 室温で測定した発光減衰曲線。試料に含まれる過剰 Si 濃度は (a) 1.4 at.%, (b) 6.3 at.% である。

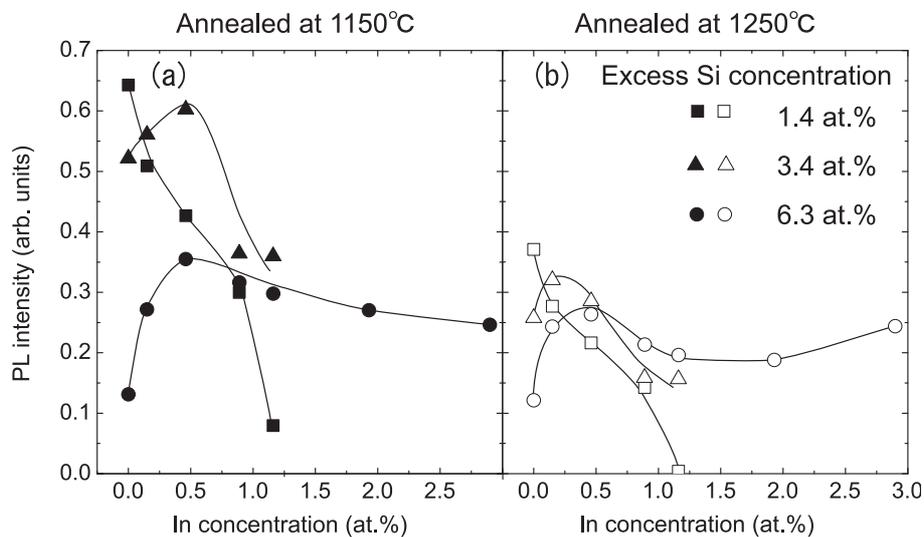


図 4.4: PL ピーク強度と In 濃度の関係。(a) 1150 °C アニール、(b) 1250 °C アニール。

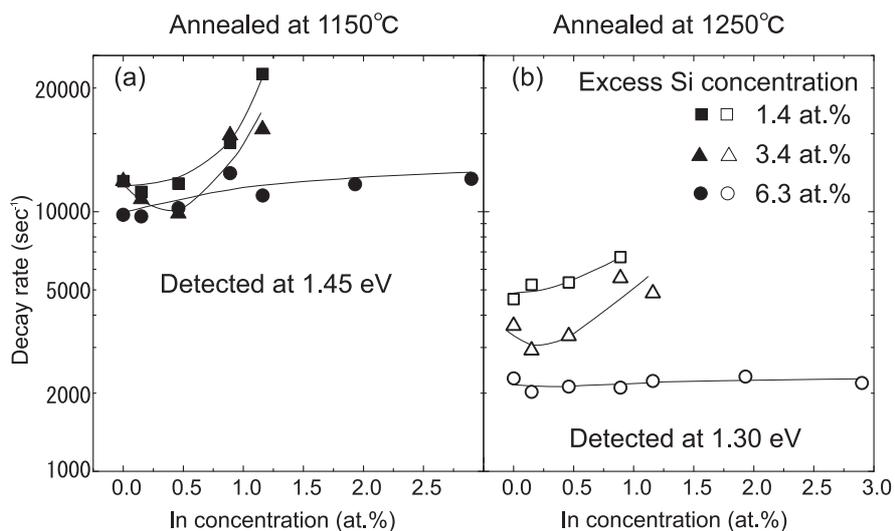


図 4.5: Decay rate と In 濃度の関係。(a) 1150 °C アニール、(b) 1250 °C アニール。

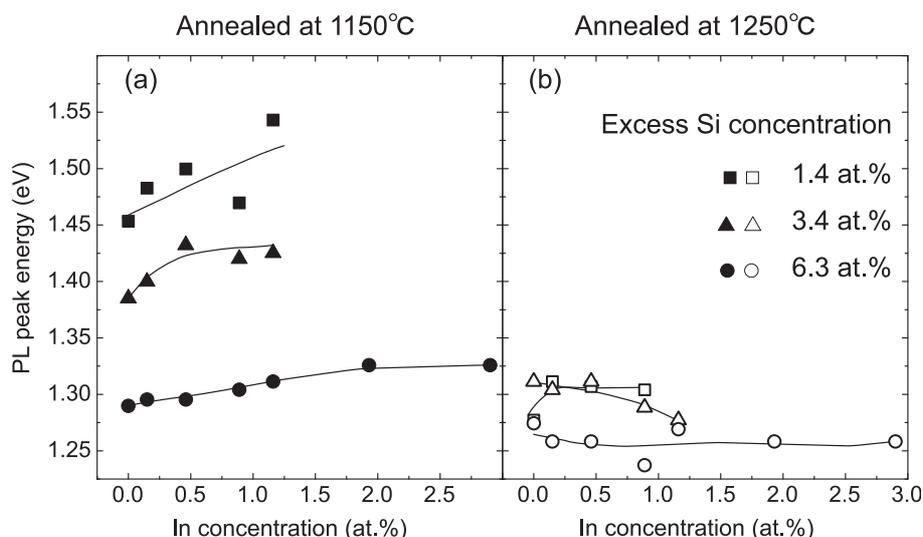


図 4.6: PL ピークエネルギーと In 濃度の関係。(a) 1150 °C アニール、(b) 1250 °C アニール。

ングによる decay rate の変化はほとんど見られなかった。特に、1150 °C でアニールした試料では、PL 強度が In ドーピングにより 2 倍以上増加したにもかかわらず、decay rate はほとんど変化していない。この結果は In のドーピングによって発光に寄与する Si ナノ結晶の数が変化したことを示している。本研究で用いた試料など、Si ナノ結晶の集合体の量子効率、発光に寄与する Si ナノ結晶と、発光に寄与しない Si ナノ結晶の比によって成り立っていると考えられている。つまり、量子効率がほとんど 0 の Si ナノ結晶と量子効率が非常に高い Si ナノ結晶の比が試料全体の量子効率となっている。そのため、decay rate に変化が見られないまま PL 強度が増加したことは、In のドーピングにより発光に寄与する Si ナノ結晶の数が増加したことを示している。

SiO<sub>2</sub> マトリックスに埋め込まれた Si ナノ結晶では、Si/SiO<sub>2</sub> 界面に格子不整合や熱膨張係数の違いにより、非発光欠陥が形成されやすい。一般的に、SiO<sub>2</sub> マトリックスに不純物をドーブすれば、不純物の位置する場所で Si-O ボンドのネットワークが切断され、その結果ガラス相転移温度や融点が著しく降下する [27]。In をドーブした場合でも、同じメカニズムで、ガラス相転移温度や融点が降下した可能性が高い。この結果、Si/SiO<sub>2</sub> 界面のストレスが緩和され、非発光欠陥が減少したと考えられる。また、我々の試料の作製条件では、表面の非発光欠陥の終端による影響は、過剰 Si 濃度の高い試料の方が大きい。つまり、過剰 Si の濃度の高い試料のほうが、粒径が大きく、表面積の広い Si ナノ結晶形成され、その数も多くなる。実際に、In ドーピングによる PL 強度の増加は、過剰 Si 濃度 6.3 at.% の試料の方が 3.4 at.% の試料より強い。

過剰 Si 濃度が 1.4 at.% の試料においても、In 濃度が低い領域では decay rate に変化は見

られなかった。しかし、PL 強度は In 濃度の増加に伴い単調に減少している。PL 強度が減少しているにもかかわらず、decay rate に変化が見られないことは過剰 Si 濃度 6.3 at.% の試料とは逆に、In のドーピングによって発光に寄与する Si ナノ結晶の数が減少したと考えられる。つまり、Si ナノ結晶の表面に In に起因する非発光欠陥が形成され、発光に寄与する Si ナノ結晶が発光に寄与しない Si ナノ結晶に変化したと考えられる。この非発光中心の起源として最も可能性が高いものは In silicide であると考えられる。In 濃度が 0.46 at.% 以上では、過剰 Si 濃度が 3.4 at.% および 6.3 at.% の試料でも、In 濃度の増加に伴い PL 強度の減少と decay rate の増加が同時に観測されている。この結果より、比較的 In 濃度の高い領域では非発光中心が形成されていることを示している。非発光中心の起源として考えられるのは過剰に形成されたエキシトン同士の相互作用によって起こる Auger 過程が考えられる。その他の起源としては Si ナノ結晶の表面やその付近に In に起因する非発光欠陥が形成されたと考えられる。

Si ナノ結晶が phospho-silicat glass (PSG) および boro-silicate glass (BSG) に埋め込まれている場合、P および B 原子によって Si ナノ結晶のバンドギャップ内にドナーまたはアクセプターレベルが形成される。そのため、ナノ結晶内に形成されたエキシトンはドナーまたはアクセプターレベルを介して再結合する。その結果、decay rate の著しい増加と PL ピークの低エネルギーシフトが観測される [28, 29]。本研究では、In のドーピングによる decay rate の顕著な増加は観測されなかった。また PL ピークエネルギーにおいても明確な In 濃度依存性が見られなかった。これらの結果は、In をドーピングした SiO<sub>2</sub> マトリックスに埋め込まれた Si ナノ結晶では、バンドギャップ内に In によるアクセプターレベルは形成されず、ほとんどの In はナノ結晶の内部に位置しないことを示している。事実 In のバルク Si 中の固溶度は  $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  と非常に低く、これは粒径 5.5 nm の Si ナノ結晶への In の固溶限界値は、1 以下であることを示している [30]。

## 4.5 まとめ

本研究では、Si ナノ結晶と In が埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 薄膜において、In 濃度を系統的に変化させた時の Si ナノ結晶の発光特性の変化を調べた。試料の過剰 Si 濃度が 3.4 at.% 以上では In のドーピングによって発光に寄与する Si ナノ結晶の数が増加し、PL 強度が改善されることを明らかにした。しかし In 濃度が 0.46 at.% 以上のドーピングでは、非発光欠陥が形成されることによって PL 強度が減少することを明らかにした。このことは 0.4 at.% 程度の In ドーピングが Si ナノ結晶の量子効率の改善に有効であることを示している。また、In と同じ 3 価の不純物である B がドーピングされた Si ナノ結晶の研究報告とは異なり、In をドーピングした SiO<sub>2</sub> 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶では、In は Si ナノ結晶内にアクセ

プターレベルを形成せず、ガラスマトリックスの成分になることが明らかになった。



## 参考文献

- [1] L. T. Canham: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- [2] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski and F. Koch: Phys. Status Solidi B **215** (1999) 871.
- [3] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 197.
- [4] Y. Kanemitsu: in *Semiconductor and Semimetals*, ed D. J. Lockwood, (Academic, New York, 1998) Vol. 49, p. 157.
- [5] S. Takeoka, M. Fujii and S. Hayashi: Phys. Rev. B **62** (2000) 16820.
- [6] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo and H. A. Atwater: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2577.
- [7] T. Makino, Y. Yamada, N. Suzuki, T. Yoshida and S. Onari: J. Appl. Phys. **90** (2001) 5075.
- [8] K. Matsumoto, M. Inada, I. Umezu and A. Sugimura: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 8742.
- [9] K. Sato, T. Izumi, M. Iwase, Y. Show, H. Morisaki, T. Yaguchi and T. Kamino: Appl. Surf. Sci. **216** (2003) 376.
- [10] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamamoto, A. Ishizaki and T. Nakagiri: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2379.
- [11] L. E. Brus: in *Semiconductor and Semimetals*, ed D. J. Lockwood, (Academic, New York, 1998) Vol. 49, p. 303.
- [12] G. Polisski, H. Heckler, D. Kovalev, M. Schwartzkopff and E. Koch: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1107.

- [13] W. L. Wilson, P. F. Szajowski and L. E. Brus: *Science* **262** (1993) 1242.
- [14] A. L. Efros, M. Rosen, B. Averboukh, D. Kovalev, M. Ben-Chorin and F. Koch: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 3875.
- [15] M. Fujii, D. Kovalev, J. Diener, F. Koch, S. Takeoka and S. Hayashi: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 5772.
- [16] T. Matsumoto, Y. Masumoto, T. Nakagawa, M. Hashimoto, K. Ueno and N. Koshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 1089.
- [17] B. Gelloz, A. Kojima and N. Koshida: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 031107.
- [18] B. Gelloz and N. Koshida: *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 123509.
- [19] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, Y. Yamamoto and K. Murakami: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 206805.
- [20] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, C. Urakawa and H. Ohta: *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 1855.
- [21] K. Matsumoto, K. Imakita, M. Fujii and S. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L1547.
- [22] A. Irrera, D. Pacifici, M. Miritello, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. D. Stefano and P. G. Fallica: *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1866.
- [23] M. S. Yang, K. S. Cho, J. H. Jhe, S. Y. Seo, J. H. Shin, K. J. Kim and D. W. Moon: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3408.
- [24] K. S. Cho, N. M. Park, T. Y. Kim, K. H. Kim, G. Y. Sung and J. H. Shin: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 071909.
- [25] Y. Yamada, N. Suzuki, T. Makino and T. Yoshida: *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (2000) 83.
- [26] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi and G. Lucovsky: *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 689.
- [27] B. E. Warren and J. Bischoe: *J. Am. Ceram. Soc.* **21** (1938) 259

- [28] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya and S. Hayashi: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 211919.
- [29] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya and S. Hayashi: Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 1158.
- [30] W. Scott and R. J. Hager: J. Electron. Mater. **8** (1979) 581.



