

アモルファスSi中のErの発光に対するダングリングボンドの役割

著者	久米田 稔
著者別表示	Kumeda Minoru
雑誌名	平成18(2006)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	2004-2006
ページ	53p.
発行年	2007-05
URL	http://doi.org/10.24517/00057178



研究成果報告書

アモルファス Si 中の Er の発光に対する ダングリングボンドの役割

16560005

平成 16 年度～平成 18 年度科学研究費補助金

(基盤研究 (C)) 研究成果報告書

平成 19 年 5 月

研究代表者 久米田稔

金沢大学大学院自然科学研究科教授

<はしがき>

水素化アモルファス Si に添加された Er の発光機構をミクロな立場から調べた。まず、Er のフォトルミネッセンスの低温におけるスペクトルをガウス型の成分波形に分離してシュタルク準位を同定した。このようなシュタルク準位をもたらすような Er の環境として、不純物として入り込んだ酸素が Er の周りに 4 配位で存在するというモデルが実験に合うことを示した。次に、発光機構に対するダングリングボンドの役割について検討するために、アモルファス Si と Er 添加 Al₂O₃ との積層構造を堆積して Er の発光への影響を調べた。Er 添加 Al₂O₃ だけでは観測されない Er のフォトルミネッセンスがアモルファス Si との積層構造では観測され、Si ダングリングボンドを介した励起機構の存在を示唆している。

研究組織

研究代表者： 久米田稔 (金沢大学大学院自然科学研究科教授)
研究分担者： 森本章治 (金沢大学大学院自然科学研究科教授)

交付決定額 (配分額)

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 16 年度	1,200,000	0	1,200,000
平成 17 年度	1,300,000	0	1,300,000
平成 18 年度	500,000	0	500,000
総計	3,000,000	0	3,000,000

研究発表

(1) 学会誌等

M. Kumeda, M. Takahashi, A. Morimoto, T. Shimizu, "Stark Splitting in Photoluminescence of Er in a-Si:H", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 862, 2005.

Minoru Kumeda, Yoshitaka Sekizawa, Akiharu Morimoto, Tatsuo Shimizu, "Environment of Er Doped in a-Si:H and Its Relation with Photoluminescence Spectra", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 910, 2006.

(2) 口頭発表

関沢義孝、久米田稔、森本章治、「水素化アモルファス Si の環境と発光スペクトル」第 53 回春季応用物理学関係連合講演会 (武蔵工大)、2006/03/24

目次

1 序論

1.1 研究背景

1.1.1 はじめに

1.1.2 Er^{3+} 発光機構

1.1.3 母体中での Er^{3+} の入り方

1.2 研究目的

1.2.1 a-Si:H 中の Er の環境と発光スペクトル

1.2.2 Er 発光と Si ダングリングボンドの役割

2 実験方法

2.1 試料の作製

2.1.1 使用基板

2.1.2 rf マグネトロンスパッタ法

2.2 試料の評価

2.2.1 膜厚

2.2.2 EPMA 測定

2.2.3 赤外吸収

2.2.4 ESR

2.2.5 フォトルミネッセンス

3 Er の環境と PL スペクトル

3.1 はじめに

3.2 試料作製

3.3 試料の基礎物性

3.4 PL 測定結果と PL ピーク位置から同定した Stark 準位

3.5 等価演算子法による Stark 準位の計算

3.5.1 正 8 面体結晶場モデル

3.5.2 対称性を崩したモデル

3.6 計算結果と実験結果の比較

3.7 ${}^4\text{I}_{13/2}$ の Stark 準位からの影響

3.7.1 ${}^4\text{I}_{13/2}$ の Stark 準位

3.7.2 上下の酸素を動かした時

3.7.3 ${}^4\text{I}_{13/2}$ の Stark 準位の変動を考慮した PL の線幅

3.8 アニールによる変化

4 Er の発光機構に対する Si ダングリングボンドの役割

4.1 はじめに

4.2 a-Si:H/Er-doped LN

4.2.1 試料作製

4.2.2 a-Si:H の基礎物性

4.2.3 a-Si:H/Er-doped LN 薄膜の発光スペクトルの評価

4.3 a-Si:H/Er-doped Al-O

4.3.1 高い堆積圧力で作製した Er 添加 Al-O

4.3.2 低い堆積圧力で作製した Er 添加 Al-O

4.3.3 a-Si:H の堆積

4.4 a-Si:H/Er-doped Al-O 積層膜

4.5 アニール後の a-Si:H/Er-doped Al-O 積層膜

5. まとめ

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 はじめに

大容量光通信の恩恵が各家庭にまで達しようとする中で、発光遷移の波長が SiO₂ ガラスファイバーの最低損失域にあるエルビウム(Er)が、光回路技術から期待されている。

すでに長距離光伝送路中での光強度減少を回復させるための Er 添加ファイバー増幅器が実用化され、広く用いられているが¹⁾、今後の発展のためには、光情報処理を行う光集積回路における室温での Er³⁺発光薄膜材料が必要となる。このような見地から、結晶 Si や III-V 化合物半導体中での Er³⁺発光が研究されてきた。しかし、結晶 Si においては、Er が少ししか固溶しないことに加えて、室温において低温に比べて Er 発光強度が急減するという問題点がある。それに比べて、Er を添加する母体材料として水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)を用いると、

- ・構造柔軟性が大きいアモルファス構造では Er がより多く固溶し得ること、
- ・本来は禁止遷移なので、対称性を破るアモルファス構造が有利であること、
- ・母体材料の a-Si:H の作製・評価にシリコンテクノロジーを利用できること、
- ・直接励起に比べ母体材料を介した間接励起のため効率がよいこと、

など、有利な点が多い。

効率のよい発光を実現するためには、発光機構を知ることが先決であるが、詳しい発光機構は解明されていない。これまでに、提唱されている発光機構としては、次節に説明するように、光励起キャリアが Si のダングリングボンド状態に落ちる際にそのエネルギーを共鳴的に近くの Er に伝達してこれを励起するというものである。この理論は、これまで悪者でしかなかったダングリングボンドが本質的に有用な働きをするという点で大変興味深いものであるが、まだ広く認められたとは言い難い。

1.1.2 Er³⁺発光機構

希土類元素の 4f 殻の電子は 5s5p 殻の内側にあり、化学結合の影響を比較的受けにくいので、種々の材料に添加された状態で、その希土類元素固有のエネルギー準位が保持され、これらのエネルギー準位間での遷移が発光として観測され、発光材料として広く応用されている。原子番号 68 の Er 原子の電子配置は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(4f)^{12}(5s)^2(5p)^6(6s)^2$ であり、Er³⁺の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(4f)^{11}(5s)^2(5p)^6$ となっている。(4f)¹¹の基底状態はフントの規則により、全スピン角運動量 S が最大の条件の下で全軌道角運動量 L を最大にする条件より、 $S = 3/2$ 、 $L = 6$ となり、全角運動量は $J = L + S = 15/2$ となるので、分光記号 $^4I_{15/2}$ で表される。そして、第 1 励起状態は $^4I_{13/2}$ となる。両者のエネルギー差が 0.81eV、波

長にして $1.5\ \mu\text{m}$ となる。

しかし、 ${}^4I_{15/2}$ と ${}^4I_{13/2}$ の間の光学遷移は f-f 間の遷移なので電気双極子遷移は禁制となっている。そのために、 Er^{3+} イオンの周りの原子配置が反転対称を有しない時にのみ、偶奇性が f と異なる d 軌道が f 軌道に混じることによって、発光が可能となる。そのために発光効率が低く、低温での発光の寿命が数 $10\ \mu\text{s}$ から $100\ \mu\text{s}$ と長くなっている。

次にフォトルミネッセンス (PL) の励起機構として、直接励起と間接励起が考えられる。バンドギャップが 10eV 近くもある SiO_2 中の Er^{3+} の発光の場合には、 Er^{3+} の励起状態に対応する直接励起が用いられるが、結晶 Si や a-Si:H においては、価電子帯から伝導帯への電子遷移に対応する間接励起が用いられる。このことは例えば a-Si:H の場合には、a-Si:H の光学吸収係数の光子エネルギー依存性が Er^{3+} の $1.5\ \mu\text{m}$ 帯発光のフォトルミネッセンスの励起スペクトルと良い相関があることからわかる⁴⁾。したがって、このようなバンドギャップ光によって励起された Si 伝導帯中の電子のエネルギーがどのようにして Er^{3+} の励起をもたらすかを明らかにする必要がある。Yassievich らは a-Si:H の価電子帯から伝導帯への光励起で生じた電子がダングリングボンド (DB) に捕獲される際の放出エネルギーがオージェ過程によって Er^{3+} の ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ の遷移を引き起こすことが、 Er^{3+} 励起の主過程であると提唱している (Defect-Related Auger Excitation: 略して DRAE)⁵⁾。

しかし、この議論に対する疑問点がいくつか挙げられる。DB と Er が近くにあると仮定されているが、その距離は不明である。Er 濃度は多くなりすぎても PL 強度はかえって減少し、約 $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ 程度で PL 強度が最大になるという実験結果が報告されている⁴⁾。一方、DB 密度は約 $10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 程度である。試料に入った Er の全部が発光にかかわるとすると、DB が 1 個に Er が 1000 個対応することになる。DB と Er が近くにあつてこのような配置は考えにくい。また、実験的には DB の ESR 信号の g 値に Er 添加による変化が観測されていないが、DB の近くに Er があるとすると、その影響が g 値に現れてもよいはずである。さらに、約 $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ 程度の Er が一様分布しているとすると、約 $2.2\ \text{nm}$ の間隔で Er が存在することになるが、DB の波動関数の広がりをおよそ $0.2\ \text{nm}$ とすると⁶⁾、DRAE の理論で仮定されている条件すなわち、(ダングリングボンドの波動関数の広がり) \ll (裾状態の波動関数の広がり) \ll (裾状態の電子とダングリングボンド電子の距離) という条件は、実現されないように思われる。

Kuhne らは Er^{3+} 発光強度が DB の ESR 吸収によって変化するという光検出磁気共鳴 (optically detected magnetic resonance: 略して ODMR) 信号を検出している⁷⁾。このことは DB が Er^{3+} 発光に直接寄与していることの直接的な証拠として注目される。しかしその時の ESR の g 値が通常の a-Si:H 中の DB のものと同じであることから、 Er^{3+} の発光に寄与する DB はその Er のすぐ近くには存在しないことを示している。DRAE モデルでは DB に捕獲されている電子の波動関数と Er^{3+} の f 電子の波動関数の重なりを通じて励起エネルギーが DB から Er^{3+} に伝達されるとしている。しかし、Kuhne らによれば、DB の g 値が変化していないことから、このようなメカニズムには

無理がある。彼らによれば、励起エネルギーの移行は、このような波動関数の重なりを通じて生じているのではなく、電気双極子間相互作用によって生じているのであろうと主張している。このような電気双極子間相互作用によるエネルギー伝達は Forster によって提唱され、古くからルミネッセンスの分野では良く知られているものである。

1.1.3 母体中での Er^{3+} の入り方

結晶 Si に添加された Er に対しては、O を添加することで、Er の周りに O が配位して発光することが知られている。a-Si:H においても微量の O の混入が Er の発光において必要となる。結晶に比べてアモルファス状態のほうが Er^{3+} の周りの反転対称を有しない原子配置を取りやすく f 軌道への d 軌道の混じりが多くなるものと思われる。

Er^{3+} の周りのイオンからの電界による Stark 効果で Er^{3+} の基底状態 $^4I_{15/2}$ および第 1 励起状態 $^4I_{13/2}$ はいくつかのエネルギー準位に分離する。立方対称のポテンシャルによっては、 $^4I_{15/2}$ と $^4I_{13/2}$ は 5 個の準位に分離し、立方対称以外の場合には、それぞれ 8 個と 7 個の準位に分離することが分かっている²⁾。そのために Er^{3+} の発光スペクトルは単一のピークではなく、構造を持ったものになる。このスペクトル形状や幅が波長多重光伝送への応用上重要な意味を持つてくる。なるべくフラットな幅広いスペクトルとなることが望ましい。

Er の入りかたを調べるための有力な方法として、Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) の方法、メスバウアー効果の方法、電子スピン共鳴 (ESR) の方法が考えられる。 Er^{3+} は f^1 電子配置をとっているので、ESR で検出可能なはずである。結晶 Si 中の O が配位した Er^{3+} の ESR は低温において検出されているが²⁰⁾、角度依存性が極めて大きい。a-Si:H 中では検出されていないが、このような大きな角度依存性が検出の妨げになっているのではないと思われる。

EXAFS 法では、シミュレーションと組み合わせることにより、Er のまわりの Si と O が区別できる。EXAFS 法の結果によれば、イオン注入で Er を添加した a-Si:H においては、Er には Si が配位しており、アニールによって平均配位数は 10 から 7 まで変化する。一方、co-sputter で Er を添加した a-Si:H においては、Er には O が配位しており、アニール温度の上昇とともに平均配位数は 3 から 6 まで増加する²¹⁾。さらに、 SiH_4 と Ar の混合ガスに Er 源となる MO ガスを混合して、グロー放電法によって作製した a-Si:H においては、Er には O が配位しており、その平均配位数はアニールによってあまり変わらず 6 に近い²²⁾。このように、作製条件によって Er の入り方は様々である。 Er^{3+} の PL 強度はアニール温度依存性とあわせて考えると、最近接に約 4 個の酸素を持つ Er が PL センターとして有力であると考えられているが、種々の作製法で作製した Er 添加 a-Si:H の PL 強度の絶対的な比較がなされてはならず、検討の余地がある。

人工放射性同位体 ^{169}Er を線源として用いたメスバウアー法によって、MASD 法で作製した試料における Er の入り方が詳しく調べられている²⁴⁾。 ^{169}Er は半減期約 9 日で ^{169}Tm の励起状態に

変わり、これから放出される 8.4 keV の γ 線を Tm の検出器で観測すると、 γ 線の吸収スペクトルは、球対称の singlet 信号と低い対称性の quadrupolar doublet からなることがわかる。前者は ErSi_2 結晶と同じ構造であり、後者は doublet の分離が Er_2O_3 のものに近い。Er の添加量を変えると両者の割合は変化するが、PL 強度の変化と doublet の割合が良い対応を示すことから、PL にきく Er は Er_2O_3 と似た構造であることが示唆される。

発光に寄与する Er の環境に関しては、頂点に 6 個の O が配位した正 8 面体の中心に置いた Er に対して、DV-X α 法を用いた計算があり、Er が 4 個の酸素からなる平面よりも少々持ち上がった配置で安定化していることが示唆されている。

1.2 研究目的

1.2.1 a-Si:H 中の Er の環境と発光スペクトル

Er の発光に寄与する 4f 電子は 5s5p の閉殻で遮蔽されているために、どんな材料に添加されても、発光波長はほぼ一定で 1.5 ミクロンに観測される。しかし、その発光スペクトル形状や幅は母材によって種々変わりうる。これは Er イオンの周囲のイオンのつくる電界による Stark 効果によって依っている。Er のエネルギー準位が Stark 効果でどのように分離し、それが発光スペクトルとつじつまがあうかどうかはこれまであまり調べられていない。結晶において用いられてきた対称性による考察はいくつかなされているが、フィッティングパラメータを調整して観測波形と合わせて、Er が C_{4v} のような対称性の場にあるなどと結論するのがほとんどで、パラメータの値の吟味などミクロな構造との対比はなされていない。

本研究では、EXAFS の実験結果と DV-X α の計算結果に基づき、Er の周りに O を配位した構造モデルから出発して、Er の位置での結晶場を計算し、Er の波動関数にスレータ型の動径軌道を用いて Stark 準位を計算する。さらに、この計算結果と低温における Er の発光スペクトルの実験結果とを比較して、Er の環境と発光スペクトルとの関係について考察する。さらに、計算過程でフィッティングパラメータとして、構造乱れを考慮することにより、発光線幅についても検討する。

1.2.2 Er 発光と Si ダングリングボンドの役割

1.1.2 で述べた発光メカニズムによると、光励起キャリアが Si の DB に落ちる際にそのエネルギーを共鳴的に近くの Er^{3+} に伝達して、 Er^{3+} を第 1 励起状態 $^4I_{13/2}$ に励起する。この理論は、これまで悪者でしかなかった DB が本質的に有用な働きをするという点で大変興味深い。しかし、Er 濃度が 10^{19} cm^{-3} 以上なのに対して DB 密度が $10^{17} \text{ cm}^{-3} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と桁違いに小さいこと、DB の近くに Er があるとすると DB の ESR 信号に影響があるはずなのに、その影響が全く観測されていないことなど、問題点がある。

そこで筆者らは H 量の制御、光劣化、アニールなど種々の方法で DB 密度を変化させた a-Si:H

中での Er^{3+} 発光を観測して、DB 密度と Er^{3+} 発光強度の関係を詳細に調べた²⁵⁾。成膜時の H 濃度の制御、光照射、250℃までのアニール処理のいずれの場合においても、DB 密度の減少により PL 強度が強くなっている。しかし、300℃–350℃でのアニールでは、DB 密度が増加するにも関わらず、PL 強度も増加する。このようにダングリングボンド密度に対して PL 強度は一意的には決まらない。これは、伝導帯に光励起された電子が伝導帯裾に緩和することなくフォノンを放出して非発光で直接 DB を介して再結合する過程による損失過程と、ダングリングボンドを介したオージェ機構による利得過程の競合により、PL 強度が決まり、両者の割合が環境によって異なるためだと思われる。DB 密度が増加しすぎると、励起された電子正孔対がこの非発光の過程によって再結合する割合が、発光再結合の過程よりも増加してしまい、それによって DB 密度の増加に対する PL 強度の減少が起こっていると考えられる。

Konstantinova らは、 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ – $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の DB 密度の範囲で、Er の PL の強度が DB 密度増大にともなって増加するという筆者らの場合と逆の相関を示すことを報告している²⁷⁾。しかし、Er 濃度が異なる試料を比較しており、DB 密度との関係に関しては偶然性も否定できない。

本研究では、

(1) 発光する Er とその励起を仲介しているであろうと思われる Si ダングリングボンドとを空間的に分離した試料において、Er と Si ダングリングボンドとの距離を変化に対する発光特性を調べることにより、Er 発光に対する Si ダングリングボンドの役割を明らかにする。

(2) a-Si:H には、荷電ダングリングボンドが多く存在する可能性が報告されているので、Si ダングリングボンドの中性のもので荷電したものの、いずれがエネルギー伝達機構に有効なのかを明らかにする。

Er の発光機構が明らかになれば、よい発光母体材料の選択や作製法を探索することが可能になるものと期待される。また、a-Si:H の中で、これまでダングリングボンドは光電特性を悪化させる悪者でしかなかったが、ダングリングボンドの役割を見直し利用する分野が開ける可能性がある。

第 1 章の参考文献

- 1) 須藤昭一編：エルビウム添加光ファイバ増幅器（オプトロニクス社、1999） p. 189.
- 2) B. G. Wybourne: Spectroscopic properties of rare earths (John Wiley & Sons, New York, 1965) p. 179.
- 3) D. Desurvire, J. R. Simpson: Opt. Lett., 15 (1990) 547.
- 4) W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M. S. Bresler, O. B. Gusev, A. N. Kuznetsov, V. Kh. Kudoyarova, E. I. Terukov: Phys. Rev. B, 56 (1997) 9545.
- 5) I. Yassievich, M. Bresler, O. Gusev: J. Non-Cryst. Solids, 226 (1998) 192.
- 6) N. Ishii, M. Kumeda, T. Shimizu: Phys. Stat. Sol. (b) 116 (1983) 91.
- 7) H. Kuhne, G. Weiser, E. I. Terukov, A. N. Kuznetsov, V. Kh. Kudoyarova: J. Appl. Phys., 86 (1999) 896.
- 8) H. J. Shin, R. Sema, G. N. van den Hoven, A. Polman, W. G. J. H. M. van Sark, A. M. Vredenberg: Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 997.
- 9) L. R. Tessler, A. C. Iniguez: J. Non-Cryst. Solids, 266-269 (2000) 603.
- 10) T. Oestereich, C. Swiatkowski, I. Broser: Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 446.
- 11) E. I. Terukov, O. I. Konkov, V. Kh. Kudoyarova, K. V. Koughia, G. Weiser, H. Kuhne, J. P. Kleider, C. Longeaud: J. Non-Cryst. Solids, 266-269 (2000) 614.
- 12) M. S. Bresler, O. B. Gusev, V. Kh. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, P. E. Pak, E. I. Terukov, I. N. Yassievich: Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 3599.
- 13) A. Masuda, J. Sakai, H. Akiyama, O. Eryu, K. Nakashima, H. Matsumura: J. Non-Cryst. Solids, 266-269 (2000) 136.
- 14) P. N. Favennec, H. L'haridon, M. Salve, D. Moutonnet, Y. LeGuillow: Electron. Lett., 25 (1989) 719.
- 15) E. I. Terukov, V. Kh. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, W. Fuhs, G. Weiser, H. Kuhne: J. Non-Cryst. Solids, 227-230 (1998) 488.
- 16) A. R. Zanatta, L. A. O. Nunes: J. Non-Cryst. Solids, 227-230 (1998) 389.
- 17) A. R. Zanatta, L. A. O. Nunes: Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 3127.
- 18) A. Janotta, M. Schmidt, R. Janssen, Ch. Buchal, M. Stutzmann: J. Non-Cryst. Solids, 299-302 (2002) 688.
- 19) T. Shimizu, H. Kidoh, A. Morimoto, M. Kumeda: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 586.
- 20) J. D. Carey, J. F. Donegan, R. C. Barklie, F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa: Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 3854.
- 21) L. R. Tessler, C. Piamonteze, M. C. M. Alves, H. Tolentino: J. Non-Cryst. Solids, 266-269 (2000) 598.
- 22) C. Piamonteze, L. R. Tessler, H. Tolentino, M. C. M. Arves, G. Weiser, E. Terukov: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 609 (2000) A1121.

- 23) A. A. Andreev, V. G. Golubev, A. V. Medvedev, A. B. Pevtsov, V. B. Voronkov: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 507 (1998) 297.
- 24) V. F. Masterov, F. S. Nasredinov, P. P. Seregin, V. Kh. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, E. I. Terukov: *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 728.
- 25) M. Kumeda, H. Itoh, N. Shitakata, T. Shimizu: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 664 (2001) A10.4.1.
- 26) B. A. Wilson, A. M. Sergent, J. P. Harbison: *Phys.Rev.B*, 30 (1984) 2282.
- 27) E. A. Konstantinova, B. V. Kamenev, P. K. Kashkarov, V. Yu. Timoshenko, V. Kh. Kudoyarova, E. I. Terukov: *J. Non-Cryst. Solids*, 282 (2001) 321.
- 28) P. G. Kik, A. Polman: *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 1992.
- 29) M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, K. Yamamoto: *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 4525.

第2章 実験方法

2.1 試料の作製

2.1.1 使用基板

アモルファス薄膜においては結晶の場合とは異なり、基板と膜との間における格子定数の整合はあまり問題にはならない。しかし、薄膜の評価方法との適合性のために堆積させる基板の選定は必要である。各測定に用いた基板について表 2-1 に示す。

表 2-1 使用基板

基板	用途
Al	EPMA (電子プローブ X 線微小分析測定) PL (フォトルミネッセンス測定)
中抵抗 Si	FT-IR (フーリエ変換赤外吸収測定) Raman 散乱分光測定
熔融石英 (300 μm)	ESR (電子スピン共鳴測定)
熔融石英 (500 μm)	光学吸収測定 膜厚測定

洗浄をおこなっていない基板は、通常表面にほこりや油脂の類が付着している。ほこりは付着力の低下のみならずピンホールの原因になりやすく、薄膜の性質に影響を及ぼす。油脂の類はきわめて付着力の弱いもので、部分剥離の原因にもなる。従って、基板を十分に洗浄することが必要である。本研究では、表 2-2 に示す手順に従って基板洗浄及び保存を行った。⁽¹⁾

過程 1 では、超音波洗浄を行っているが、これは超音波を液体中に伝搬させることによって液体中に空洞ができたり消えたりする現象を利用している。このときできる空洞内の圧力は瞬間的に高くなる。この効果が、液体中におかれた固体表面に及ぼされると局部的に高速の流れや発熱が生じ、表面が洗浄される。こうして基板を切った際に付着した粉末などを除去する。過程 2 は、基板に付着した油などを除去するために行われる。過程 3 は過程 2 で使用したトルエンをアセトンで置換するために行われる。過程 4 は過程 3 で用いたアセトンをエタノールでさらに置換することが目的である。これらの手順で洗浄後、基板を空気に触れさせないように過程 5 のようにして保存する。

また、FT-IR 測定で使用する Si 基板に対しては特に堆積槽内に導入する前に、フッ酸(HF)を用いてエッチングすることによって自然酸化膜を除去するべきだが、その効果は少ないので、今回は行っていない。洗浄後は洗浄で用いた溶液が基板に付着しているため、これを窒素フローすることによって吹き飛ばして、基板を乾燥させた。乾燥後の基板は、直ちに反応室内に導入する必要がある。

表 2-2 基板洗浄のプロセス

過程	溶液	洗浄時間	製造者
1	アセトン(CH ₃ COCH ₃)	超音波洗浄 20 min	関東化学工業株式会社
2	トルエン(C ₆ H ₅ CH ₃)	超音波洗浄 15 min	関東化学工業株式会社
3	アセトン	超音波洗浄 15 min	関東化学工業株式会社
4	エタノール(C ₂ H ₅ OH)	超音波洗浄 15 min	関東化学工業株式会社
5	エタノール	保存	関東化学工業株式会社