## 第5章 高濃度にErをドープした Si/SiO<sub>2</sub>薄膜の発光特性

### 5.1 はじめに

Er添加シリカファイバーは、発光波長が1.54 μmであるため、光通信用の赤外発光素子および光増幅器として使用されてきた[1-7]。現在、これらのデバイスの更なる小型化のために、発光の高効率化が求められている。この目的を実現するにはErの低い吸収断面積を改善する必要がある。ひとつの方法として励起光を効率よく吸収し、そのエネルギーをErに移動させる光増感剤を使用することが考えられる。

近年、Siナノ結晶がErに対する光増感剤としての機能を有することが明らかにされた[8-14]。Siナノ結晶とErが埋め込まれたSiO<sub>2</sub>薄膜では、Siナノ結晶がエネルギードナー、Erがエネルギーアクセプターとなる。つまり、Erと比較し約2桁高い吸収断面積を持つSiナノ結晶が効率的に励起光を吸収し、エキシトンの再結合エネルギーをErへエネルギー移動する。その結果、ErはSiナノ結晶からのエネルギー移動によって励起され、励起光によって直接励起された場合と比較し、2桁近い発光強度の増加が観測される。さらに、Siナノ結晶とErが埋め込まれたSiO<sub>2</sub>マトリックスでは、励起光の吸収にSiナノ結晶の広い吸収バンドを利用するため、Erが可視域の白色光で励起できる。SiO<sub>2</sub>マトリック中でSiナノ結晶がエネルギードナー、Erがエネルギーアクセプターとして機能する系についての研究報告は、現在まで主にエネルギー移動メカニズムの解明を目的として進められてきた。そのため、ErとSiナノ結晶の数の比が約1:1であるEr濃度の比較的低い試料が用いられてきた。Er濃度が高い場合では、SiからErへのエネルギー移動以外にも、ErからErへのエネルギー移動もおこると考えられる。また、Er、Si、Oを構成要素とする化合物が形成され、SiO<sub>2</sub>マトリック中に微粒子として存在する可能性も考えられる。このことは、Er濃度の高い試料の発光特性が濃度の低い試料と異なる可能性があることを示している。また実用的なデバイスの実現のためには、Er濃度の高い試料の作製も不可欠である。しかし、現在までのところEr濃度を広範囲に変化させ、Er濃度の低い試料と高い試料の発光特性の比較を行った研究例はない。

この章では、過剰SiとErをドープしたSiO<sub>2</sub>薄膜において、Er濃度を0.001から30at.%ま

で広範囲に変化させ、Er 濃度の違いによる試料の発光スペクトルの形状や、励起メカニズムの変化を調べた。我々は、Er 濃度の増加に伴い、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される領域から、ErSiO を構成要素にする化合物が形成される領域への明確な移行を観測した。また Er 濃度の違いによって、4 つの異なる PL スペクトル形状を観測した。ここでは、それぞれの濃度範囲において Er の発光特性を議論する。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 試料作製法

本研究で用いた薄膜試料は、高周波マグネトロンスパッタ装置で堆積した。SiO<sub>2</sub> プレート (直径 10 cm、純度 99.99 %) 上に Si チップ (5 mm × 15 mm) と Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレット (直径 10 mm) を対称に配置し、ターゲットとして使用した。このとき SiO<sub>2</sub> プレート上に配置された Si チップの数を 8 枚に固定することによって、過剰 Si 濃度を一定に保った。また、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレットの数を変化することによって、試料に含まれる Er 濃度を系統的に変化させた。本研究では、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレットの数を 0 ~ 54 個まで変化させることによって、試料に含まれる Er の濃度を広範囲に変化させた。ターゲットの代表的な配置例を図 5.1 に示す。このターゲットを真空チャンバ内に配置した後、圧力が  $2 \times 10^{-2}$  Torr になるように Ar ガスを導入し、RF パワー 200 W でスパッタリングした。基板は Si ウエハーを用いた。堆積は真空チャンバ内の残留 Er の影響をなくするため、Er 濃度の低い試料から順に行った。堆積された試料はその後、窒素雰囲気中で 1000 ~ 1250 の熱アニール処理を行った。スパッタリングには、RF スパッタリング装置 (ANELVA SPE-210H) と、高周波電源 (ANELVA 922-9531C) を、熱アニールには電気炉 (SYK-460-MA) を用いた。試料作製に用いたスパッタリング条件、アニール条件の詳細を表 5.1 にまとめた。

### 5.2.2 電子線プローブマイクロアナライザー測定

試料の Er、Si、O 濃度の定量分析には電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA : Electron Probe Microanalyzer) を使用した。Si と O の組成を同時に見積もるため測定には Al 基板に堆積した試料を用いた。本研究で使用した EPMA は 4 章と同様で JEOL 製 JXA-8900 ある。試料測定時の積算時間は Er、Si、O すべて 15 秒で測定ポイントを変更し 3 回行い、その平均値を求めた。

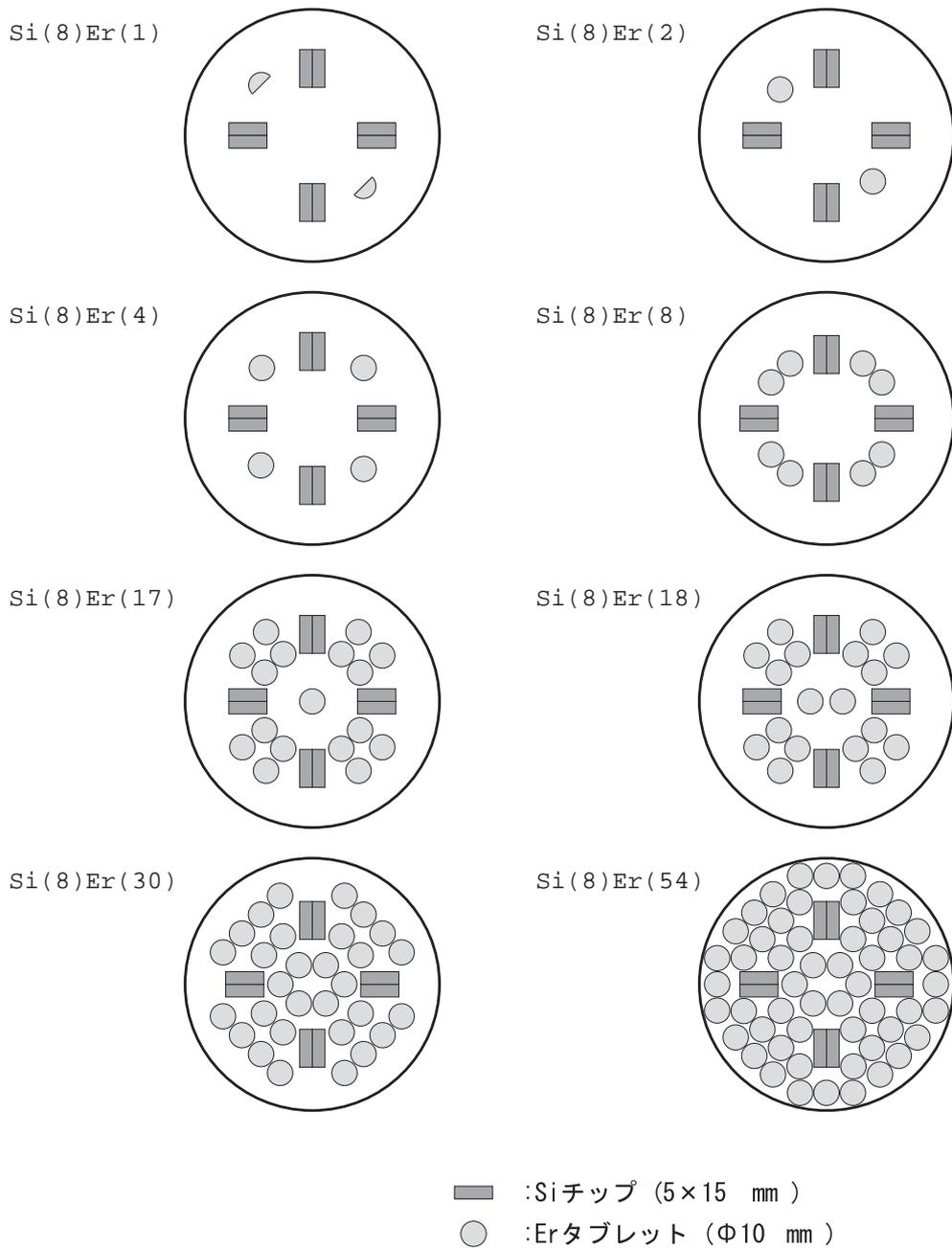


図 5.1: 試料作製時のスパッタリングターゲットの配置例

表 5.1: Er と過剰 Si のドーブされた SiO<sub>2</sub> 薄膜の作製条件。

スパッターターゲット	SiO <sub>2</sub> プレート (直径 10 cm、純度 99.99 %) Si チップ (5 mm × 15 mm) 8 枚 Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> タブレット (直径 10 mm) 0、1、2、4、6、8、12、14、16、17、18、19、20、21、 22、23、24、25、26、27、28、29、30、38、46、54 個
Ar ガス圧力	$2 \times 10^{-2}$ Torr
RF パワー	200 W
スパッタ時間	20 分
基板	Si ウエハー
アニール温度	1250 °C、1200 °C、1150 °C、1100 °C、1000 °C (序冷法)

### 5.2.3 フォトルミネッセンス測定

PL 測定 of 励起光源には、Ar<sup>+</sup> イオンレーザー (Spectra Physics MODEL2017) の波長 488 nm の発振線を使用した。励起光源は、試料から 200 mm の距離においた、焦点距離が 150 mm の集光レンズを通し、試料に斜め 45° から入射させた。このとき励起強度はサンプルポイントで 5 mW で、レーザーのスポット径は直径約 2 mm である。分光器には焦点距離が 30 cm の SpectraPro-300i (Acton Research) を、検出器には液体窒素で -50 °C に冷却された InGaAs Diode Array (Roper Scientific OMA-V-SE) を使用した。すべてのスペクトルは中心波長 1400 nm で測定した。分光器、検出器の感度補正はタンゲステン標準光源を使用して行った。レーザー光の 2 次の回折光やその他の迷光を取り除くために、分光器の入り口に誘電多層膜フィルタと吸収型フィルタの 2 枚を配置した。また、Ar<sup>+</sup> レーザーの自然放出光を除くため、バンドパスフィルタ (OMEGA XLK06) を Ar<sup>+</sup> イオンレーザー光軸上に配置した。

### 5.2.4 励起スペクトル測定

励起スペクトル (PLE) の測定では、励起源に Q スイッチ Nd:YAG レーザー (Continuum surelite) の三倍高調波 (355 nm) によって励起された光パラメトリック発振器レーザー (OPO-YAG レーザー) を用いた。励起波長は 480 ~ 650 nm で変化させ、パルス幅は 5 ns、繰り返し周期は 20 Hz とした。分光器には HR-320 (Jobin Yvon) を、検出器には液体窒素で冷却した Ge-PIN フォトダイオードを用いた。また、S/N 比を改善するために、ロックインアンプ (Stanford Research Systems MODEL-SR830) を使用した。リファレンス信号には Nd:YAG レーザーの出力信号を使用した。