2.1.2 rf マグネトロンスパッタ法

試料作製には、rf(radio-frequency:13.56MHz)マグネトロンスパッタリング法を用いた。作製装置は、日電バリアン FP-21 型スパッタ装置をマグネトロンスパッタリングに改造したものである。

放電ガス中に反応性のガスを混入することによって、プラズマによって電離した反応性のガスの元素と、ターゲットの元素が合金化された試料が得られる。⁽²⁾

2.2 試料の評価

2.2.1 膜厚

膜厚の測定には、(株)ミットヨ製 蝕針式表面粗さ測定機 SV-2000N2 (データ処理プログラム: SURFPAK-TC)を用いた。圧力(0.75 mN)の加えられた細い針(先端角度 60 °、先端半径 2 μm)で試料表面をトレースし、針の上下の動きを差動インダクタンス方式で電気信号に変換して記録することで試料の表面形状を得ることができる。

本研究では、基板上に薄膜が堆積した部分と、基板上に置かれたマスクのために薄膜が堆積し

なかった部分の段差を膜厚とした。

2.2.2 EPMA

EPMA (電子線マイクロアナライザー) 測定には(株)島津製作所製 electron probe micro analyzer (EPMA)-1500 を用いた。測定に際して日新 EM(株)製の SEM 用導電性カーボン両面テープによって試料を試料台に固定・設置を行った。これは試料表面の帯電を防ぐことでより正確な測定を行うためである。試料を堆積させる基板においても同様に、帯電を防ぐために電気伝導性が高いものを選ぶ必要がある。ここでは測定元素(Si、O、Nなど)を含まないAlを基板として用いている。

また、標準試料としてSiの単結晶、O濃度の測定には Al_2O_3 を用いた。

測定時の電子加速電圧は 15 kV、試料電流は 30 nA、ビームサイズは 40 μm とした。電子線の膜中への実効的電子侵入深さは次の式で見積もられる。⁽³⁾

$$R_s = \frac{1}{40} \cdot \frac{AV^{1.7}}{\rho Z} (\mu\text{m})$$

ただし、

R_s : 実効的な深さ

A: 原子量

Z: 原子番号

V: 電子加速電圧

ρ : 密度

である。

2.2.3 赤外吸収

FT-IR 測定には日本分光(株)製の FT/IR-610-S を用いた。この装置はシングルビーム方式で測定している。シングルビームのスペクトルは、光源やその他の光学素子の総合的なエネルギー状態を表しており、空気中の水や二酸化炭素による吸収がそのままスペクトルに現れる。このため、直接試料の透過率を求めることはできない。そこで、試料室に試料を入れない状態と入れた状態でそれぞれ測定し(バックグラウンド測定とサンプル測定)、その比をとることでその影響を打ち消して試料の透過率スペクトルを求めている。

試料を堆積させる基板には、自由電子によって IR 光が吸収されて、結果的に所望の透過信号が検出不能となる事象を避けるために高抵抗率($1.0 \sim 5.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$)の Si(111)を用いた。測定範囲は $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲である。測定した IR スペクトルには干渉の信号がのっている。そこでコンピュータにより干渉の信号を取り除いて、求めたい信号のみを得ている。

2.2.4 ESR

ESR(電子スピン共鳴)測定は日本電子(株)製のJES-RE1X型ESR systemを用いて行った。測定に用いた試料はすべて熔融石英(厚さ 300 μ m)基板上に形成した。この理由は、室温でESR測定可能なように高抵抗なこと、光の透過を考え光学ギャップが大きいこと、および高温アニールにも耐えられるように融点の高いことによる。測定は ~ 3 mm \times 10 mmの大きさの試料を熔融石英製の試料管中に入れ、この試料管をTE011モードの空洞共振器(キャビティ)に挿入して行った。

マイクロ波の大きさは、小さすぎると共鳴信号が小さくなり、大きすぎると緩和機構が追いつかなくなりマイクロ波の共鳴吸収が飽和してしまう。よってマイクロ波強度は、試料の信号強度(微分形)がマイクロ波強度の平方根に対し比例する範囲の大きさにしている。

測定時間は、信号強度および時定数との兼ね合いで決めなければならない。つまり、時定数が大きいほどS/Nが良いのであるが、その場合波形が鈍らないようにするには測定時間を長くする必要があり、本研究のようにESRの時間経過を追う場合には測定時間が長くなることは好ましくない。

測定の際は、外部磁場に対して100 kHzの小さな変調磁場をかけ、マイクロ波吸収の交流信号のみを電子回路で増幅する方法をとっている。このため、外部磁場を挿引して得られるESRスペクトルは磁場Hの関数として、マイクロ波出力P(H)ではなく、その微分形のdP/dHとなる。このように記録する理由は、検出感度を上げるためである。変調幅をいくりにするかは観測したいESRスペクトルの幅 ΔH_{p-p} で決められる。変調幅が大き過ぎると本来の波形を崩すことになり、一方、小さすぎると記録される信号が小さくなる。通常、 ΔH_{p-p} の1/2 \sim 1/8ほどの変調幅が用いられる。

2.2.4⁵ フォトルミネセンス

フォトルミネセンス(PL)測定で使用した装置の概略を図2-18に示す。

励起光源には、He-Neレーザー(波長633 nm、NEC製GLG5700)またはAr⁺レーザー(波長488 nm、Spectra-Physics社製Stabilite 2017 Ion Laser)を用いた。

本研究では室温～19 K の範囲で測定温度を変えて PL 測定を行っている。その冷却装置には

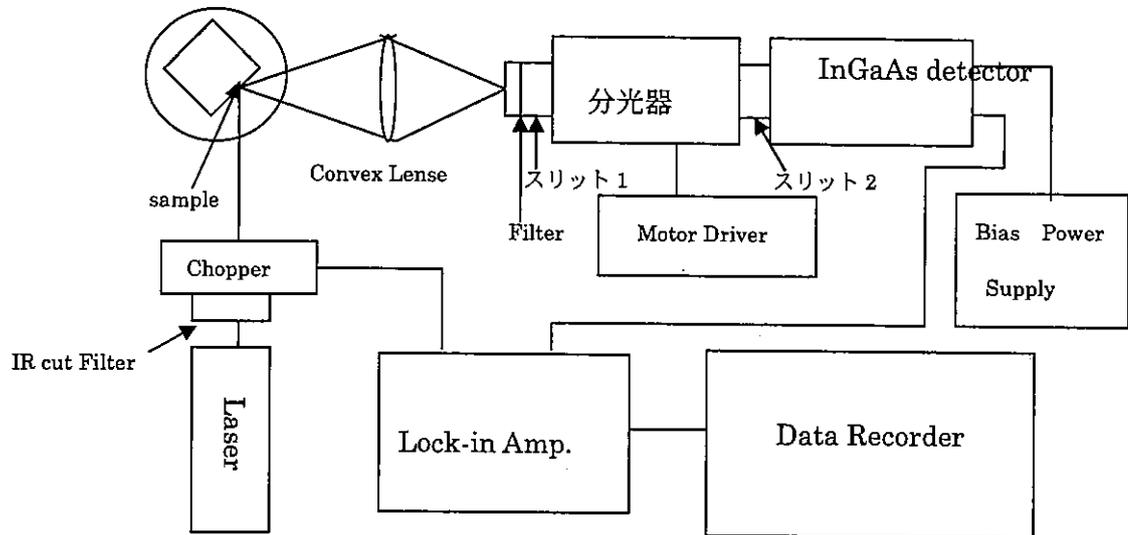


図 2-18 赤外領域における PL 測定システム

大阪酸素工業(株)製のクライオミニ D 型冷凍機 CRT-006 を用いた。このとき試料台の冷却に伴って試料が冷却される方法を用いているため、基板には熱伝導率の高い Al を用いている。ロックインアンプには NF ELECTRONIC INSTRUMENTS 製の two phase lock-in amplifier 5610B を、その出力結果を KEYENCE 製 NR-1000 で記録した。なお、ロックインアンプの出力は振幅(mV)である。

チョッパの周波数は 27 Hz で固定して測定を行っている。チョッパの前には図 2-19 に示されるような He-Ne レーザからのプラズマラインをカットするために、IR cut Filter を置いている。その IR cut Filter は旭テクノグラス(株)製の IRA-25S を用いた。

InGaAs ディテクタは浜松ホトニクス(株)製 G6126 を、ディテクタの電源には同じく浜松ホトニクス(株)製 C3871-01 を用いた。図 2-20 に浜松ホトニクス製ディテクタの分光感度特性を示しておく。

本研究では Er^{3+} による PL の他にも、defect による PL の観測も試みるために、波長範囲 1000～1800 nm の範囲で PL 測定を行っている。波長を走査しながら PL の測定を行っているが、その際の分光装置には日本分光工業(株)製の CT-25N を用いている。このとき、分光器にレーザ光の 2 次光やその他余計な光が入り、それが検出されるのを防ぐために分光器の前にフィルタを設けてある。4 種類のフィルタがあるが、それぞれの透過特性を図 2-21 に示す。本研究においては、測定する波長範囲との適合性からフィルタ 4 を用いている。

スリットは 1、2 共に幅を 3 mm に設定してある。

低温での PL 測定するときにはクライオスタットを用いて冷却を行っており、その降温特性を図 2-22 に示す。測定は熱電対を用いて、試料付近の 3 ヶ所で行った結果である。なお、熱電対は接触をよくするためにねじで固定している。図 2-23 にはその測定位置の概略図を示す。測定時と条件を同じくするため、ここでは He-Ne レーザを照射した状態で各点での温度を測定している。図 2-22 より、試料台上部では 8 K まで温度が下がっているのに対し、試料表面では 19 K までしか温度が下がっていない。この原因として、基板と試料台との接触の影響や、レーザを照射することによる昇温の可能性が考えられる。

本研究では、その日の PL 装置の状態を確認するために、測定の前に、あらかじめ PL 強度がわかっている standard 試料を用いて確かめている。3 章の結果の Standard 試料は石英ガラス中に Er_2O_3 (2.0 wt.%) と Yb_2O_3 (10%) が共添加したものをを用いている。standard 試料の Er^{3+} に関する PL スペクトルを図 2-24 に示す。本研究では、分光器の値が 780 nm でロックインアンプの値が 20 mV 程度あれば、ディテクタのズレなどなく正常に PL 測定できる状態であるとしている。

4 章の 4.5 節以降の PL 測定では前述のスタンダード試料とは違うスタンダード試料でその日の PL 装置の状態を確認している。スタンダード変更以前ではレーザの径に対しスタンダード試料の大きさがあまり変わらず経験上ではあるが試料の角にレーザが照射されると規定値以上の PL 強度が得られる。スタンダード試料の PL を規定値以上出すだけで数時間を費やすこともしばしばあり効率が悪いので、レーザの径に対し十分大きい試料をスタンダード試料にすることにした。以下に詳細を示す。

第2章の参考文献

- (1) 金原 粲：「薄膜の基本技術」（東京出版会 1976）
- (2) 金原 粲：「スッパタリング現象」（東京大学出版会 1984）
- (3) 副島 啓義：「電子線マイクロアナリシス」（日刊協業新聞社 1993）

第3章 Er の環境と PL スペクトル

3.1 はじめに

EXAFS の結果から a-Si:H 中の Er の周囲には酸素が配位していることや、DV-X α の計算から Er が周囲の酸素の中心からずれた位置に配位していることが報告されている^{1),2)}。しかしながら Er の原子環境と PL スペクトルの関係の詳細は分かっていない。本研究では作製した Er-doped a-Si:H の PL 測定結果と点電荷モデルを用いた等価演算子による計算の双方から酸素に囲まれた Er の Stark 準位を同定し比較することによって Er の原子環境を調査した。またアモルファスであることを考慮したモデルを導入しアモルファス材料中での Er の原子環境と PL スペクトルの線幅についても考察する。

3.2 試料作製

Er-doped a-Si:H の作製には rf マグネトロンスパッタリング法を用いた。また Er の濃度を 1at.% 程度と低くするために作製した試料を次にターゲットとして用いる 2 段階成膜を行っている (gd810 の成膜の際に gd807 とターゲットとして用いている)。表 3.1 に作製条件を示す。

表 3.1 試料の作製条件

試料名		gd807	gd810
rf power		200 W	200 W
ターゲット		Si (99.999 %) Er (99.9 %)	Si (99.999 %) gd807
基板温度		200 °C	200 °C
ガス流量	Ar	2.0 SCCM	2.0 SCCM
	H ₂	0 SCCM	1.4 SCCM
堆積圧力		4.0 Pa	6.0 Pa
堆積時間		360 min	30 min
面積比		Si:Er = 15:1	Si:gd807 = 10:1

3.3 試料の基礎物性

表 3.2 に表 3.1 に示した条件で作製した Er-doped a-Si:H の基礎物性を示す。なお gd807 の Er 濃度は 8.41at.% で EPMA より求めたが gd810 の Er 濃度はターゲット面積比から求めた。