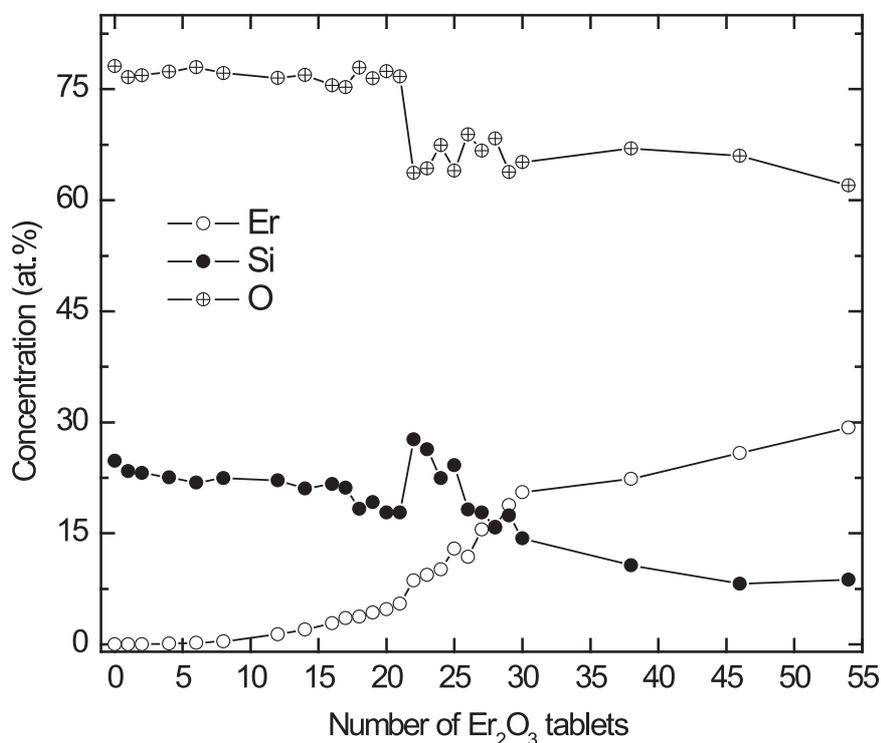


図 5.2: EPMA で見積もった試料の原子濃度と、スパッタした  $\text{Er}_2\text{O}_3$  タブレットの個数の関係。

## 5.3 実験結果及び考察

### 5.3.1 試料の組成

図 5.2 に  $\text{SiO}_2$  ターゲット上に配置した  $\text{Er}_2\text{O}_3$  タブレットの個数と、EPMA で見積もった試料の Er 濃度 (at.%) の関係を示している。 $\text{Er}_2\text{O}_3$  タブレットの個数の増加に伴い、Er 濃度が単調に増加していることが分かる。 $\text{Er}_2\text{O}_3$  タブレットが 30 個以上からは Er 濃度の増加が穏やかになっている。これはスパッタレートの高いエロージョン部分に  $\text{Er}_2\text{O}_3$  タブレットが埋まり、スパッタレートの低い  $\text{SiO}_2$  ターゲットの端にタブレットを配置したためであると考えられる。最終的には  $\text{Er}_2\text{O}_3$  タブレットが 54 個のときに試料に含まれる Er 濃度は 20 at.% に達している。また、Er 濃度の増加に伴い Si と O の濃度はほぼ同じ比率で減少している。

### 5.3.2 フォトルミネッセンススペクトルの Er 濃度依存性

図 5.3 に 1250 °C でアニールした試料の PL スペクトルを示す。Er 濃度の増加に伴い PL スペクトルの形状は顕著に変化し、濃度の違いによって、明確に 4 つの異なるスペクトル形状が観測された。以下、この形状の違いによって、Er 濃度を 0.001 ~ 2.9 at.%、3.0 ~ 3.5 at.%、4.0 ~ 19 at.%、20 ~ 30 at.% の 4 つの範囲に分け、議論を行う。まず、Er 濃度が最も低い 0.001 ~ 2.9 at.% の試料であるが、これまでの数多くの研究によって Si ナノ結晶と Er が SiO<sub>2</sub> 膜中に存在することが分かっている。この濃度の範囲では、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起されると考えられる。スペクトルの形状も 0.81 eV にメインピーク、0.80 eV にサブピークを持った比較的ブロードな形状である。これはシリカガラス中の Er の PL スペクトルと非常に似ている。さらに、Er の Si に対する固溶度が低いことから、Er が Si ナノ結晶内部に存在する可能性は低いと考えられる。よって Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.% では、SiO<sub>2</sub> 膜中に Er と Si ナノ結晶が独立して存在すると考えられる。Er 濃度 3.0 ~ 3.5 at.% の試料の PL スペクトルの形状は、Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.% の試料に似て、比較的ブロードである。これは Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.% の試料と同様に非晶質の中に Er が存在していることを示している。しかし、Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.% の試料のスペクトルと異なり、0.80 eV 付近のサブピークが 2 本に分裂している。一般的に Er をはじめとする希土類の発光スペクトルの形状は、その希土類が配位している物質や状態によって決まっている。よって Er 濃度 3.0 ~ 3.5 at.% の試料では、濃度 0.001 ~ 2.9 at.% と異なった環境の中に Er が配位していると考えられる。

Er 濃度 4.0 ~ 19 at.% の試料では、PL スペクトルの形状が Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.%、3.0 ~ 3.5 at.% の試料と比べて明確に違い、10 本以上の非常にシャープなピークによって構成されている。このシャープなピークは、Er が結晶場の影響を受けて起こるシュタルク分裂であると考えられる [16, 17]。よって、この結果、領域 C の試料では周期構造を持った材料の中に Er が存在することを示している。おそらく Er 自体が構成要素となる化合物が形成されていると考えられる。通常、結晶中に存在する Er の発光スペクトルはシュタルク分裂によって最大 8 本のピークに分裂する。しかし、このスペクトルのピークは、少なく見積もっても 10 本以上ある。これは 2 種類以上の異なった周期構造が存在することを示している。よって Er、Si、O を構成要素とする 2 つ以上の異なった化合物が形成されていると考えられる。Er 濃度 20 ~ 30 at.% の試料においても、Er 濃度 4.0 ~ 19 at.% 同様、シャープなピークによって PL スペクトルが形成されている。よって Er 濃度 20 ~ 30 at.% の試料でも、Er を構成要素とする結晶性のある化合物が形成されていると考えられる。しかし、これらのスペクトル形状は明らかに異なっているため、Er 濃度 20 ~ 30 at.% の試料では Er 濃度 4.0 ~ 19 at.% と異なった化合物が形成されている。

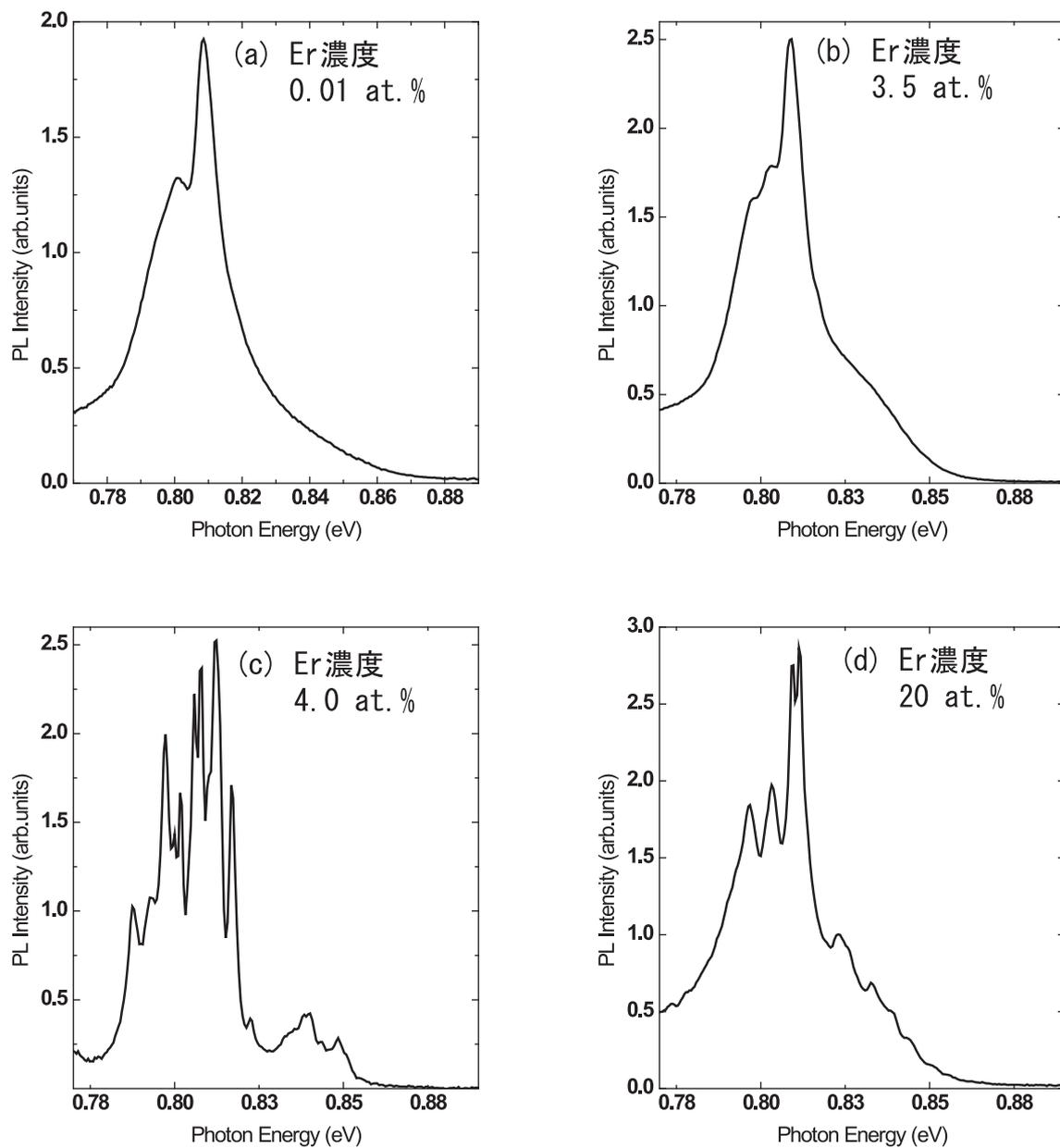


図 5.3: 1250 °C でアニールした試料の PL スペクトル。Er 濃度は (a) 0.01 at.%, (b) 3.5 at.%, (c) 4.0 at.%, (d) 20 at.% である。

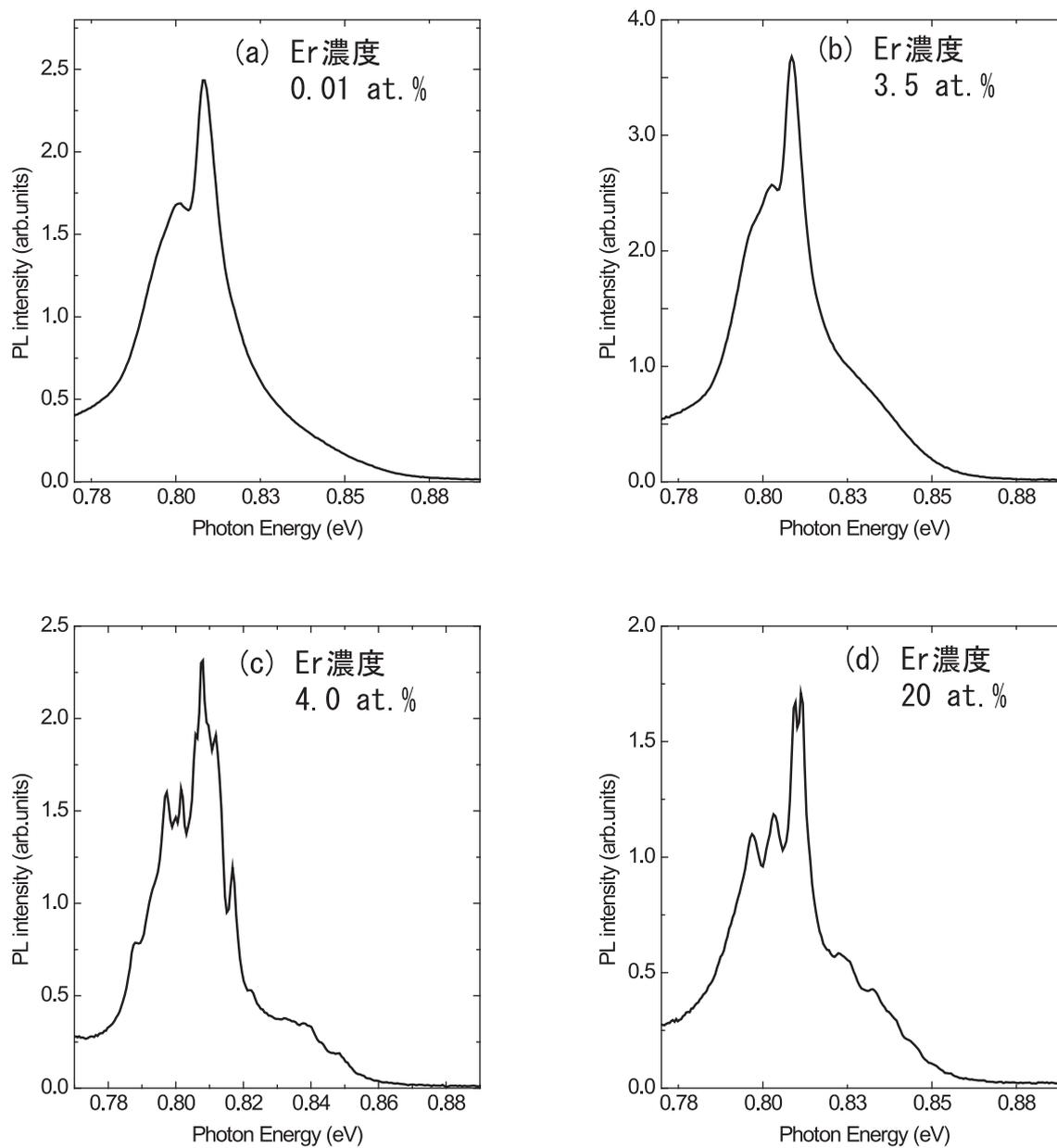


図 5.4: 1150 °C でアニールした試料の PL スペクトル。Er 濃度は (a) 0.01 at.%, (b) 3.5 at.%, (c) 4.0 at.%, (d) 20 at.% である。