表 3.2 試料の基礎物性

試料名	gd810
DB 密度	$2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
g-value	2.0052
$\square H_{pp}$	7.6 gauss
光学ギャップ	1.83 eV
$B^{1/2}$	$588 \text{ eV}^{-1/2} \text{ cm}^{-1/2}$
H 濃度	48 at. %
O 濃度	15.4 at. %
Er 濃度	0.84 at. %
膜厚	0.80 μm

3.4 PL 測定結果と PL ピーク位置から同定した Stark 準位

表 3.1 の条件で作製した Er-doped a-Si:H の PL 測定には励起光源に He-Ne レーザ（波長 633nm）を用い、測定は 19K で行った。図 3.1 に測定波形、及びガウス型関数を用いてフィッティングした結果を示す。測定された PL 波形を 4 つのガウス型関数でフィッティングを行い、得られたガウス型関数それぞれのピーク位置から Er の Stark 準位を求めた。図 3.2 に同定した Stark 準位を示す。なお図 3.1 中の①～④のガウス型関数のピーク位置が図 3.2 の①～④の遷移のエネルギー差に対応する。なお、測定温度が 19K と低温なので、遷移の始状態である $4I_{13/2}$ の準位においては、一番下の Stark 準位だけが寄与しているものと考えている。PL 波形は試料の作製条件やアニールによってわずかに変化するので、特定の試料に対する観測波形をガウス型関数でフィッティングして理論計算の結果と詳細にあわせる議論の信頼性に疑問が残る。また、フィッティングの曖昧性も考慮しなければならない。シャープな形のピーク①に関しては、その位置や線幅や強度に曖昧性はほとんどない。またピーク②についても肩の位置の凹部を合わせるために曖昧性は比較的少ない。しかし、ピーク③とピーク④に関しては、ベースラインをどう取るかで裾の信号が変わりうることも、構造のない裾を二つのガウス型関数で合わせているから考えて、ピーク位置や線幅やピーク強度に関して相当の曖昧性が残る。しかし、ここでは、以下の理論計算とも良く合い、フィッティング結果も妥当なものとして、図 3.2 に示す値を導出した³⁾。

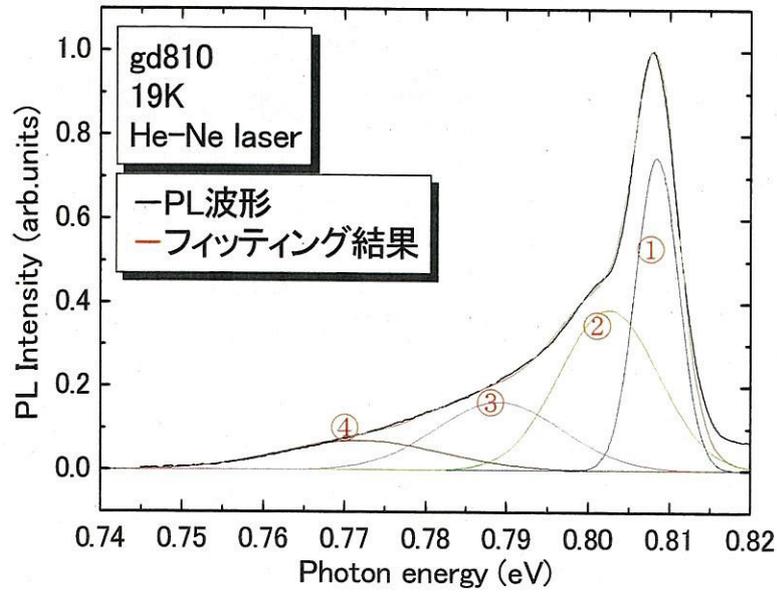


図 3.1 Er-doped a-Si:H の PL スペクトルとフィッティングに用いたガウス型関数

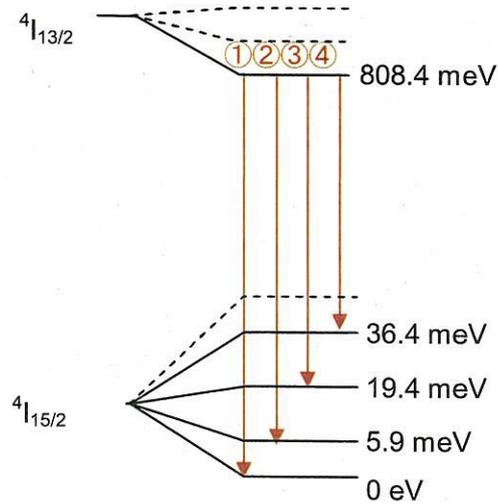


図 3.2 同定した Stark 準位

3.5 等価演算子法による Stark 準位の計算

3.4 では実験によって得られた PL 波形のピーク位置から Stark 準位を求めた。本節では点電荷モデルを元に等価演算子を用いて Stark 準位を計算する。

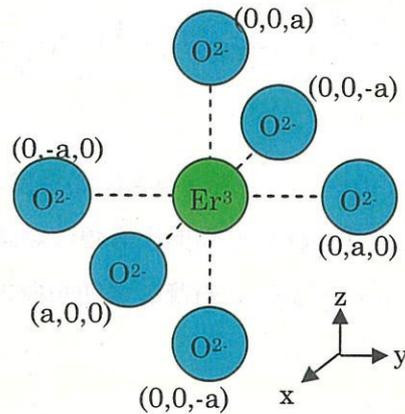


図 3.3 正 8 面体結晶場モデル

3.5.1 正 8 面体結晶場モデル

マグネトロンスパッタ法で作製した Er 添加 a-Si:H における Er の発光スペクトルを、結晶 Si 中の Er の発光スペクトルやアルミノシリケートガラス中の Er の発光スペクトルと比べると、a-Si:H 中の Er は後者のスペクトルに近いことから、Er は酸素に囲まれて存在していることが示唆される⁴⁾。故意に入れたものではないが、スパッタリング装置内壁に付着した残留水分子から試料薄膜作製中に酸素が取り込まれ、Er は酸化されやすいため、Er の周りに酸素が配位しているものと考えられる。試料作製後に大気中に放置すると赤外吸収で観測される Si-O 結合が増加することがあるが、この酸素は試料の空孔表面にあり、Er とは関係しないものと考えられる。酸素と Er の配位に関しては、DV-X α による計算結果から、Er の周囲に酸素が 6 配位しており、なおかつ中心から Er が少しずれて位置していると報告されているが²⁾、まずは図 3.3 に示すように酸素イオンのつくる正 8 面体の中心に Er が位置しているとしてモデルを考える。Er³⁺ と O²⁻ の原子間距離を a とし ($\pm a, 0, 0$), ($0, \pm a, 0$), ($0, 0, \pm a$) の位置に O²⁻ が位置しているとした場合のポテンシャル V は次式で表される。

$$V(x, y, z) = \frac{2e}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{\sqrt{(x \pm a)^2 + y^2 + z^2}} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + (y \pm a)^2 + z^2}} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z \pm a)^2}} \right\} \quad (3.1)$$

ここで e は電子の電荷、 ϵ_0 は真空中の誘電率である。Er³⁺ と O²⁻ の原子間距離 a としてここでは結晶の Er₂O₃ の Er と O の原子間距離を用い a=2.28Å とした。等価演算子(x,y,z をそれぞれ全軌道角運動量 J_x, J_y, J_z と置き換える。但し、演算子の交換則から演算子の乗算、例えば xy を (J_xJ_y+J_yJ_x)/2 と置き換える)を用いて V を Er の近傍で 6 次まで展開すると摂動ポテンシャル V_{octa} を得る⁵⁾。

$$V_{\text{octa}} = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{7}{16} \frac{1}{a^5} \beta \langle r^4 \rangle (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{3}{63} \frac{1}{a^7} \gamma \langle r^6 \rangle (O_6^0 - 21O_6^4) \right\} \quad (3.2)$$

ここで β および γ は定数($\beta=4.44 \times 10^{-5}$, $\gamma=2.07 \times 10^{-6}$)、 O_n^m は角運動量演算子³⁾、 $\langle r^n \rangle$ は Er^{3+} イオンの4f電子の波動関数の動径方向成分 $R(r)$ を用いた r^n の期待値である。 r^n を計算する際に Er^{3+} イオンの4f電子の波動関数の動径方向成分 $R(r)$ を次式で表されるSlater型軌道であると仮定した⁶⁾。

$$R(r) = N r^{k-1} \exp\left(-\frac{Z}{k} \frac{r}{a_0}\right) \quad (3.3)$$

ここで N は規格化定数、 a_0 はBohr半径、 k と Z はscreening効果による定数である($k=3.7$ 、 $Z=15.5$)。 r^n を計算すると $\langle r^4 \rangle = 1.9a_0^4$ 、 $\langle r^6 \rangle = 4.5a_0^6$ となる。

V_{octa} の行列要素を計算し、対角化を行うことで Er^{3+} の4f電子の $4I_{15/2}$ のStark準位を計算した。

3.5.2 対称性を崩したモデル

次に図3.4に示すとおり Er が中心ではなく $(0,0,\delta)$ に、 $(0,0,a)$ 、 $(0,0,-a)$ の酸素がそれぞれ $(0,0,a+\epsilon)$ 、 $(0,0,-a-\epsilon)$ に位置しているとした対称性を崩したモデルを考える。 Er の位置はDV-X α の報告を参考にしている²⁾。このモデルでのポテンシャルは次式で与えられる。

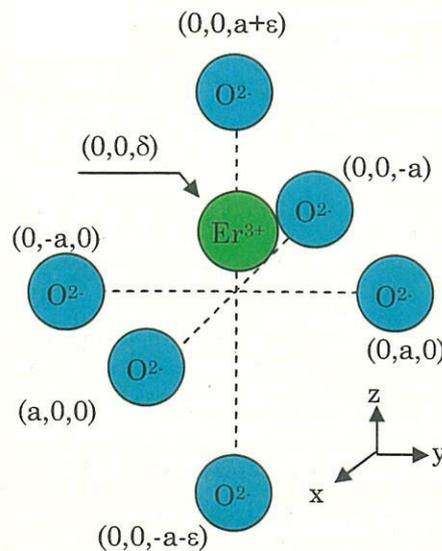


図 3.4 対称性を崩したモデル

$$V(x, y, z) = \frac{2e}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{\sqrt{(x \pm a)^2 + y^2 + (z + \delta)^2}} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + (y \pm a)^2 + (z + \delta)^2}} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z + \delta \pm a)^2}} \right\} \quad (3.4)$$

ここで式(3.4)では簡単化のため図 3.5 に示すように Er を原点としている。図 3.4 では原点は Er ではないが座標軸を z 軸方向に平行移動しているだけであるので結果には影響しない。3.5.1 と同様に展開、等価演算子を用いて式を変形すると次式を得る。

$$V_{\text{eight}} = V_{\text{octa}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ 3 \frac{1}{a^3} \alpha \langle r^2 \rangle O_2^0 + \frac{5}{4} \frac{1}{a^5} \beta \langle r^4 \rangle O_4^0 + \frac{7}{8} \frac{1}{a^7} \gamma \langle r^6 \rangle O_6^0 \right\} \frac{\epsilon}{a} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{21}{2} \frac{1}{a^3} \alpha \langle r^2 \rangle O_2^0 + \frac{45}{32} \frac{1}{a^5} \beta \langle r^4 \rangle (O_4^0 - 7O_4^4) + \frac{693}{128} \frac{1}{a^7} \gamma \langle r^6 \rangle (O_6^0 + 3O_6^4) \right\} \left(\frac{\delta}{a} \right)^2 \quad (3.5)$$

ここで α は定数で $\alpha = 2.54 \times 10^{-3}$ 、 $\langle r^2 \rangle = 1.1 a_0^2$ である。 V_{eight} を対角化し Stark 準位を計算した。

3.6 計算結果と実験結果の比較

正 8 面体結晶場モデルでの計算結果と実験により求めた基底状態 $4I_{15/2}$ の Stark 準位の比較を図 3.6 に示す。正 8 面体結晶場モデルでの計算結果において $4I_{15/2}$ は 5 本に分離している。これは群論で求められる結果と定性的に一致している。しかしながら正 8 面体結晶場は中心対称性を有している。 Er の原子環境が中心対称性を有している場合、結晶場によって Stark 分離は生じるものの準位間の遷移確率はパリティによりゼロとなり $4f$ 電子の遷移は起きず Er^{3+} の $1.5\mu\text{m}$ の発光は起きない。そこで図 3.4 に示される様に中心対称性を持たない場で計算を行った。

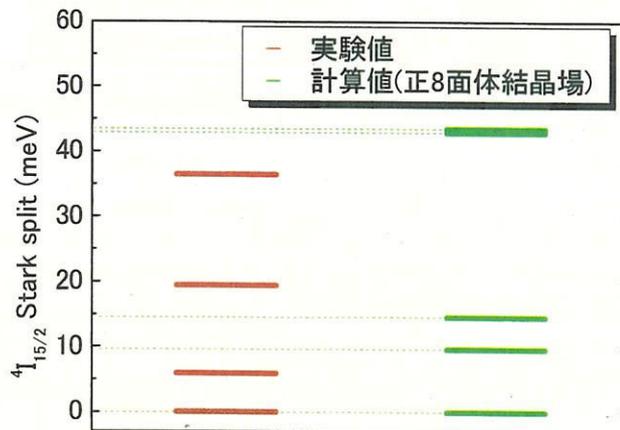


図 3.6 実験および計算(正 8 面体結晶場)から求めた Stark 準位の比較

図 3.4 に示される対称性を崩したモデルと実験より求めた基底状態 $4I_{15/2}$ の Stark 準位の比較を図 3.7 に示す。ここでパラメータ ϵ/a および δ/a の値はそれぞれ 0.11, 0.04 である。a は先にも述べた通り結晶の Er_2O_3 の Er と O の原子間距離を用い $a=2.28\text{\AA}$ である。 δ/a は DV-X α の報告を参考にしている。 ϵ/a は実験から求めた $4I_{15/2}$ の Stark 準位に計算結果が合うようにして決めた。図 3.6 に示すよう計算値では現れる高エネルギー側 4 本が実験値では現れていない。これは図 3.1 に示されるように Stark 準位の高エネルギー側のガウス型関数(ピーク位置は低エネルギー側)ほどピーク値が小さく、また線幅が広くなる。その結果 Stark 準位の高エネルギー側の準位ははっきりと同定することができない。しかしながら計算値の低エネルギー側 4 本が実験値と非常によく一致させることができる。EXAFS の実験結果からは Er は 4 個の酸素に配位していると報告されているが、図 3.4 のモデルのように z 軸方向の酸素が他の酸素より Er との距離が離れていれば近い酸素だけを見れば 4 配位していると考えられることもできる。

Er の周囲の環境の変化が PL スペクトルの線幅にどう影響するか調査するために ϵ の値を最適フィット($\epsilon/a=0.11$)から $\pm 5\%$ 変動させた結果を図 3.8 に示す。さらに図 3.9 に ϵ の値を変化させた計算と観測された PL 波形、及びガウス型関数でフィッティングした結果を示す。

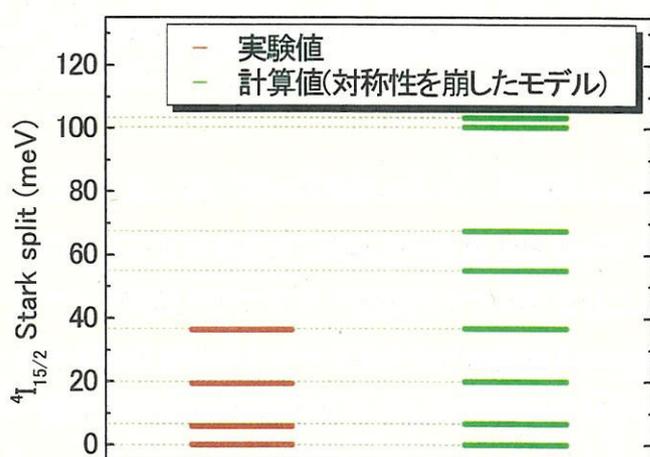


図 3.7 実験および計算(対称性を崩したモデル)から求めた Stark 準位の比較

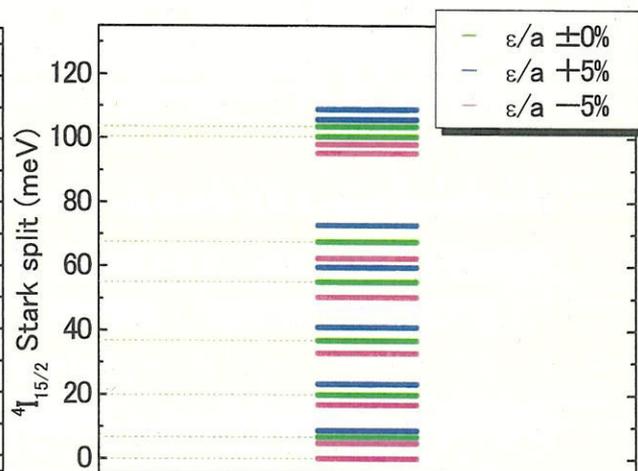


図 3.8 最適フィットから ϵ/a を $\pm 5\%$ 動かした結果

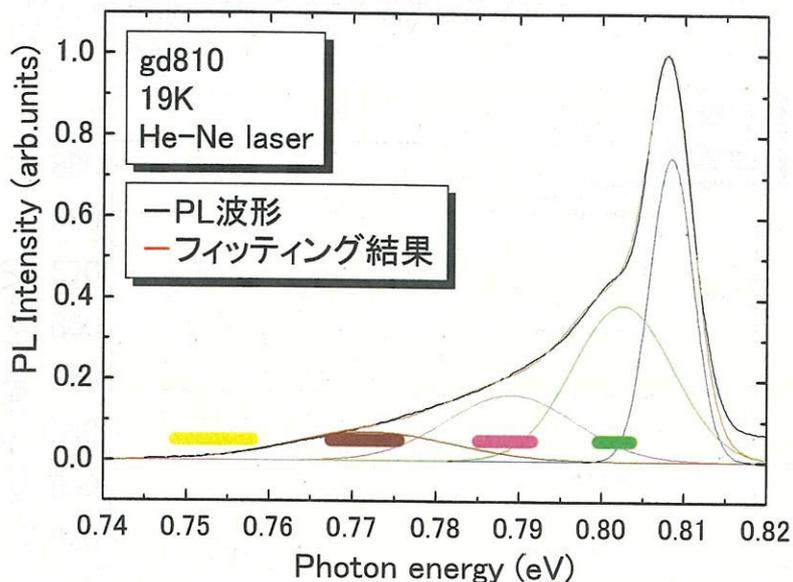


図 3.9 ϵ を $\pm 5\%$ 動かした時の計算結果と PL 測定波形にフィッティングしたガウス型関数。水平なバーは計算による各 Stark 準位の変動の幅である。バーの色はガウス型関数の色に対応している。

ここで緑、紫、茶及び黄色の各ピーク位置を計算する際、励起状態である $4I_{13/2}$ の一番下の準位は $\pm 5\%$ どちらの場合も実験からの値 808.4meV を用いた。図 3.9 よりフィッティングに用いたガウス型関数が低エネルギー側(図 3.2 でみれば高エネルギー側準位への遷移)ほど線幅が広がる。また実験結果を示すバーも長くなり実験結果と一致している。

図 3.7 では励起状態である $4I_{13/2}$ の一番下の準位は $\pm 5\%$ どちらの場合も実験からの値 808.4meV で一定としているが、環境のゆらぎは $4I_{13/2}$ の一番下の準位にも影響を与えるはずである。図 3.9 の結果では考慮していない。次節では上下の酸素位置 $\pm 5\%$ という環境のゆらぎが $4I_{13/2}$ に与える影響を考慮した結果を述べる。

3.6 $4I_{13/2}$ の Stark 準位からの影響

3.6.1 $4I_{13/2}$ の Stark 準位の計算

3.6 節では環境のゆらぎが $4I_{15/2}$ に与える影響のみを考慮して PL スペクトルの発光成分の幅について考察した。ここでは図 3.4 に示す対称性を崩したモデルを引き続き用いる。

まず式(3.5)を用いて $4I_{13/2}$ の Stark 準位を計算する。3.5.2 同様に V_{eight} を対角化するわけだが α, β, γ は $4I_{13/2}$ に用いる値が分からないので引き続き同じ値を用いる。

V_{eight} を対角化し $4I_{13/2}$ の Stark 準位を求めた結果を図 3.10 に示す。

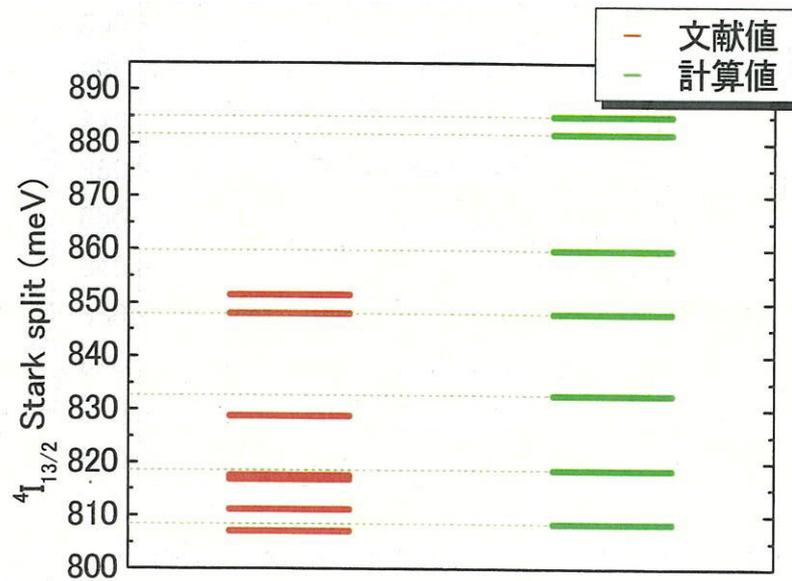


図 3.10 $4I_{13/2}$ の Stark 準位

等価演算子法で $4I_{13/2}$ を計算する際に一番下の準位は 3.4 で求めた 808.4meV の値をそのまま用いている。図 3.10 では参考までに Er_2O_3 の Er の $4I_{13/2}$ の Stark 準位を載せた。文献値と計算値を比較すると近い値とは言えないが桁はずれなほど差があるわけでもない。 α, β, γ の値が原因かもしれないがスペクトルの幅を計算する際、19K では $4I_{13/2}$ の Stark 準位の一番下の準位の値のみが必要なのでここではそのまま計算を進めることにする。また準位の本数は 7 本と群論で求められる結果と一致している。

次に上下の酸素位置つまり ϵ/a を $\pm 5\%$ 動かして計算を行う。

3.7.2 上下の酸素を動かした時

図 3.4 において上下の酸素の位置、つまり計算式では ϵ/a の値を $0.11 \pm 5\%$ の値で計算した結果を本節では示す。図 3.10 に ϵ/a を $\pm 5\%$ 動かした計算結果を示す。

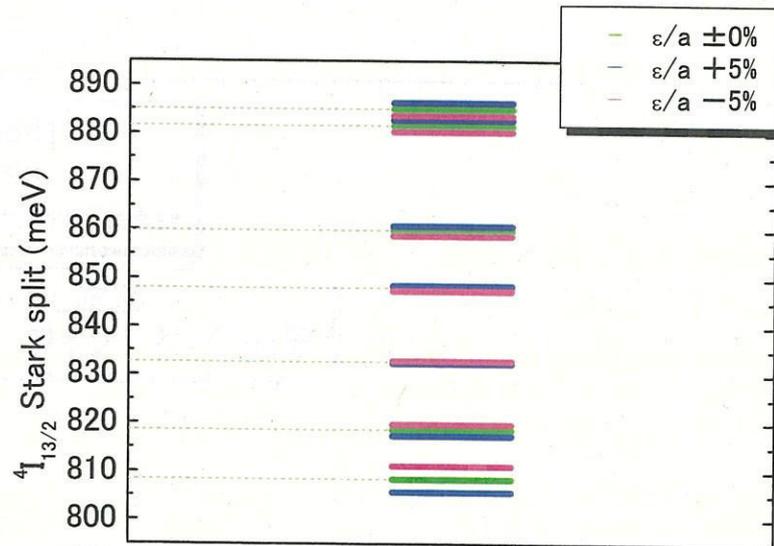


図 3.11 ϵ/a を $\pm 5\%$ 動かした計算結果($4I_{13/2}$)

一番下の準位に着目すると+5%では準位が小さくなり、-5%では準位が大きくなっていることが分かる。一番下の準位の実際の値は+5%のとき 805.7meV、-5%のとき 811.1meV である。3.6 節では $\pm 5\%$ 両者どちらの場合も 808.4meV の値を用いたが次節では上記の 2 つの値を用い再度 PL スペクトルの幅を計算する。

3.7.3 $4I_{13/2}$ の Stark 準位の変動を考慮した PL の線幅

前節の結果である $4I_{13/2}$ の一番下の準位、+5%のとき 805.7meV、-5%のとき 811.1meV を用いてスペクトルの幅の計算を行った。図 3.12 に ϵ の値を変化させた計算結果と観測された PL 波形、及びガウス型関数でフィッティングした結果を示す。