図 5.4 は 1150 °C でアニールした試料の、それぞれの Er 濃度の範囲での典型的な PL スペクトルである。Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.% の試料のスペクトル形状は、1250 °C でアニールした試料と変化が無い場合、Er が SiO<sub>2</sub> 膜中に存在し、Si ナノ結晶からのエネルギー移動で励起されていると考えられる。Er 濃度 3.0 ~ 3.5 at.% の試料においてもサブピークの構造が若干変化したがそれ以外に顕著な変化は見られなかった。Er 濃度 4.0 ~ 19 at.% の試料では 1150 °C でアニールした試料と同様に複数のシャープなピークが観測された。しかし、1250 °C でアニールした試料に比べ、PL スペクトル形状はブロードになっており、シャープなピークの本数も減少している。これはアニール温度が低下したことで膜の結晶性が低くなり、多結晶や非晶質を含む構造になったことが原因であると考えられる。よって、Er 濃度 4.0 ~ 19 at.% の試料において結晶性の高い化合物を形成するためには 1250 °C 以上のアニールが必要であると考えられる。Er 濃度 20 ~ 30 at.% の試料では、PL スペクトルの形状にほとんど変化が無く、1150 °C でも結晶性の高い化合物が形成されることを示している。

図 5.5 に 1100 °C でアニールした試料の PL スペクトルを示す。Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.%、3.0 ~ 3.5 at.% の試料では 1150 °C アニールの試料と比べ、スペクトル形状の明確な違いがなかったため、同様の構造を持った薄膜が形成されていると考えられる。Er 濃度 4.0 ~ 19 at.% の試料では、PL スペクトルがさらにブロードになりシャープなピークも 4 本しか観測されなくなった。これは、1150 °C アニールの試料と比べて、さらに結晶性が低下したことを示している。Er 濃度 20 ~ 30 at.% の試料においても、スペクトルがブロードになり、結晶性が低下したことが分かる。よって、Er 濃度 20 ~ 30 at.% の試料において、結晶性の高い試料を作製するには 1150 °C 以上のアニールが必要であると考えられる。

図 3.6 に 1000 °C でアニールした試料の、異なる Er 濃度での PL スペクトルを示している。Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.% の試料では、ブロードな PL スペクトルに変化は無いが 0.8 eV 付近のサブピークがシャープになっており、Er の配位するマトリックスが変化したことを示している。これは、アニール温度の低下によって Si ナノ結晶が形成されなくなり、Si リッチ SiO<sub>2</sub> 膜中に Er が存在することが原因として考えられる。つまり過剰 Si 原子やクラスターが Er に直接配位するか、または近傍に存在することによって、PL スペクトルの形状に影響を及ぼしていると考えられる。実際にアニール前の Si リッチ SiO<sub>2</sub> 膜中に Er が存在する試料ではさらにシャープなサブピークを有した PL スペクトルになっている。Er 濃度 4.0 ~ 19 at.%、20 ~ 30 at.% の試料ではシャープなピークは観測されなくなり、Er 濃度 3.0 ~ 3.5 at.% の試料に似たブロードなスペクトル形状を示している。これはアニール温度の低下によって結晶性のある化合物が形成されなくなったことを示している。

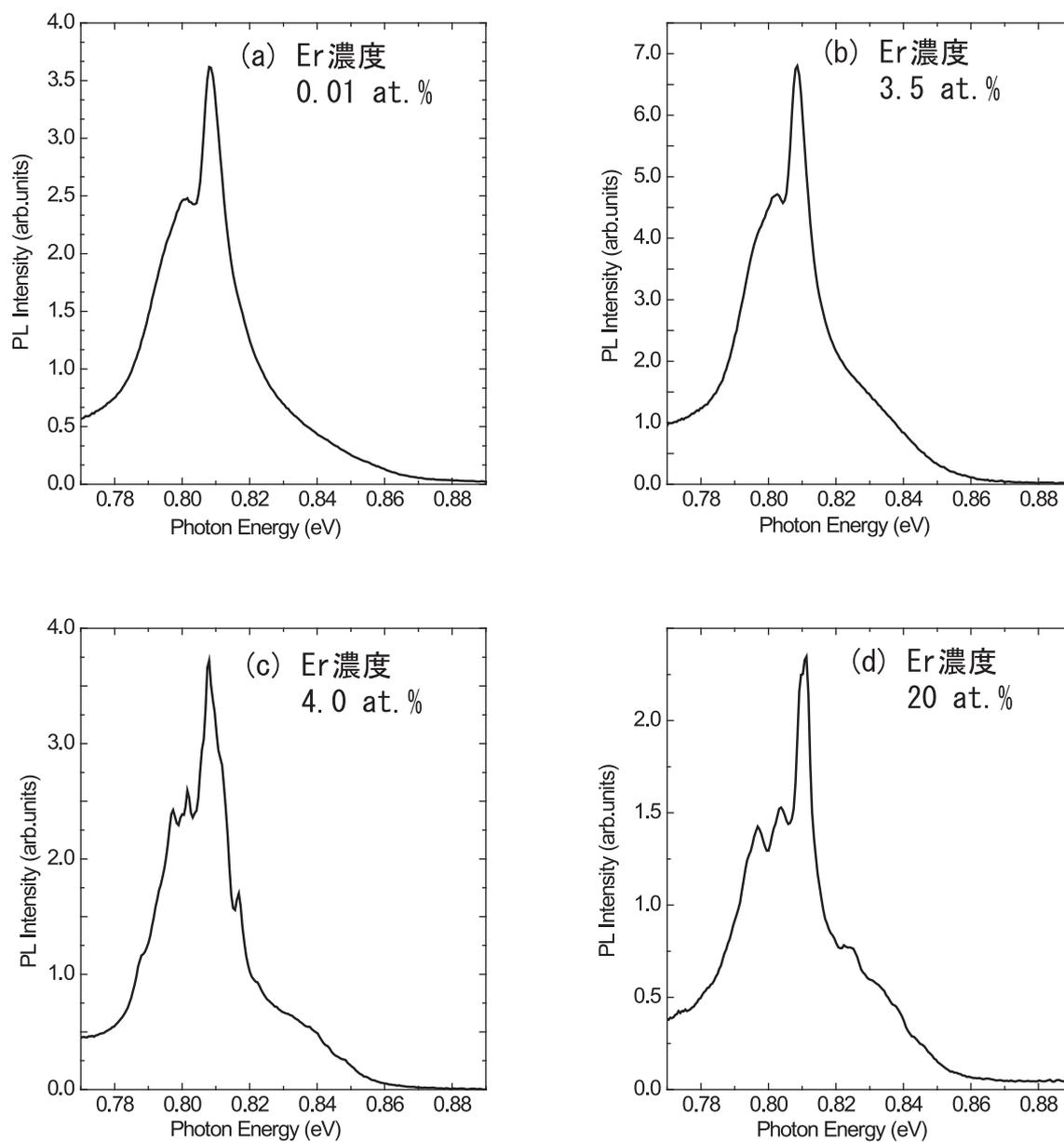


図 5.5: 1100 °C でアニールした試料の PL スペクトル。Er 濃度は (a) 0.01 at.%, (b) 3.5 at.%, (c) 4.0 at.%, (d) 20 at.% である。

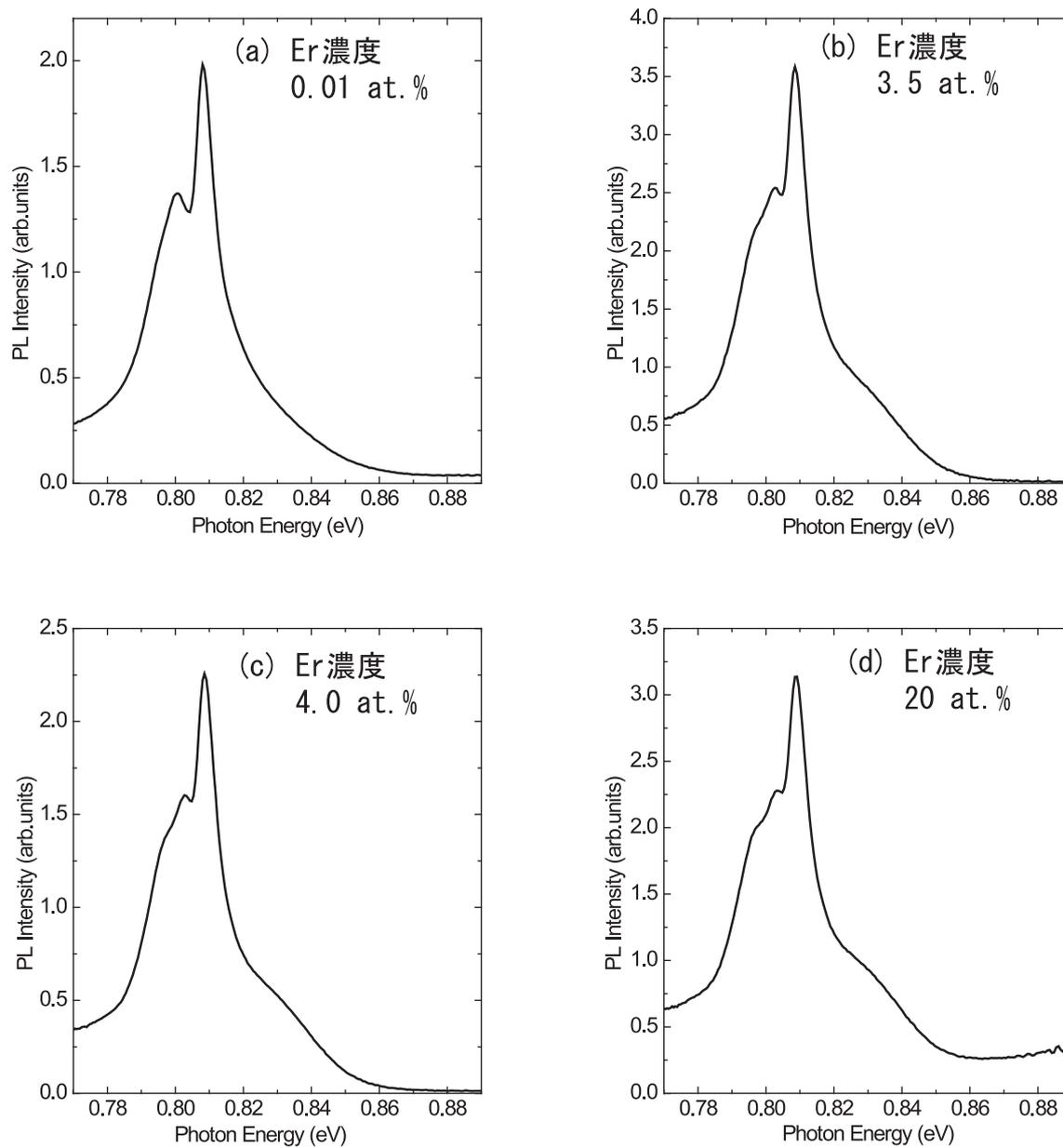


図 5.6: 1000 °C でアニールした試料の PL スペクトル。Er 濃度は (a) 0.01 at.%, (b) 3.5 at.%, (c) 4.0 at.%, (d) 20 at.% である。

### 5.3.3 励起スペクトル

図 5.7 は 1250 °C でアニールした試料の PLE スペクトルである。Er 濃度 0.01 at.%(a) と 0.1 at.%(b) では、エネルギーの増加に伴い PLE 強度が増加するブロードなスペクトルが観測された。これは、Si ナノ結晶の吸収バンドを反映している。そのため、ほとんどの Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起されていることを示している。つまり、Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.% の試料では SiO<sub>2</sub> 膜中に Er と Si ナノ結晶が独立して存在し、Si ナノ結晶がエネルギードナー、Er がエネルギーアクセプターとして機能していると考えられる。しかし、これらの試料でも比較的 Er 濃度の高い 0.1 at.% では、ブロードな PLE スペクトル以外に 520nm にシャープなピークが現れた。これは Er の 4f 殻の <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> から <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 準位への遷移に対応した吸収である。この結果は、Er の励起は Si ナノ結晶からのエネルギー移動以外にも励起光による直接励起の過程があることを示している。逆に、0.01 at.% の比較的 Er 濃度の低い試料は Er の吸収に対応するピークが観測されなかったことから、ほとんどの Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起されていることを示している。

一方、Er 濃度 3.0 at.% 以上の試料の PLE ではブロードなスペクトルが姿を消し、Er の吸収に対応するシャープなピークが観測された。よってこれらの濃度範囲ではエネルギー移動によって間接励起された Er は存在せず、Er が励起光により直接励起されていることを示している。おそらく、Er 濃度 3.0 at.% 以上の試料では Si ナノ結晶が形成されず、Er、Si、O を構成要素とする化合物が形成されていると考えられる。また、それぞれの濃度領域での PLE スペクトルの形状に違いが見られる。これは Er が配位している環境がそれぞれの濃度範囲によって異なることを示している。つまり、Er 濃度の違いによって異なる化合物が形成されていることを示している。

### 5.3.4 フォトルミネッセンス強度のアニール温度依存性

図 5.8 に Er 濃度の増加に伴う PL ピーク強度の変化を示している。複数のピークが観測されるスペクトルでは、PL ピーク強度として、最も強いピークの強度を用いた。試料のアニール温度は 1250 °C(a)、1200 °C(b)、1150 °C(c)、1100 °C(d)、1000 °C(e) である。1250 °C でアニールした試料の PL 強度は Er 濃度の増加に対して非常に複雑な変化をしている。Er 濃度 0.001 ~ 2.9 at.% の試料では Er 濃度の増加に比例し PL 強度は増加するが、0.07 at.% 以降では、逆に Er 濃度の増加に対し PL 強度は減少している。この PL 強度減少の原因は濃度消光であると考えられる。Er の濃度消光のメカニズムについては、主に Er 同士のエネルギー移動や、凝集による Er の金属化が考えられている。Er 濃度 3.0 ~ 3.5

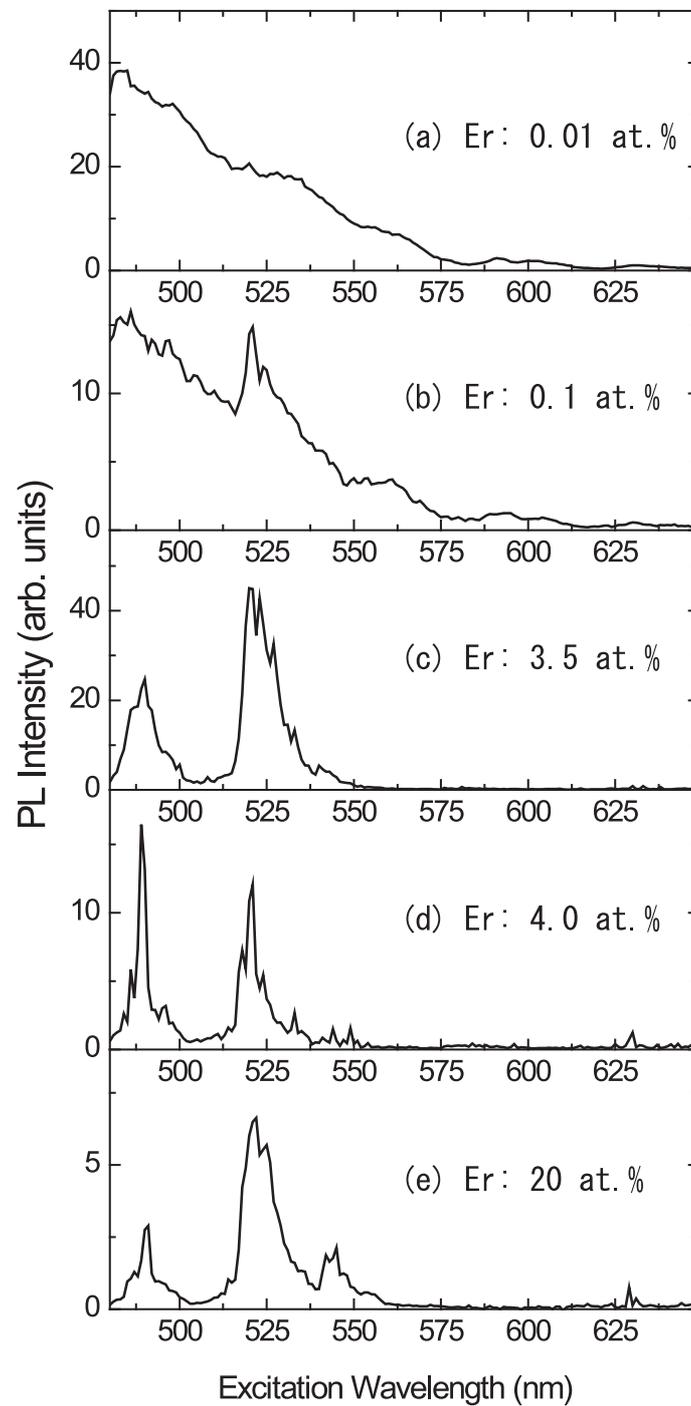


図 5.7: 1250 °C でアニールした Er 濃度の異なる試料の励起スペクトル。(a)0.01 at.%, (b)0.1 at.%, (c)3.5 at.%, (d)4.0 at.%, (e)20 at.%

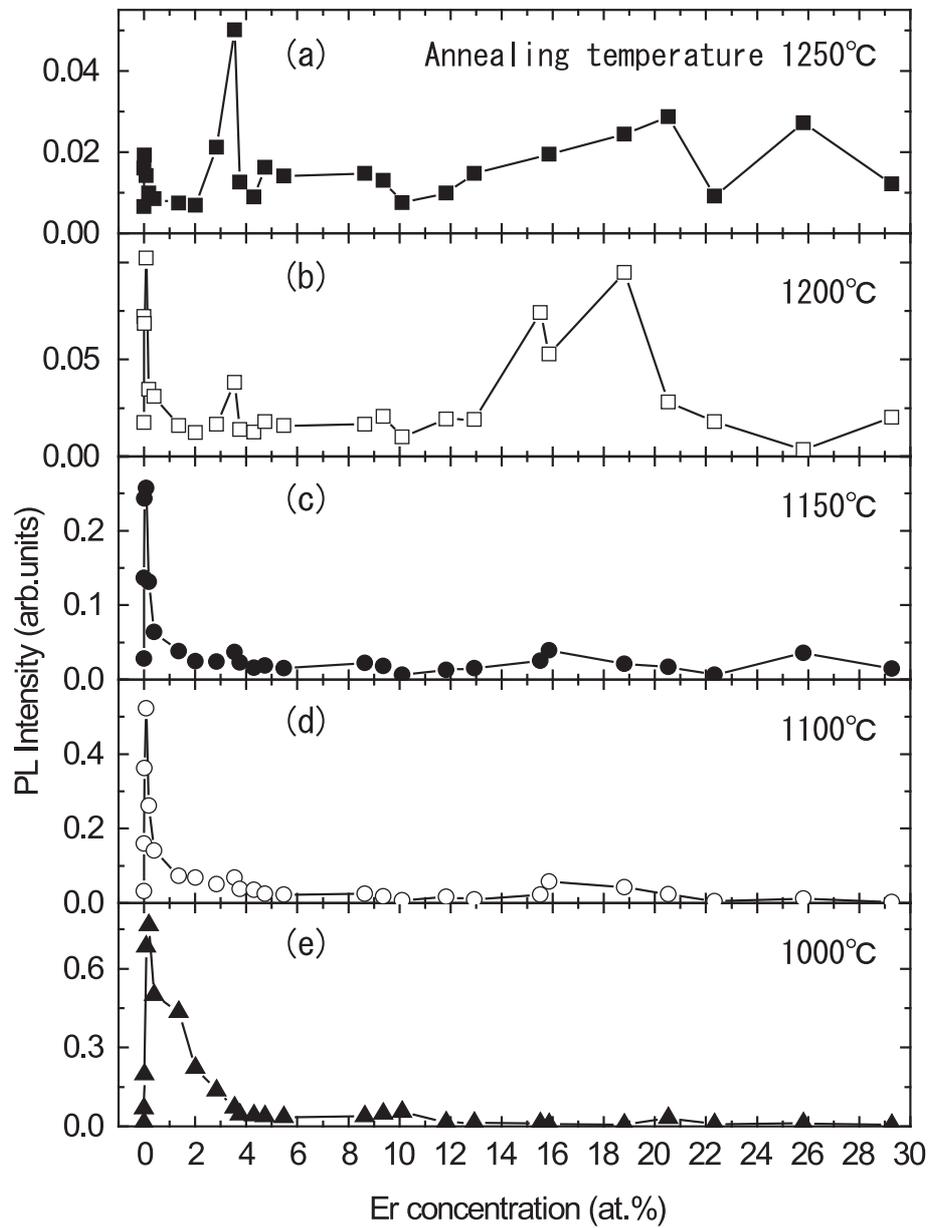


図 5.8: 試料の PL 強度と Er 濃度の関係。試料のアニール温度は (a)1250 °C、(b)1200 °C、(c)1150 °C、(d)1100 °C、(e)1000 °C



に、Er 濃度の増加に伴う濃度消光もアニール温度が低い試料の方が緩やかである。高温アニールの試料の PL 強度が低い原因としては Si ナノ結晶の粒径の増加や、数の減少が主な原因と考えられてきたが、以上の結果は高温アニールによる Er の凝集、いわゆる濃度消光が重要な消光の要素であることを示している。

## 5.4 まとめ

Er と過剰 Si をドーブした SiO<sub>2</sub> 薄膜で、Er 濃度を広範囲に変化させ、Er の発光特性の系統的な変化を調べた。励起スペクトルの測定結果より、SiO<sub>2</sub> マトリックス中に Si ナノ結晶と Er が独立して存在し、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される試料は、Er 濃度の低い 3.5 at.% 未満の試料のみであることを明らかにした。この Er がエネルギー移動によって励起される濃度範囲では、濃度消光が始まる Er 濃度が、アニール温度の増加に伴い低くなることが分かった。この結果は、高温アニールによって PL 強度が顕著に低下する主な原因のひとつが、Er の凝集による消光であることを示している。Er 濃度が 3.5 at.% 以上では、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される系が崩壊し、励起光によって Er が直接励起される系になることを明らかにした。Er 濃度が 4.0 at.% 以上では、結晶性のある ErSiO 化合物が形成され、シュタルク分裂によるシャープなピークを多数持つ PL スペクトルが観測されることが分かった。また、PL スペクトルの形状の違いから Er 濃度 20 at.% を境に異なった結晶構造を持つ ErSiO 化合物が形成されていることが明らかになった。特に、Er 濃度 4.0 ~ 20 at.% の試料の PL スペクトルの形状は現在まで報告例がなく、新たな ErSiO 化合物を発見したことを示している。本研究の結果は、Er と Si ナノ結晶が埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 薄膜の発光効率の改善には、Er の濃度消光の抑制が必要であることを示している。

## 参考文献

- [1] J. T. Ahn and K. H. Kim: *Opt. Commu.***212** (2002) 275.
- [2] T.C.Teyo, M.K.Leong and H. Ahmad: *Optics & Laser Tech.* **34** (2002) 497.
- [3] S. Shen, M. Naftaly and A. Jha: *Opt. Commu.* **205** (2002) 101.
- [4] H. H. Lu: *Opt. Eng.* **41** (2002) 928.
- [5] C. Jiang, W. Hu, Q. Zeng and S. Xiao: *Optics & Laser Tech.* **35**,(2003) 251.
- [6] C. H. Teh, C. C. Lee and S. Chi: *Optics Communications:* **241** (2004) 443.
- [7] C. Cheng: *Optics & Laser Tech.*,**36** (2004) 607.
- [8] P. G. Kik, M. L. Brongersma and A. Polman: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2325.
- [9] P. G .Kik and A. Polman: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 1992.
- [10] G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo and F. Iacona: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2167.
- [11] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona and A. Irrera: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 264.
- [12] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi and K. Ymamoto: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 4525.
- [13] M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe and S. Hayashi: *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 272.
- [14] D. Pacific, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacon and L. D. Negro: *Phy. Rev. B* **67** (2003) 245301.
- [15] E. Snoeks, P. G.Kik and A.Polman: *Opt. Mater*, **5** (1996) 159.
- [16] J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y. H. Xie, J. M. Poate and L. C. Kimerling: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 2672.

- [17] K. Takahei, A. Taguchi, Y. Horikoshi and J. Nakata: J. Appl. Phys. **76** (1994) 4332.