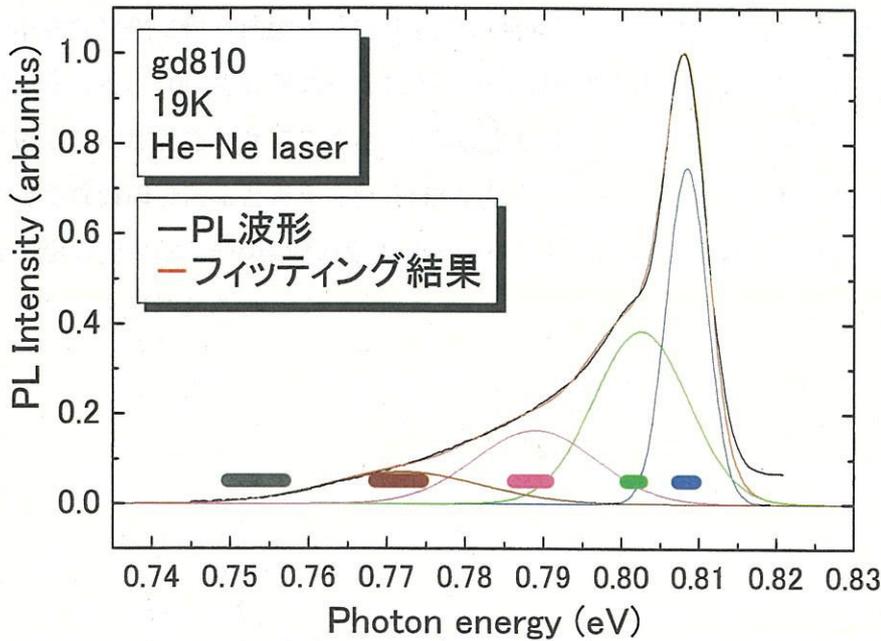


図 3.12 ϵ を $\pm 5\%$ 動かし $4I_{13/2}$ の Stark 準位の変動を考慮した計算結果と PL 測定波形にフィッティングしたガウス型関数。水平なバーは計算による各 Stark 準位の変動の幅である。バーの色はガウス型関数に対応している。

図 3.9 とは違い一番高エネルギー側のピークの幅も計算結果に現れている。フィッティングに用いたガウス型関数が低エネルギー側ほど線幅は広くなり、また計算結果を示すバーも長くなり実験結果と一致している。3.6 と同様の結論ではあるが $4I_{13/2}$ の Stark 準位の変動を考慮していることからより現実に則した計算結果であると考えられる。これらのことからアモルファス材料中において各ガウス型関数の幅がピーク位置が低エネルギー側ほど広くなるのは Er の環境のゆらぎが主な原因であると考えられる。

3.8 アニールによる変化

真空中で 500 度 C までアニールした時の PL スペクトルの変化をフィッティングに用いた成分波形ごとに、ピーク位置と強度の変化として、それぞれ、図 3.13 および図 3.14 に示す。350 度 C までは PL 強度が増加するが、どの成分も同じように増加していて、成分間の顕著な差は見られない。図 3.15 に示したダングリングボンド密度のアニール温度依存性とあわせて考えると、ダングリングボンド密度はこの温度範囲では減少することはない。つまり、光励起キャリアがダングリングボンドを介して再結合するために減少する効果はないと考えられる。また図 3.13 の

ピーク位置もあまり変化していないことから Stark 準位が大きくシフトするような Er の大きな環境変化はないものと考えられる。したがって、この温度範囲での PL 強度の増加は、Er の環境の小さな変化に伴う波動関数の d 軌道の混成割合が増加したために遷移確率が増加したものと考えられる。500 度 C アニールに対する PL 強度の大きな減少は、図 3.15 のダングリングボンド密度の増加とあわせてみると、光励起キャリアのダングリングボンドにおける再結合による減少が主な原因であると考えられる。500 度 C アニールにおける成分波形間のピーク位置と相対的な強度の変化は Er の環境の変化を示唆しており、d 軌道関数の混成の程度も成分毎に異なってくるものと思われる。

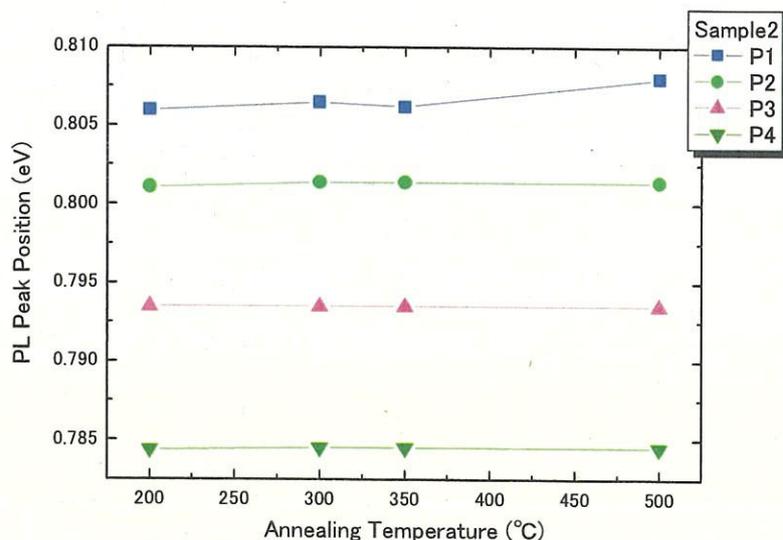


図 3.13 ErPL のピークの光子エネルギーのアニール温度に対する変化。フィッティングに用いた各成分毎に示す。

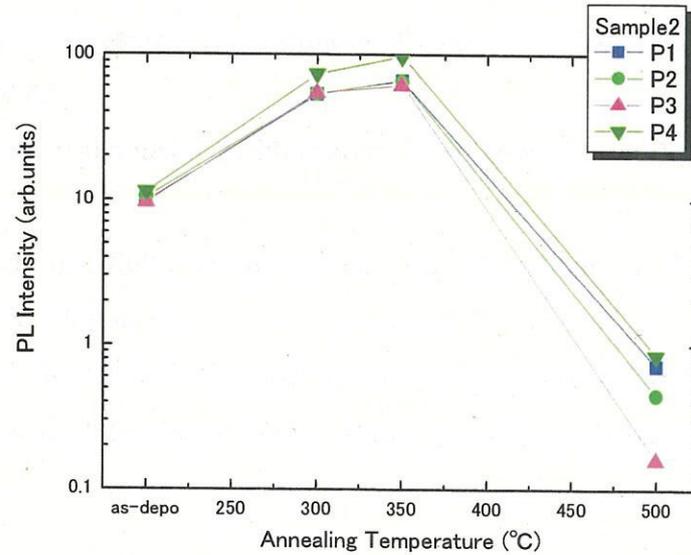


図 3.14 ErPL 強度のアニール温度に対する変化。
 フィッティングに用いた各成分毎に示す。

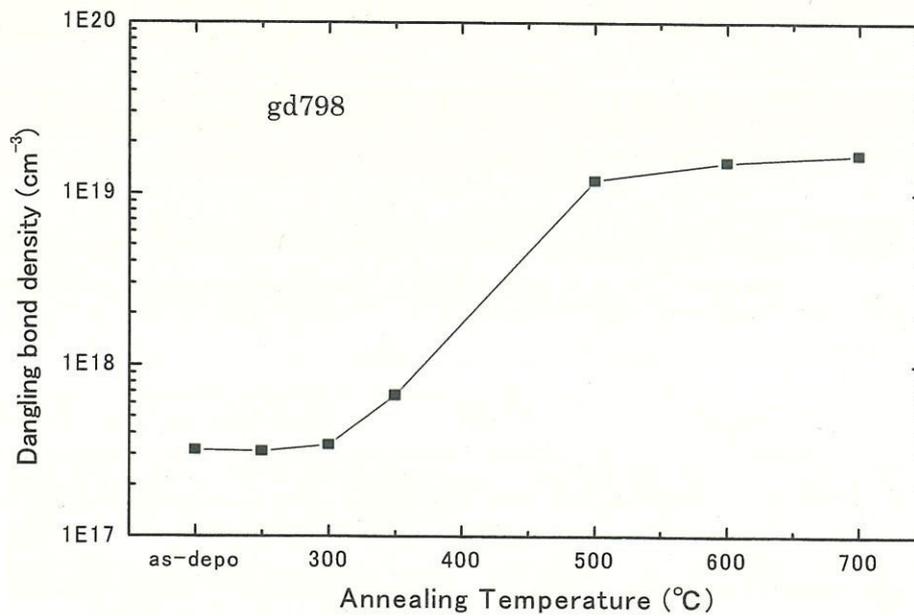


図 3-15 ダングリングボンド密度のアニール温度依存性

第3章の参考文献

- 1) L. R. Tessler, C. Piamonteze, M. C. M. Alves, H. Tolentino: *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269 (2000) 598.
- 2) M. Ishii, Y. Komukai: *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 934.
- 3) M. Kumeda, Y. Sekizawa, A. Morimoto, T. Shimizu; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 910 (2006) 0910-A06-02.
- 4) M. Kumeda, M. Takahashi, A. Morimoto, T. Shimizu; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 862 (2005) A18.1.1.
- 5) M. T. Hutchings: *Solid State Physics*, Vol. 16, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, 1965) p. 227.
- 6) H. Eyring, J. Wlater, G. E. Kimball: *Quantum Chemsitry* (John Wley & Sons, Inc., 1944).
- 7) W. F. Krupke, J. B. Gruber: *J. Chem. Phys.*, Vol. 39, no. 4, 1024-1030 (1963)

第4章 Er の発光機構に対する Si ダングリングボンドの役割

4.1 はじめに

a-Si:H 中の Er のフォトルミネッセンス (PL) に対する励起機構については、シリカガラス中の Er のように Er イオンの励起状態への直接光励起とは異なり、光励起されたホスト(a-Si:H)中の電子が dangling bond(DB)に捕獲される際に Auger process により Er^{3+} にエネルギーを伝達してこれを間接的に励起するというモデルが提唱されている¹⁾。この励起機構を defect-related Auger-excitation (DRAE)モデルと呼ぶ。しかし、 Er^{3+} の PL 強度と DB との直接的な相互関係についての研究^{2,3)}はあまり成されていない。さらに、Er を直接 a-Si:H 中に添加する方法では Er と SiDB の局所的な位置関係が不明瞭である。そこで本研究では、rf magnetron sputtering 法を用い、Er をあえて a-Si:H 中には添加せず、Er の存在する場所と Si ダングリングボンドの存在する場所とを分離した薄膜を作製して、PL への影響を調べることによって、DRAE モデルの検証を試みる。Er の近傍に SiDB が存在している時としていない時の比較が、a-Si:H の堆積前後を比較することにより可能であると考えられる。

SiDB を介さない Er の発光に対しては Er イオンが直接励起されている。直接励起のために Er のホスト材料にギャップの広い材料を選択し多層構造を持つ膜を作製し評価を行う。

4.2 a-Si:H/Er-doped LN

4.2.1 試料作製

当研究室では Er を LiNbO_3 (LN) 薄膜にドーブして、その発光について研究しているグループがある。そこで本研究ではそのグループで作製された Er-doped LN 薄膜を用いて、その上に a-Si:H を堆積し、図 4-1 のような a-Si:H / Er-doped LN 薄膜を作製した。なお DB 密度が大きすぎると逆に PL 強度を弱めてしまう可能性があるため、ある程度 DB 密度を抑えるように a-Si は水素化した。

試料は LNEr01 と LNEr04 である。これらの試料の作製条件と試料の Er 濃度を表 4-1 に示す。作製方法は Pulsed Laser Ablation (PLA) 法で、 $\text{Li}_{1.2}\text{NbO}_x$ ターゲットと Er_2O_3 ターゲットを交互堆積する方法を用いている。いずれの試料も作製後に 1100°C でアニールした。その後、a-Si:H を成膜し、a-Si:H / Er-doped LN / Al_2O_3 構造の試料を作製した。a-Si:H の作製条件を表 4-2 に示す。

a-Si:H
Er-doped LN
Al ₂ O ₃ (基板)

図 4-1 a-Si:H / Er-doped LN / Al₂O₃ 構造表 4-1 Er-doped LiNbO₃ の作製条件と Er 濃度

作製方法	PLA 法
レーザー装置	KrF エキシマレーザー
ターゲット	Li _{1.2} NbO _x , Er ₂ O ₃
基板	京セラ製 c 面サファイア
基板温度	500℃
雰囲気ガス	O ₂
雰囲気圧力	40 Pa
フルエンス	5.9 J/cm ²
LN:Er のショット数比	20:1(LNEr01), 40:1(LNEr04)
Er 濃度	2.45 at.% (LNEr01), 1.22 at.% (LNEr04)

表 4-2 a-Si:H の作製条件

作製法	rf 反応性マグネトロンスパッタリング法	
ターゲット	c-Si(99.999 %)	
rf power	200 W	
基板温度	200℃	
堆積圧力	4.0 Pa	
原料ガス	Ar	2 sccm
	H ₂	1.4 sccm
堆積時間	4.5 min (LNEr01), 17min (LNEr04)	

4.2.2 a-Si:H の基礎物性

4.2.1 節の方法で作製された試料の基礎物性を表 4-3 に示す。ここで、gd821 に関しては膜厚が 110 nm と薄いので ESR 測定から DB 密度を求めることはできなかったが、作製条件が堆積時間以外 gd817 と同様であることから同程度であると推測できる。