## 第6章 ErとSi微粒子を含むSiO<sub>2</sub>薄膜へのAlドーピングの発光特性への影響

### 6.1 はじめに

Er ドープシリカファイバーは光通信用の 1.54  $\mu\text{m}$  領域で動作する発光素子および光増幅器として有力な材料である [1]。現在、これらのデバイスをさらに小型化することが要求されている。この目的を実現するために、素子の発光強度の増加および、増幅器の高利得化を目的とした研究が盛んに行われている。この Er の発光の増強および、増幅器の高利得化における最も重要な問題は Er の吸収断面積が低いことである。現在まで、Er の低い吸収断面積を補うために 2 つのアプローチが考えられ、研究が進められてきた。

1 つは Er に対する光増感剤をシリカファイバー中に埋め込み、エネルギー移動によって Er を励起する方法である [2]。近年、Si ナノ結晶と Er の埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 膜では、Si ナノ結晶が Er に対する光増感剤として機能することが明らかにされた [3–7]。SiO<sub>2</sub> 膜中では、Si ナノ結晶がエネルギードナー、Er がエネルギーアクセプターとして機能し、Er は Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される。この場合、Si ナノ結晶の高い吸収断面積による励起光の吸収と、その再結合エネルギーの効率的な Er へのエネルギー移動によって、非常に強い Er の発光を実現している。Si ナノ結晶を Er の光増感剤として使用する他の利点は、Er を白色光で励起できることである。Er の発光は f 殻内の遷移であるため、離散的な吸収準位を持つ。しかし、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される系では、励起光の吸収にナノ結晶のブロードな吸収バンドを利用することができる。したがって、Si ナノ結晶のバンドに対応する、近赤外～可視域の光で Er を励起することが可能である。

Er の低い吸収断面積を補う 2 つ目の方法は、単純に SiO<sub>2</sub> 膜中の Er の濃度を増加させることである。しかし、SiO<sub>2</sub> 膜における過剰な Er のドーピングは濃度消光の原因となるためドーピング可能な濃度の許容値は非常に低い。実際に Si ナノ結晶を含まないピュア SiO<sub>2</sub> 膜では Er 濃度が約 0.01at.% から Er 同士の凝集が始まり、Er 同士のエネルギー移動の原因となっていると考えられている。そのため Er 濃度の高い試料では、Er から Er へ

のエネルギー移動によって、量子効率の著しい減少が起こる。しかし、Er の濃度消光を改善する研究も盛んに行われており、Al、P、Bi などの不純物をドーピングすることによって Er の許容濃度が増加することが報告されている [8, 9]。これらの不純物の中で Al では、Al:Er を 10:1 以上にすることによって、Er の許容濃度を 0.1 at.% まで改善されることが報告されている [10]。このように Er を利用した発光素子および増幅器などのデバイスの高性能化には、光増感剤としての Si ナノ結晶の利用および、濃度消光抑制のための Al のドーピングが非常に有効である。しかし現在までに、この二つのアプローチを同時に利用した研究、つまり Er を含む SiO<sub>2</sub> 膜への Si ナノ結晶と Al の同時ドーピングに関する研究報告は非常に限られている [11–13]。

本章では、Er と Si 微粒子の埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 膜への Al ドーピングによる効果について述べる。Al ドーピングによって Er の濃度消光を抑制できたが、同時に PL 強度の減少が観測された。本研究では、Er の発光立ち上がり及び減衰時間応答を測定し、試料への Al ドーピング前後での Er の発光寿命、有効励起断面積および光学活性な Er の数の比を見積もった。そして PL 強度の減少のメカニズムが Er の発光寿命、有効励起断面積および光学活性な Er の数のうちのどの要素に起因するか議論する。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 試料作製法

Er、Al 及び Si 微粒子の埋め込まれている SiO<sub>2</sub> は高周波マグネトロンスパッタ法によって作製した。SiO<sub>2</sub> プレート (直径 10 cm、純度 99.99 %) 上に Si チップ (5 mm × 15 mm)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チップ (10 mm × 10 mm) 及び Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレットを対称に配置し、同時にスパッタを行った。このとき SiO<sub>2</sub> プレート上に配置した Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> タブレットの個数を変化させ、試料に含まれる Er 濃度を制御した。また Si チップの個数を 6 枚に固定し試料に含まれる Si 微粒子の平均粒径を一定にした。また、Al のドーピングされた試料でも、濃度が一定になるように Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チップは 10 枚で固定した。このターゲットを真空チャンバ内に配置した後、圧力が  $2 \times 10^{-2}$  Torr になるように Ar ガスを導入し、RF パワー 200 W でスパッタリングした。基板は PL スペクトルおよび発光時間応答測定用に合成石英、EPMA の測定用に Ge 基板を用いた。次に堆積された試料を窒素ガス中で 900 °C 以上の熱アニール処理をした。このアニール処理の過程で SiO<sub>2</sub> マトリックス中の Si 原子が凝集、成長し、Si 微粒子が形成される。スパッタリングには、RF スパッタリング装置 (ANELVA SPEL210H) と、高周波電源 (ANELVA 922-9531C) を、熱アニールには電気炉 (SYK-460-MA) を使用した。試料作製に用いたスパッタリング条件、アニール条件の詳細を表 6.1 にまとめた。

表 6.1: Er、Al 及び Si ナノ結晶の埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 薄膜の作製条件。

スパッターターゲット	SiO <sub>2</sub> プレート (直径 10 cm、純度 99.99 %) Si チップ (5 mm × 15 mm) Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> タブレット (直径 10 mm) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> チップ (10 mm × 10 mm)
Ar ガス圧力	$2 \times 10^{-2}$ Torr
RF パワー	200 W
スパッタ時間	20 分
基板	合成石英 Ge ウエハー
アニール温度	900 °C (序冷法)

### 6.2.2 電子線プローブマイクロアナライザー測定

試料に含まれる Er 及び Al 濃度は EPMA によって見積もった。本研究で使用した EPMA は JEOL 製 JXA-8900 ある。測定には Ge ウエハー上に堆積したアニール前の試料を使用した。また Er、Al とともに測定ポイントを 3 回変更し、その平均値によって濃度を見積もった。

### 6.2.3 光学測定

PL スペクトルの励起光源には、Ar<sup>+</sup> イオンレーザー (Spectra Physics MODEL2017) の発振波長 488 nm を使用した。励起強度はサンプルポイントで約 2.5 mW で、レーザーのスポット径は直径約 2 mm である。検出器には液体窒素で -50 °C に冷却された InGaAs Diode Array (Roper Scientific OMA-V-SE) を、分光器には焦点距離が 30 cm の SpectraPro-300i (Acton Research) を使用した。すべてのスペクトルは中心波長は 1400 nm で測定し、感度補正はタングステン標準光源を使用した。

### 6.2.4 発光時間応答測定

発光立ち上がり時間応答の測定の励起光源には Ar<sup>+</sup> イオンレーザー (Spectra Physics MODEL2017) の波長 488 nm を使用した。励起光のチョッピングには音響光学変調器 (HOYA-SCHOTT A-161-488) を用い、繰り返し周期は 20 Hz でチョッピングした。光検出器には InP/InGaAs を光電面に持つ光電子増倍管 (Hamamatsu Photonics R5509-72) を、分光器には、焦点距離が 32 cm の分光器 (Jobin Yvon HR-320) を用いた。検出波長は本研究で用いた試料の Er の発光ピークである 1535 nm を用いた。光電子増倍管からの

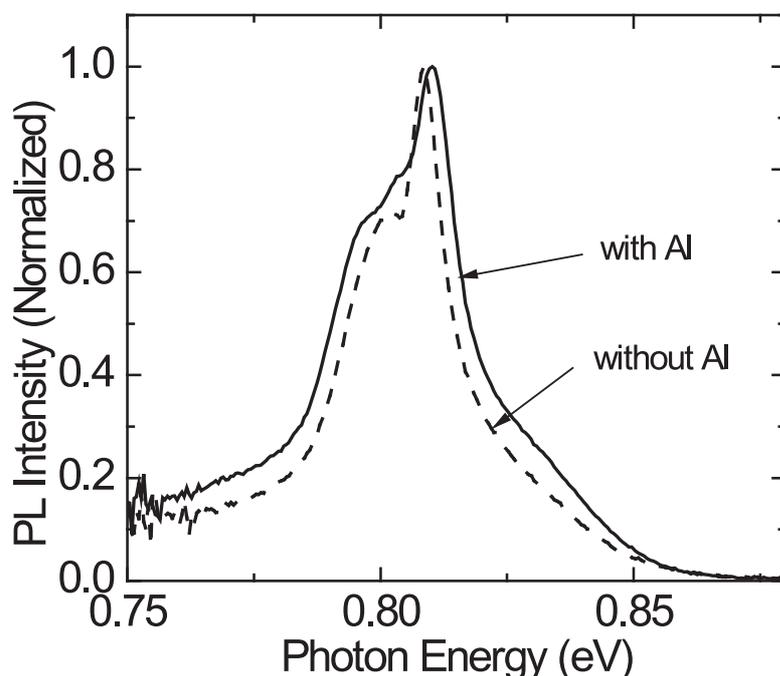


図 6.1: Al のドーピング前後の Er と Si ナノ結晶の埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 膜の PL スペクトル。試料の Al 濃度は 0 又は 6 at.% である。

信号は、プリアンプを通してマルチチャンネルスケラー (Stanford Research SR430) にて測定し、時間分解能は  $10.24\mu\text{s}$  とした。また励起光の反射光をフォトダイオードで検出し、リファレンス信号として使用した。

発光減衰時間応答の測定では励起源として Q スイッチ Nd:YAG Laser (Continuum sure-lite) の三倍高調波 (355 nm) によって励起された光パラメトリック発振器レーザー (OPO-YAG レーザー) を用いた。励起波長は 510 nm で、レーザーのパルス幅は 5 ns で、繰り返し時間は 20 Hz とした。検出器、分光器等は発光立ち上がり時間応答の測定と同様である。また、検出波長及び時間分解能も同様に 1535 nm、 $10.24\mu\text{s}$  とした。

## 6.3 実験結果及び考察

### 6.3.1 フォトルミネッセンススペクトル

図 6.1 に Al を含むまたは含まない試料の PL スペクトルを示す。EPMA の結果より Al をドーピングした試料の Al 濃度は約 6 at.% で、Er 濃度は 0.2 at.% であった。Al をドーピングしていない試料から観測されたスペクトルは、典型的な Si 微粒子の埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 膜中

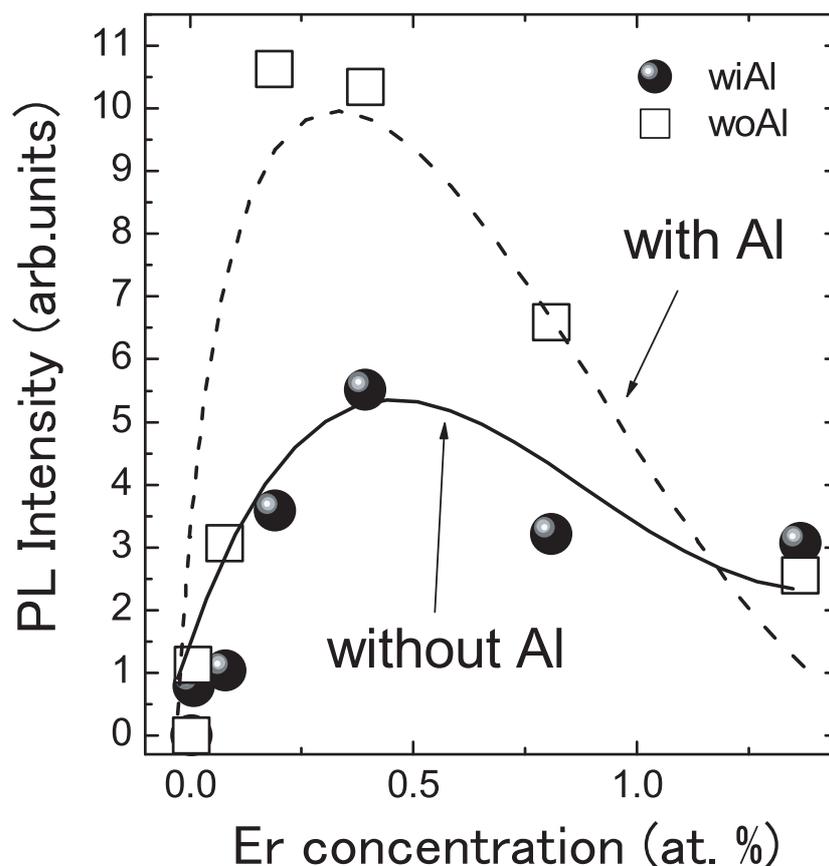


図 6.2: Al をドーピングした試料とドーピングしていない試料における PL ピーク強度の Er 濃度依存性。

の Er の PL スペクトルの形状である。一方 Al をドーピングした試料では、PL スペクトルはブロードになり第 2 ピークの形状も変化した。Er の PL スペクトルの形状は Er の周りの結晶場によって決定される。そのため Al ドーピングによる PL のブロードニングは Al が Er に配位したことを示している。

図 6.2 に Al 濃度 0 および 6 at.% の試料の PL ピーク強度を Er 濃度の関数でプロットした。Al のドーピングされていない試料では Er 濃度 0.2 at.% のときに PL 強度が最も強くなるが、Al 濃度 7 at.% の試料では Er 濃度 0.4 at.% のときに最も強い PL 強度が観測された。つまり、Al をドーピングすることによって最も強い PL 強度になる Er 濃度が高くなっている。この結果は、Al のドーピングによって Er の濃度消光が改善されたことを示している。しかし、Al をドーピングすることによって Er の PL 強度が全体的に減少した。実際 Er 濃度が 1.3 at.% 以下の濃度の低い領域では、Al がドーピングされていない試料の PL 強度はドーピングされた試料より強い。

### 6.3.2 発光時間応答の解析

Al ドーピングによる PL 強度の減少の原因を調べるため、発光立ち上がりおよび減衰曲線を測定した。そのデータの解析し、Al ドーピング前後の Er の発光寿命、有効励起断面積および光学活性な Er の数の比を求めた。Er を 2 準位系と仮定した場合、励起された Er のレート方程式は、

$$\frac{dN^*}{dt} = \sigma\phi(N - N^*) - \frac{N^*}{\tau}, \quad (6.1)$$

となる。ここで、 $N$  は光学活性な Er の数、 $N^*$  は励起状態にある Er の数、 $\sigma$  は Er の有効励起断面積、 $\phi$  は励起光の photon flux、 $\tau$  は Er の発光寿命である。試料に含まれるすべての Er が励起されていない状態で、時間  $t = 0$  の時に励起光が照射されると、式 (6.1) より Er の発光強度  $I(t)$  は、

$$I(t) = I_0 \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\sigma\phi + \frac{1}{\tau}\right)t\right] \right\}, \quad (6.2)$$

となる。ここで、 $I_0$  は試料が連続波 (CW) によって励起され続けている、定常状態における Er の発光強度である。よって、Er の発光立ち上がり時間  $\tau_{rise}$  は、

$$\frac{1}{\tau_{rise}} = \sigma\phi + \frac{1}{\tau}, \quad (6.3)$$

の関係を満たす。

図 6.3 は Er の発光立ち上がり時間応答の測定から見積もった  $\tau_{rise}$  と励起光の photon flux の関係を示している。図中の直線は Al をドーピングされた試料及びドーピングされていないそれぞれ試料でリニアフィッティングである。式 (6.3) より、この直線の傾きから励起断面積  $\sigma$ 、Y 切片より発光寿命  $\tau$  を見積もることができる。この方法で見積もった発光寿命と発光減衰時間応答の測定より見積もった発光寿命は非常に近い値となった。このことは、フィッティングによって求められた値の信頼性が高いことを示している。

一方、定常状態で式 (6.3) をの解を求めると、

$$N^* = \frac{\sigma\phi\tau}{\sigma\phi\tau + 1} N, \quad (6.4)$$

となる。

励起光の強度が非常に弱い場合、つまり  $\sigma\phi\tau \ll 1$  を満たす場合式 (6.4) は、

$$N^* = \sigma\phi\tau N, \quad (6.5)$$

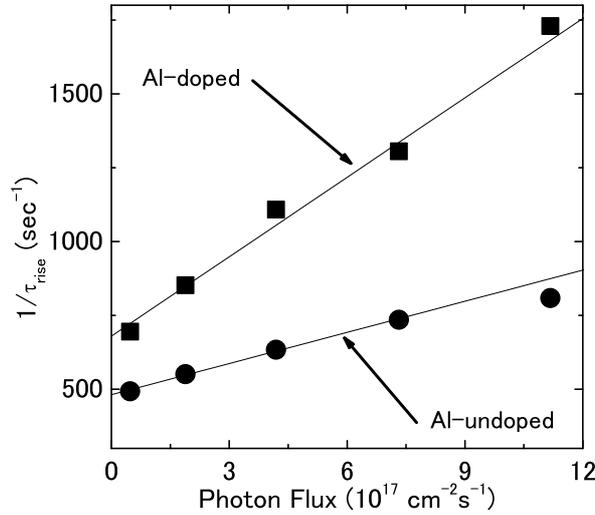


図 6.3: 発光立ち上がり時間と photon flux の関係。Y 切片から発光寿命が、傾きから励起断面積を見積もることが出来る。

と近似できる。それゆえ、Al をドーピングした試料とドーピングしていない試料の PL 強度の比は次式を満たす。

$$\frac{I_{\text{withAl}}}{I_{\text{withoutAl}}} = \frac{\sigma_{\text{withAl}} N_{\text{withAl}} (\tau_{\text{withAl}} / \tau_{\text{radiative\_withAl}})}{\sigma_{\text{withoutAl}} N_{\text{withoutAl}} (\tau_{\text{withoutAl}} / \tau_{\text{radiative\_withoutAl}})} \quad (6.6)$$

ここで、 $\tau_{\text{radiative}}$  は Er の自然自然放出時間で、それぞれの添え字 *withAl*、*withoutAl* は Al をドーピングした試料及びドーピングしていない試料に対応する。ここで Al をドーピングしても Er の自然放出時間の変化は無い、つまり  $\tau_{\text{radiative\_withAl}} = \tau_{\text{radiative\_withoutAl}}$  と仮定すると式 (6.6) は、

$$\frac{I_{\text{withAl}}}{I_{\text{withoutAl}}} = \frac{\sigma_{\text{withAl}} N_{\text{withAl}} \tau_{\text{withAl}}}{\sigma_{\text{withoutAl}} N_{\text{withoutAl}} \tau_{\text{withoutAl}}} \quad (6.7)$$

となる。この式 (6.7) は、Al ドーピング前後での PL 強度は励起断面積  $\sigma$ 、光学活性な Er の数  $N$ 、及び Er の発光寿命  $\tau$  によって決定されることを示している。この中で Er の励起断面積及び発光寿命は、図 6.3 より求めることができる。また、発光強度の比は図 6.2 の PL 強度より求めることができる。よって、以上のパラメーターを式 (6.7) に代入することによって、Al ドーピング前後での光学活性な Er の数の比を求めることが可能である。図 6.4 に Al ドーピング前後での Er の励起断面積比  $\sigma_{\text{withAl}} / \sigma_{\text{withoutAl}}$  (a)、Er の発光寿命の比  $\tau_{\text{withAl}} / \tau_{\text{withoutAl}}$  (b)、及び光学活性な Er の数の比  $N_{\text{withAl}} / N_{\text{withoutAl}}$  の Er 濃度依存

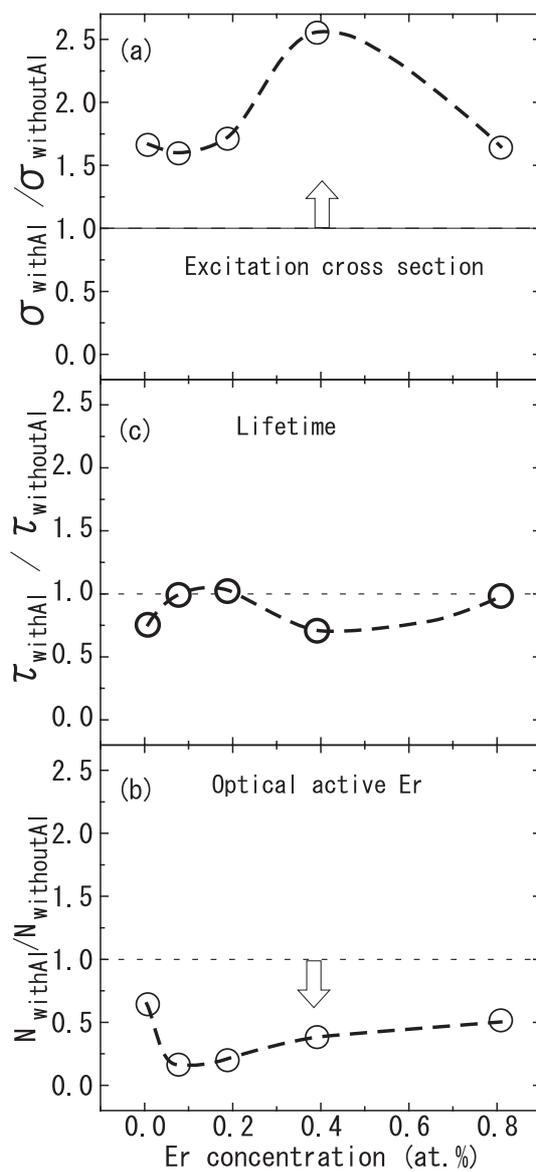


図 6.4: Al をドーピングする前後での有効励起断面積、発光寿命、光学活性な Er の数の比と Er 濃度の関係。

性を示す。Er の励起断面積比はそれぞれの試料の Er 濃度に対して 1 より大きく平均 2 である。このことは、Al ドーピングによって Er の励起断面積が 2 倍程度増加したことを示している。また、Er の発光寿命は Er 濃度に関係なく約 1 であり、Al ドーピングの影響をほとんど受けていない。これらの結果は、Al ドーピングによる Er の励起断面積及び発光寿命の変化は PL 強度の減少の原因ではないことを示している。一方光学活性な Er の数の比はすべて 0.7 以下であった。この結果は PL 強度の減少の原因が、Al ドーピングによる光学活性な Er の数の減少に起因することを示している。

SiO<sub>2</sub> に Al をドーピングする効果の 1 つとして粘性係数の低下がある [14]。本研究で用いた試料は、熱アニール処理によって SiO<sub>2</sub> 膜中の過剰 Si が凝集し Si 微粒子へと成長する。このときホストマトリックスである SiO<sub>2</sub> の粘性が低下すると Si が凝集しやすくなり、Si 微粒子の平均粒径が増加する。粒径の増加は Si 微粒子の表面積を増加させ、結果表面に非発光欠陥が形成しやすくなる。また、過剰 Si 濃度が同じであるため、粒径の増加によって Si 微粒子の個数が減少する。このように、光増感剤として機能する Si ナノ結晶の減少が光学活性な Er の数の減少に寄与していると考えられる。また、SiO<sub>2</sub> の粘性が低下したことによってアニール処理中の Er 及び Si の拡散距離が増加する。このことは Er と Si が遭遇する確立が増加し、光学不活性な erbium silicide が形成される可能性が高くなることを示している [15, 16]。よって erbium silicide の形成が光学活性な Er の数の減少の 1 つの原因であると考えられる。

## 6.4 まとめ

Er と Si 微粒子の埋め込まれた SiO<sub>2</sub> 膜において、Er の濃度消光を抑制するために Al をドーピングし、その効果を調べた。Al ドーピングによって PL 強度の最大となる試料の Er 濃度が増加し、濃度消光の抑制に成功した。しかし PL 強度は Al のドーピングによって減少した。PL 強度の減少の原因を調べるために、Er の発光立ち上がりおよび減衰時間応答を測定し、Al ドーピング前後での Er の発光寿命、有効励起断面積および光学活性な Er の数の比を見積もった。その結果、Al のドーピングによって励起断面積は増加したが、光学活性な Er の数が減少したことが明らかになった。よって PL 強度の減少は Al ドーピングによって光学不活性な erbium silicide が形成したためと考えられる。



## 参考文献

- [1] A. M. Glass: *Phys. Today* **46** (1993) 34.
- [2] A. Polman and F. C. J. M. V. Veggel: *J. Opt. Soc. Am. B* **21** (2004) 871.
- [3] M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3108.
- [4] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi and K. Yamamoto: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 4525.
- [5] F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona and A. Irrera: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 264.
- [6] F. Iacona, G. Franzo, E. C. Moreira and F. Priolo: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 8354.
- [7] P. G. Kik and A. Polman: *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 1992.
- [8] R. S. Quimby, W. J. Miniscalco and B. Thompson: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 4472.
- [9] F. Enrichi and E. Borsella: *Mater. Sci. Eng. B* **105** (2003) 20.
- [10] J. Lagsgaard: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 174114.
- [11] F. Enrichi, G. Mattei, C. Sada, E. Trave, D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, M. Prassas, M. Falconieri and E. Borsella: *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 3925.
- [12] F. Enrichi, G. Mattei, C. Sada, E. Trave, D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, M. Prassas, M. Falconieri and E. Borsella: *Opt. Mater.* **27** (2005) 904.
- [13] P. Pellegrino, B. Garrido, Y. Lebour, J. A. Moreno, C. Garcia, J. R. Morante, P. Bettotti, L. Pavasi and M. Prassas: *Opt. Mater.* **27** (2005) 910.
- [14] N. P. Bansal, and R. H. Doremus, *Handbook of Glass Properties* (Academic, Orlando, 1986)
- [15] D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate and P. H. Citrin: *Appl. Phys. Lett.* **61**(1992) 2181.

[16] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzo and F. Priolo: J. Appl. Phys. **78** (1995) 3867.

## 第7章 本研究のまとめ

本研究では、Si ナノ構造材料の発光特性について調べた。特に Si ナノ結晶の発光強度をデバイスへの応用に必要な値に近づけるため、さまざまなアプローチで発光効率の改善を目指した。以下に本研究で得られた成果をまとめる。

第2章では、パルスレーザーアブレーション法によって堆積した Si 微粒子の自然酸化過程と発光特性の関係を調べた。水素雰囲気中で Si をアブレーションすることによって、表面が水素終端された Si 微粒子の作製に成功した。SEM、TEM 測定の結果より、作製された Si 微粒子の平均粒径は、雰囲気水素ガス圧力に関係なく約 4.7 nm であることが分かった。しかし、試料のポロシティは水素圧力の増加に伴い高くなることが明らかになった。赤外吸収測定の結果、Si 微粒子の自然酸化は、表面 Si-H ボンドのバックボンドから進行し、ポロシティの高い（堆積時の水素圧力が高い）試料のほうが速く進行することを明らかにした。そして、微粒子の自然酸化には第一段階の進行の早い酸化と、第二段階の進行の遅い酸化があることを明らかにした。酸化の進行によって観測された PL ピークのシフトは、堆積時の水素圧力に関係なく、Si-O ボンド密度に依存し 750-800、650-700、400-500 nm へと不連続にブルーシフトした。この結果は自然酸化の進行過程で新たな発光中心が形成されることも、ブルーシフトの原因として考慮しなければならないことを示している。

第3章では、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  薄膜中に Si ナノ結晶を作製し、その発光特性と窒素濃度の関係を調べた。窒素濃度が 0.6 at.% 以下の試料では、窒素濃度の増加に伴い、PL 強度が増加した。発光寿命の増加と PL ピークの低エネルギーシフトも同時に観測されたことより、PL 強度の増加の原因は Si ナノ結晶表面に存在する非発光欠陥が終端され、サイズの大きいナノ結晶の量子効率が優先的に改善したことによるものであることが分かった。窒素濃度が 0.6 ~ 1.0 at.% の領域では、窒素ドーピングによる新たな非発光中心の形成と、Si ナノ結晶表面の非発光欠陥の終端の 2 つプロセスの競合により、Si ナノ結晶の PL 強度や PL ピークエネルギーが決定されることが明らかになった。1.0 at.% 以上の濃度領域では格子不整合によって  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  マトリック中に形成されたと考えられる非発光欠陥によって、PL 強度が減少することが分かった。本章では特に、Si ナノ結晶の埋め込まれている  $\text{SiO}_2$  薄膜への 0.6 at.% 程度の窒素ドーピングが、Si ナノ結晶の量子効率の改善に有効であることを