表 4-3 Er-doped LN 上に堆積した a-Si:H の基礎物性

試料名	gd817 (LNEr04 上)	gd821 (LNEr01 上)
DB 密度 (cm^{-3})	5.2×10^{17}	
g-value	2.0049	
$\square H_{pp}$ (gauss)	8.2	
光学ギャップ (eV)	1.88	1.95
$B^{1/2}$ ($\text{eV}^{-1/2}\text{cm}^{-1/2}$)	590	1242
H 濃度 (at.%)	22	
O 濃度 (at.%)	0.9	
膜厚 (nm)	450	110

4.2.3 a-Si:H / Er-doped LN 薄膜の発光スペクトルの評価

PL 測定は励起光源に Ar レーザ(80 mW)または He-Ne レーザを用いて行った。本来なら DB の関わりを調べるために He-Ne レーザで行いたいのだが、PL 強度が弱すぎて測定不能な状況も出てきたことから Ar レーザも用いた。PL 測定結果を図 4-3~4-5 に示す。なお図 4-5 は Er に関係すると思われる PL のみの比較である。例として図 4-3 (右)では緑の線をベースラインとして差し引いている。

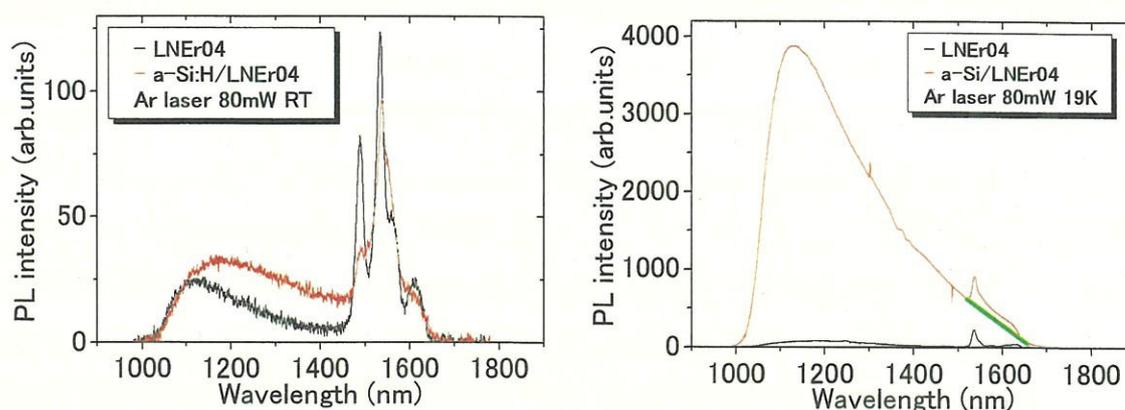


図 4-3 LNEr04 の a-Si:H 堆積前後の PL 波形変化

(左)RT (右)19K Ar laser 80mW

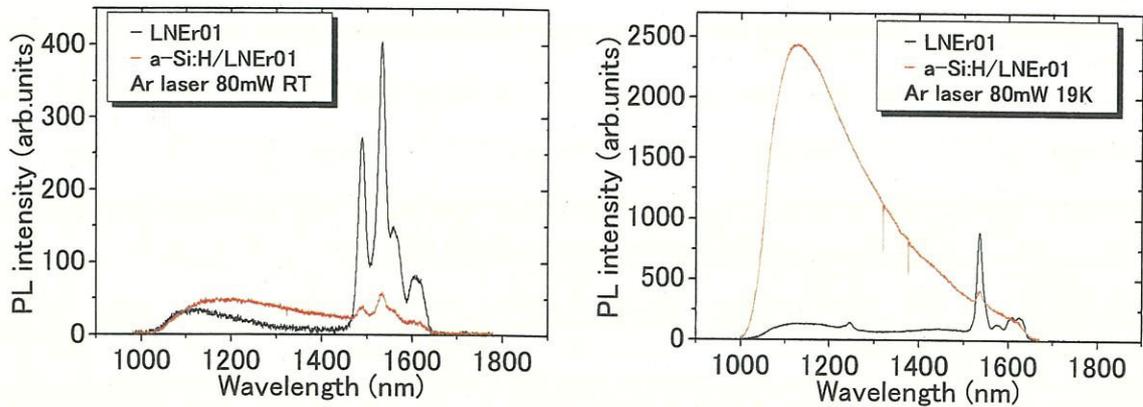


図4-4 LNEr01のa-Si:H堆積前後のPL波形変化

(左)RT (右)19K Ar laser 80mW

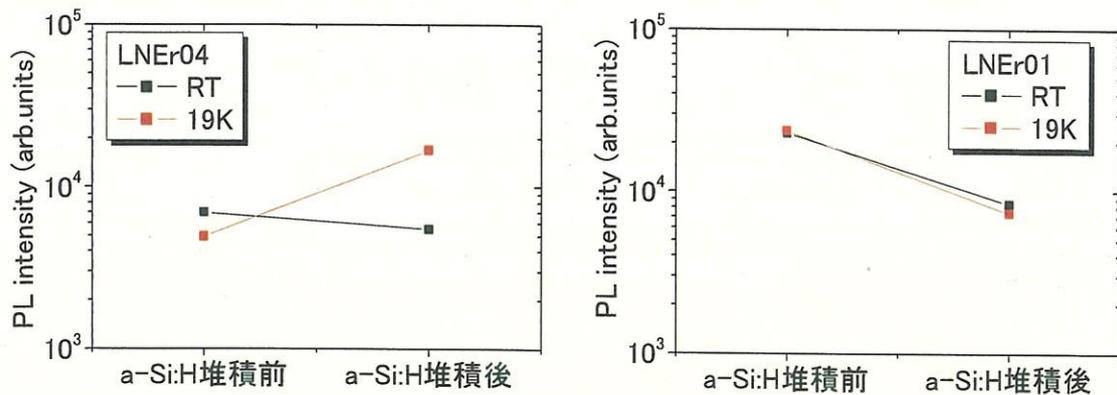


図4-5 a-Si:H堆積前後のPL強度変化

(左)LNEr04 (右)LNEr01 Ar laser 80mW

図 4-5 より a-Si:H/LNEr04 の 19 K での測定結果以外では a-Si:H 堆積後に PL 強度は落ちてい
る。但し a-Si:H/LNEr04 の 19K での測定結果においては測定範囲のほぼ全域に渡り Er 以外の
発光と思われるスペクトルが観測されているためベースライン次第では図 4-5(左)赤線の結果と
違ってくると思われる。また Er-doped LN 上に a-Si:H を堆積することで励起光および Er の PL
が吸収されると思われる。そこで基板側から Ar レーザを照射した PL スペクトルを図 4-6 に示
す。この PL は a-Si:H 堆積前よりは低いものの、a-Si:H 側からレーザを照射して PL 測定した
ものよりは、Er³⁺に関する PL 強度は上がり、スペクトルは、図 4-4 と比べて分かるように、a-Si:H
堆積前とほぼ同じである。図 4-6 では、図 4-4 のスペクトルに見られる 1120nm 付近のブロード
なピークの裾がベースラインとして影響することが少なくなっている。このことは、1120nm 付
近のブロードなピークが a-Si:H を堆積した側から生じていることを示している。LN が a-Si:H

堆積時に水素プラズマでたたかれたために欠陥の多い部分が界面に生じてそれがブロードな PL ピークの原因になっていること、もしくは a-Si:H 薄膜のダングリングボンドがこの PL の原因になっていることが考えられるが、どちらかは現時点では明らかではない。ブロードなピークを差し引いて評価した結果からは、Er の発光に対する SiDB の影響は大きく現れていないように思われる。

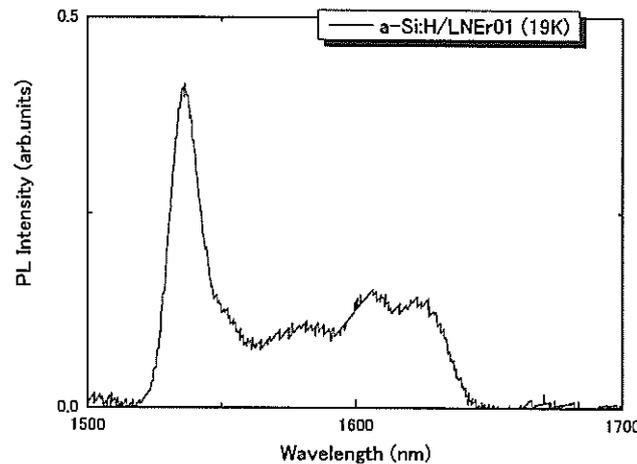


図 4-6 a-Si:H / LNEr01 の 19K での Er³⁺に関する PL スペクトル(裏から PL 測定)

4.3 a-Si:H/Er-doped Al-O

a-Si:H / Er-doped LN では 2 層しかないことから SiDB の影響が大きく現れていないと考えられる。しかし層数を増やして多層構造にするためには、a-Si:H 薄膜上に Er 添加 LN 薄膜を 500 度 C の基板温度で堆積しなければならず、a-Si:H はこのような高温には耐えられない。そこで多層構造にも展開可能な Er 添加アモルファス Al₂O₃(以降 Al-O と表記する)を rf マグネトロンスパッタリング法で作製し、ErPL の特性を測定した。スパッタ時の堆積圧力によって試料の特性は大きく異なる。以下に、高い堆積圧力で作製した Er 添加 Al-O と低い堆積圧力で作製した Er 添加 Al-O とにわけて記述する。

4.3.1 高い堆積圧力で作製した Er 添加 Al-O

試料作製には rf マグネトロンスパッタリング法を用いた。Er 濃度は大きすぎると Er が偏析した形で薄膜中に入り込むことが予想される。a-Si:H 中での Er の最適濃度は 1 at.% 程度であることが分かっているので、a-Si:H に Er を添加する際には Si ターゲットの上に Er メタルをおい

て多量の Er を添加した Si 厚膜を先ず作製し、これを小さく切って Si ターゲットの上に並べることにより Er ドープ量を調整した。Al₂O₃でもこの程度の濃度の Er を添加したいので、a-Si:H の場合と同様に、Al₂O₃ターゲットの上に Er メタルを置いて Er 量が多い膜を先ず作製して、この Er-Al-O 膜を小さく切って、Al₂O₃ターゲットの上に並べることによって、Er のドープ量を調整した Er 添加 Al-O 膜を作製した。また、薄膜中の Er 濃度の算出は作製時のターゲット面積比を用いて行った。表 4-4 と表 4-5 に Er-Al-O ターゲットの作製条件および作製したターゲット用薄膜の組成を示す。また作製した Er-Al-O ターゲットの膜厚は 3.5 μm であった。

表 4-4 Er-Al-O ターゲットの作製条件

作製法	rf 反応性マグネトロンスパッタリング法
ターゲット	Al ₂ O ₃ (99.99 %)と Er(99.9 %)
rf power	200 W
基板温度	200℃
堆積圧力	5.3 Pa
Ar ガス流量	2 sccm
堆積時間	4 hours

表 4-5 作製条件と Er 濃度

試料名	Er-Al-O 001
堆積圧力 (Pa)	5.3
Al ₂ O ₃ :Er の面積比	250 : 1
Er 濃度 (at.%)	5.8
Al 濃度 (at.%)	43.6
O 濃度 (at.%)	50.6

このようにして作製した Er-Al-O ターゲットを Al₂O₃ターゲットの上に置いて co-sputter することによって Er-doped Al-O 薄膜を作製した。表 4-6 に作製条件を示す。

表 4-6 Er-doped Al-O 薄膜の作製条件

試料番号	Er-Al-O 002	Er-Al-O 003	Er-Al-O 004
rf power (W)	200	200	200
基板温度 (°C)	200		280
堆積圧力 (Pa)	5.3	3.8	3.8
Ar 導入ガス流量(sccm)	2		
堆積時間 (min)	60	60	60
Al ₂ O ₃ :Er-Al-O	42:1	85:1	85:1

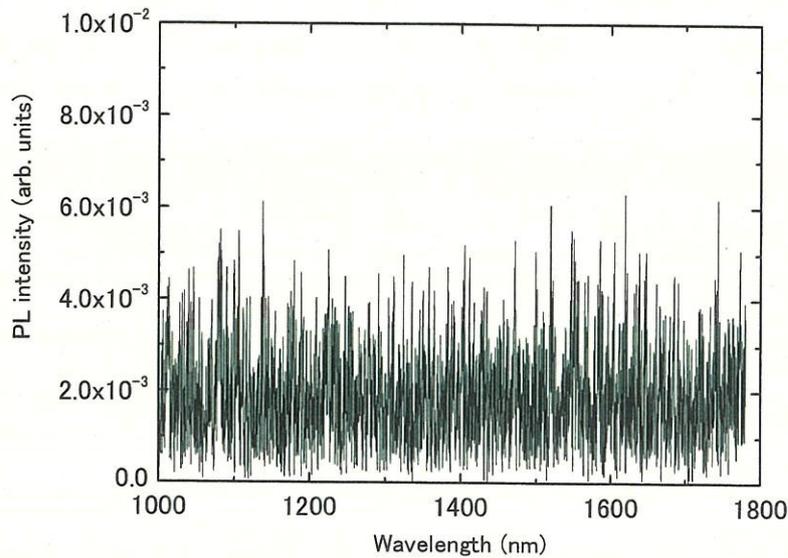
作製した Er-doped Al-O 試料の基礎物性を表 4-7 に示す。組成は EPMA によって測定したものである。