明らかにした。

第4章では、InをドーピングしたSiO<sub>2</sub>薄膜に埋め込まれたSiナノ結晶の発光特性を調べた。試料の過剰Si濃度が3.4 at.%以上でIn濃度が0.46 at.%以下ではInのドーピングにより発光に寄与するSiナノ結晶の数が増加し、その結果、試料の発光強度が増加することが分かった。過剰Si濃度が1.4 at.%以下、またはIn濃度が0.46 at.%以上ではInのドーピングにより非発光中心が形成され、発光強度が減少することが分かった。また、InがドーピングされたSiO<sub>2</sub>薄膜に埋め込まれたSiナノ結晶ではInはSiナノ結晶内にアクセプターレベルを形成せず、ガラスマトリックスの成分になっていることが明らかになった。過剰Si濃度の高い試料では0.46 at.%程度のInドーピングによって、発光に寄与するSiナノ結晶の数が増えることを明らかにした。

第5章では、Erと過剰SiをドーピングしたSiO<sub>2</sub>薄膜で、Er濃度を広範囲で変化させ、Erの発光特性の系統的な変化を調べた。本研究の結果より、SiO<sub>2</sub>マトリックス中にSiナノ結晶とErが独立して存在し、ErがSiナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される試料のEr濃度は、3 at.%未満の低い濃度のみであることが明らかになった。この濃度範囲では濃度消光の始まるEr濃度がアニール温度に依存することが分かった。この結果は、高温アニールによってErのPL強度が顕著に低下する主な原因のひとつが、Erの凝集による濃度消光によるものであることが明らかになった。また、Er濃度3 at.%以上では、ErがSiナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される系が崩壊し、直接励起によってErが励起される、ErSiO混合膜が形成されることが分かった。Er濃度が4.0 at.%以上では、現在まで報告例がないものも含め、2種類の結晶性を持ったErSiO化合物が作製されていることを明らかにした。本研究の結果は、Erと過剰SiをドーピングしたSiO<sub>2</sub>薄膜の発光効率の改善にはErの濃度消光の抑制が必要であることを示している。

第6章では、ErとSi微粒子の埋め込まれたSiO<sub>2</sub>膜において、Erの濃度消光を抑制するためにAlをドーピングしてその効果を調べた。AlドーピングによってPL強度の最大となる試料のEr濃度が増加し、濃度消光の抑制に成功した。しかしAlのドーピングによって低Er濃度領域におけるPL強度が減少した。PL強度の減少の原因を調べるために、Erの発光立ち上がりおよび減衰時間応答を測定し、Alドーピング前後でのErの発光寿命、有効励起断面積および光学活性なErの数の比を見積もった。その結果、Alのドーピングによって励起断面積は増加したが、光学活性なErの数が減少したことが明らかになった。このことはPL強度の減少はAlドーピングによるSiO<sub>2</sub>マトリックスの粘性の低下によって光学不活性な erbium silicide が形成したためと考えられる。

本研究ではSiナノ結晶の表面終端構造の制御によって、発光効率の低い原因のひとつである量子効率の改善を実現し、発光デバイスへの応用に向けて一歩前進したと考えられ

る。しかし、Si ナノ結晶の輻射的遷移割合の改善は観測されず、相変わらず間接遷移型半導体の性質を残したままであった。今後、Si ナノ結晶のデバイスへの応用を考えた場合、ナノ結晶の並進対称性を乱す表面終端原子の発見が必要である。



## 謝辞

本研究の推進、ならびに、指導教官として数多くのご助言を下された、神戸大学大学院自然科学研究科、情報・電子科学専攻（工学部電気電子工学科）林真至教授に感謝いたします。

本研究をまとめるにあたり、数多くの貴重な御助言をいただいた、神戸大学大学院自然科学研究科、情報・電子科学専攻（工学部電気電子工学科）小川真人教授、ならびに、神戸大学大学院自然科学研究科、機械・システム科学専攻（工学部機械工学科）保田英洋教授に深く感謝いたします。

実験のアドバイス、データの解釈、論文作製の技法など、本研究を進めるに当たり直接指導して下された、神戸大学工学部電気電子工学科、藤井稔助教授に感謝します。研究活動において数多くのご助言を下された神戸大学自然科学研究科、森脇和幸助教授お礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、数多くの貴重なご助言をいただいた、甲南大学理工学部物理学学科、杉村陽教授に深く感謝いたします。データ解釈や論文作製に多大なご助言をいただいた甲南大学理工学部物理学学科、梅津郁朗助教授に深く感謝いたします。

実験のアドバイス、データの解釈など、多くのご助言を下された甲南大学ハイテクリサーチセンター博士研究員、稲田貢博士（現在 関西大学工学部講師）、牧野俊晴博士（現在 産業技術総合研究所 研究員）にお礼申し上げます。

本研究活動において数多くのご助言をいただいた、NTT フォトニクス研究所 渡辺啓博士、松下電器株式会社 歳清公明博士、福島正憲博士にお礼申し上げます。当研究室に在籍し同じ博士後期過程の学生として共に切磋琢磨し、また研究活動に関して多くのご助言をいただいた田畑博氏、中村俊博氏に深く感謝します。

本研究を進めるに当たり、共同研究者としてサポートして下された今北健二氏、武田英治氏に感謝いたします。神戸大学工学部及び自然科学研究科の林研究室に属し、共に研究し携わっていただいたすべての卒業生、在学生に感謝をいたします。共に研究活動を行った、甲南大学半導体物性研究室の卒業生の方々に感謝します。



# 研究業績目録

(\*は博士論文に使用)

## 投稿論文

- [1] Ikurou Umezu, Takashi Yoshida, Kimihisa Matsumoto, Akira Sugimura and Mitsuru Inada,  
“ Nanoscale anodization of an amorphous silicon surface with an atomic force microscope, ”  
Appl. Phys. Lett. 81, pp.1492 ~ 1493 (2002).
- [2] \* Kimihisa Matsumoto, Ikurou Umezu, Mitsuru Inada, Toshiharu Makino and Akira Sugimura,  
“ Correlation between natural oxidation process and PL properties of hydrogenated Si nanoparticles prepared by laser ablation, ”  
Jpn. J. Appl. Phys. 44, pp.8742 ~ 8746 (2005).
- [3] \* Kimihisa Matsumoto, Kenji Imakita, Minoru Fujii and Shinji Hayashi,  
“ Photoluminescence from Si Nanocrystals Embedded in  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  Thin Films, ”  
Jpn. J. Appl. Phys. 44, pp.1547 ~ 1549 (2005).
- [4] Kimihisa Matsumoto, Minoru Fujii and Shinji Hayashi,  
“ Photoluminescence from Si Nanocrystals Embedded in In Doped  $\text{SiO}_2$ , ”  
Jpn. J. Appl. Phys. 45, pp.4502 ~ 4504 (2006).
- [5] \* Kimihisa Matsumoto, Minoru Fujii and Shinji Hayashi,  
“ Photoluminescence from Si Nanocrystals Embedded in  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , ”  
Jpn. J. Appl. Phys. (in press).

## 国際会議論文（プロシーディング）

- [1] Ikurou Umezu, Takashi Yoshida, Kimihisa Matsumoto, Mitsuru Inada and Akira Sugimura,  
“ Nano-oxidation of an amorphous silicon surface with an atomic force microscope, ”  
J. Non-Cryst. Solids 299-302, Part 2, pp. 1090 ~ 1094 (2002).
- [2] Ikurou Umezu, Kimihisa Matsumoto, Mitsuru Inada, Toshiharu Makino and Akira Sugimura,  
“Correlation between surface oxide and photoluminescence properties of Si nanoparticles prepared by pulsed laser ablation, ”  
Appl. Phys. A 79, pp.1545 ~ 1547 (2004).
- [3] \* Kimihisa Matsumoto, Kenji Imakita, Minoru Fujii and Shinji Hayashi,  
“ Optical properties of Er and Si-nanocrystals co-doped SiO<sub>2</sub> films at a high Er concentration regime, ”  
Int. J. Mod. Phys. B 19, pp.2598 ~ 2603 (2005).
- [4] Ikurou Umezu, Motohiko Koyama, Takayuki Hasegawa, Kimihisa Matsumoto, Mitsuru Inada, and Akira Sugimura ,  
“ Correlation between PL emission band and growth of oxide layer on surface of silicon nanocrystallites, ”  
AIP Conf. Proc. 772, pp.855 ~ 856 (2005).
- [5] \* Kimihisa Matsumoto, Eiji Takeda, Minoru Fujii and Shinji Hayashi,  
“ Luminescence properties of Er and Si nanoparticles co-doped aluminum silicate thin films, ”  
Transactions of the Materials Research Society of Japan (submitted).

## 紀要

- [1] 松本 公久、中川 洋之、稲田 貢、梅津 郁朗、杉村 陽  
“ H<sub>2</sub> ガス雰囲気中でレーザーアブレーション法により堆積したシリコンナノ結晶, ”  
Mem. Konan Univ., Sci. Ser., 49, 17 (2002).

## 国際学会発表

- [1] Kimihisa Matsumoto, Ikurou Umezu, Mitsuru Inada, Toshiharu Makino, and Akira Sugimura,  
 “ Correlation between surface oxide and photoluminescence properties of Si nanoparticles prepared by pulsed laser ablation, ”  
 The 7th International Conference on Laser Ablation, Hersonissos, Crete, Greece  
 October 5-10 (2003).
- [2] Kimihisa Matsumoto, Kenji Imakita, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi,  
 “ Optical properties of Er and Si-nanocrystals co-doped SiO<sub>2</sub> films at a high Er concentration regime, ”  
 12th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters Nanjing, China, September 6-10 (2004).
- [3] Kimihisa Matsumoto, Kenji Imakita, Eiji Takeda, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi,  
 “ Effects of Al doping on luminescence properties of SiO<sub>2</sub> thin films containing Er and Si nanoparticles, ”  
 The 23rd International Conference on Defects in Semiconductors Awaji Island, Hyogo, Japan, July 24 - 29 (2005).
- [4] Kimihisa Matsumoto, Kenji Imakita, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi,  
 “ Optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films, ”  
 The 23rd International Conference on Defects in Semiconductors Awaji Island, Hyogo, Japan, July 24 - 29 (2005).
- [5] Kimihisa Matsumoto, Kenji Imakita, Eiji Takeda, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi,  
 “ Effects of Al doping on luminescence properties of Er doped in Si nanoparticles /SiO<sub>2</sub> thin films, ”  
 The 17rd Materials Research Society of Japan Tokyo, Japan, December 8 - 10 (2006).

## 国内学会発表

- [1] 松本 公久、 中川 洋之、 稲田 貢、 梅津郁朗、 杉村陽

- “ レーザーアブレーション法により  $H_2$  ガス雰囲気中で堆積したシリコンナノ構造 ”  
第 49 回応用物理学関係連合講演会 東海大学 (2002).
- [2] 松本 公久、 木村 巧、 中川 洋之、 稲田 貢、 梅津郁朗、 杉村陽  
“ シリコン微粒子の発光特性に対する大気の影響 ” 第 63 回応用物理学会学術講演  
会 新潟大学 (2002).
- [3] 松本 公久、 中川 洋之、 稲田 貢、 梅津郁朗、 杉村陽  
“ 水素化シリコン微粒子の発光強度と酸化の相関 ” 第 50 回応用物理学関係連合講  
演会 神奈川大学 (2003).
- [4] 松本 公久、 水野 久義、 藤井 稔、 林 真至  
“ 同時スパッタ法によって作製し  $ErSiO$  化合物の発光特性 ”  
第 51 回応用物理学関係連合講演会 東京工科大学 (2004).
- [5] 松本 公久、 水野 久義、 藤井 稔、 林 真至  
“ 同時スパッタ法によって作製し  $Er/Si/SiO_2$  混合膜の発光特性 ”  
第 2 回ナノ学会 一ツ橋記念講堂、学士会館 (東京) (2004).
- [6] 松本 公久、 今北 健二、 藤井 稔、 林 真至  
“  $Er$  と  $Si$  ナノ結晶を同時ドーピングした  $SiO_2$  薄膜の高  $Er$  濃度領域における発光特性 ”  
第 15 回光物性研究会 京都大学 (2004).
- [7] 松本 公久、 今北 健二、 辻 路也、 藤井 稔、 林 真至  
“ 窒素をドーピングしたナノ結晶  $Si/SiO_2$  薄膜の発光特性 ”  
第 52 回応用物理学関係連合講演会 埼玉大学 (2005).
- [8] 松本 公久、 今北 健二、 辻 路也、 藤井 稔、 林 真至  
“  $SiO_xN_y$  薄膜中の  $Si$  ナノ結晶の発光特性 ”  
第 1 回シリコン・フォトンクス研究会 電気通信大学 (2005).