表 4-7 各試料の基礎物性

試料番号	Er-Al-O 002	Er-Al-O 003	Er-Al-O 004
Al 濃度 (at.%)	51.2	42.3	37.3
O 濃度 (at.%)	47.3	56.8	61.6
Er 濃度 (at.%)	1.3	0.8	1.1
光学ギャップ (eV)	0.2	6 eV 以上	6 eV 以上
膜厚 (nm)	500	300	100

試料 002 の光学ギャップについては本来であれば広いギャップである Al-O が Al および Er の析出などの影響によって 0.2eV という小さな値になったものと思われる。実際に膜の色も黒ずんで見える。

波長 488nm の Ar レーザを用いて励起パワーを 800mW まで上げて Er の PL を測定することを試みたが、どの試料においても、室温ではノイズのみで 1.5 μ m 帯に見られる Er³⁺ の PL スペクトルは観測されなかった。また 19K でも同様に PL は確認できなかった。一例として、試料 003 の 19K における PL 測定結果を図に示す。



原因としてまず Er 濃度の問題が考えられる。Er 濃度が少なすぎると PL 強度は小さくなるが、Er 濃度が多すぎても濃度消光のために PL 強度は小さくなることが予想される。光学ギャップが極端に小さい試料 002 では、Al や Er の析出が起こっている可能性があり、発光は期待できない。しかし、a-Si:H では 1 at.%程度で Er³⁺の PL スペクトルが観測されており、光学ギャップの大きな試料で PL が観測されない理由が Er 濃度が原因とは考えにくい。次に挙げられる原因として Ar レーザの波長が Er の直接励起に対応するエネルギーからずれていることが考えられるが、Er の直接励起にこれまで 488nm の波長は広く使われておりこれも原因とは考えにくい。PL の観測されない主な原因としてホスト材料である Al-O の欠陥が挙げられる。直接励起された Er の励起状態からホスト材料の欠陥へのエネルギー移行が増加して発光に寄与しなくなることが考えられる。

rf magnetron sputtering法で作製されたAl₂O₃中にイオン注入でErを添加した試料に置いて、ErのPLがアニールによって増加することが報告されている⁴⁾。ここでも、同じように試料003をアニールしてPL測定を行ったが、800℃までのアニールではPLは確認できなかった。原因の詳細は不明であるがアニールでは欠陥の影響がなくなるのかもしれない。上の文献ではErをイオン注入で添加していること以外にも、rf magnetron sputtering法で作製された試料ではあるが、堆積圧力が低いことや成膜時に酸素を導入していること等が違っている。このような作製条件の違いがアニール特性にも大きく影響している可能性がある。

4.3.2 低い堆積圧力で作製した Er 添加 Al-O

前節と同様に、Er 濃度 1at.%前後を狙うために 2 段階成膜の rf マグネトロンスパッタリング法によって試料を作製した。まず表 4-12 に第 1 段階製膜すなわちターゲット用の Er-Al-O の作製条件を示す。Er を Al_2O_3 の上に置き面積比を $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er} = 145\sim 159$ としている。面積比が 159 で作製したターゲット用試料は EPMA 測定の結果から、組成比が、 $\text{Al}:\text{O}:\text{Er} = 51.8:43.9:4.3$ となっている。

表 4-12 Er-Al-O の作製条件

作製法	rf マグネトロンスパッタリング法
ターゲット	$\text{Al}_2\text{O}_3(99.99\%)$ と $\text{Er}(99.9\%)$
rf power	200 W
基板温度	250°C
堆積圧力	0.27Pa
Ar ガス流量	2 sccm
堆積時間	6 hours

Er-doped Al-O 薄膜は先に述べたようにあらかじめ作製した Er-Al-O ターゲットと Al_2O_3 ターゲットを co-sputter して作製した。以下に Er-doped Al-O 薄膜の作製条件を示す。

表 4-13 Er-doped Al-O 薄膜の作製条件

試料番号	Er-Al-O 07	Er-Al-O 09
rf power (W)	200	
基板温度 (°C)	250	
堆積圧力 (Pa)	0.27	
Ar 導入ガス流量(sccm)	2	
堆積時間 (min)	24	
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er-Al-O}$	43:1	17:1

Er-doped Al-O の基礎物性を表 4-14 に示す。

表 4-14 Er-doped Al-O の基礎物性

試料番号	Er-Al-O 07	Er-Al-O 09
Al 濃度 (at.%)	49.9	42.3
O 濃度 (at.%)	49.7	56.8
Er 濃度 (at.%)	-	0.9
光学ギャップ (eV)	3.23	3.02
膜厚 (nm)	490	550

PL 測定 of 励起光源には Ar⁺レーザーで行った。本来なら DB の関わりを調べるために He-Ne レーザで行いたいのだが、PL 強度が弱すぎて測定不能な状況であったため Ar⁺レーザーを使用した。PL 測定結果を図 4-21 に示す。

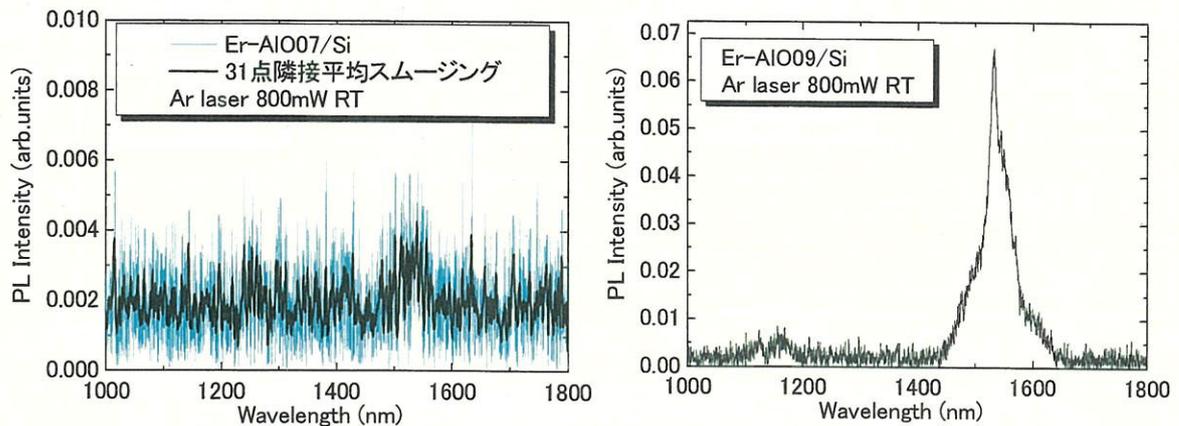


図 4-21 Er-doped Al-O 膜の PL 測定結果

Er-doped Al-O07 の PL 測定結果はスムージングをかけることによって 1500nm 帯に辛うじてピークが確認できる。Er-doped Al-O09 の方ははっきりと Er の PL が確認できる。しかし、いずれも Ar レーザパワーは 800mW と強く、PL 強度は非常に弱いものである。PL 強度を上げるために前節と同様にアニール処理を施した。

前節では 10℃/min の昇温速度で 800℃まで上げてアニールを行ったが目標温度到達後のオーバーシュートを懸念してここでは 1/6 の昇温速度である 100℃/hour で昇温し、800℃、1 時間のアニールを行った。アニール前後の PL スペクトルを図 4-22 に示す。

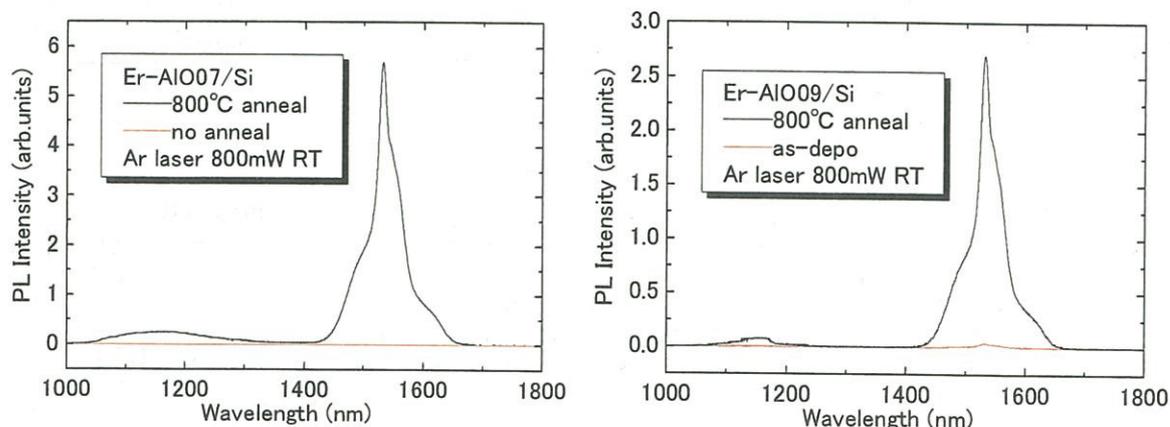


図 4-22 アニール前後の PL スペクトル

図 4-22 より両試料共に大幅に発光強度が増大していることが分かる。図 4-22 ではレーザ強度 800mW であるが 800mW は装置の限界に近く 1/10 の 80mW で測定した結果を図 4-23 に示す。

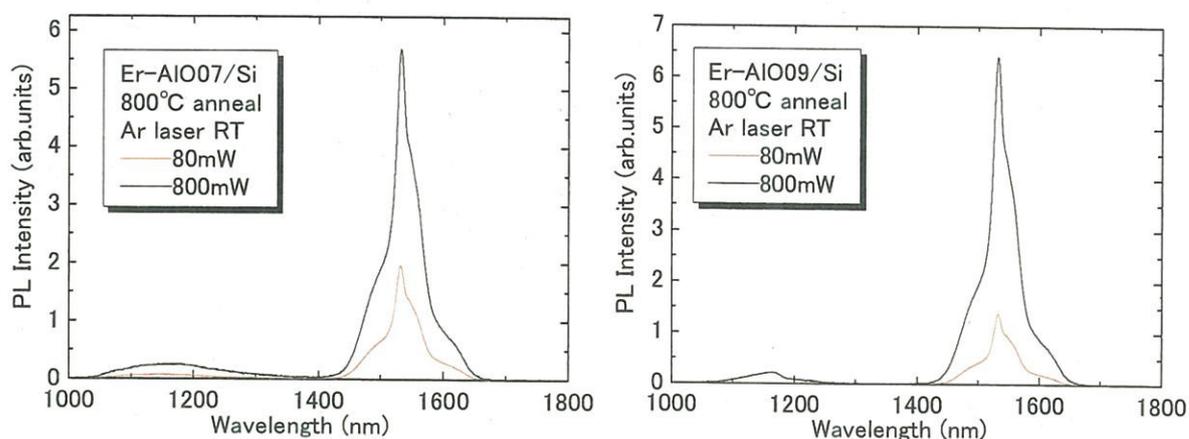


図 4-23 レーザ強度 80mW と 800mW における PL スペクトル

図 4-23 より 80mW でもノイズに対し十分な発行強度が得られている。800°Cアニールを施すことにより Al-O 中で Er の発光強度が十分な値に達するという結果が得られた。このアニール処理を施した試料上に a-Si:H を堆積する。

4.3.3 a-Si:H の堆積

Er-AlO07 上に a-Si:H を堆積させた。堆積条件を表 4-15 に示す。堆積時間は膜厚 50nm を狙って決定した。

表 4-15 Er-AlO07 上の a-Si:H の堆積条件

作製法	rf マグネトロンスパッタリング法	
ターゲット	c-Si(99.999 %)	
rf power	200 W	
基板温度	250℃	
堆積圧力	0.27 Pa	
原料ガス	Ar	2 sccm
	H ₂	1.4 sccm
堆積時間	1 min	

表 4-16 に Er-AlO07 上の a-Si:H の基礎物性を示す。

表 4-17 Er-AlO07 上の a-Si:H の基礎物性

DB 密度 (cm ⁻³)	2.87×10 ¹⁸
g-value	2.0045
□H _{pp} (gauss)	10.7
H 濃度 (at.%)	34.5

膜厚が薄い a-Si:H では表面欠陥の寄与が大きくなることが知られているが^{5,6)}、この試料では DB 密度は 10 の 18 乗を越えた高い値になっている。また g 値が普通の値 2.0055 より小さく、ダングリングボンドが押しつぶされて平面に近い構造になっている可能性⁷⁾、または、Al-O からの酸素がダングリングボンドを持つ Si のバックボンドについていること⁸⁾などが考えられる。

成膜時間が 1 分と短く膜厚も薄いため光学吸収測定では干渉によるあいまいさのために、光学ギャップ、B^{1/2} は算出できなかった。

a-Si:H 堆積前後の PL スペクトルの比較を図 4-24 に示す。

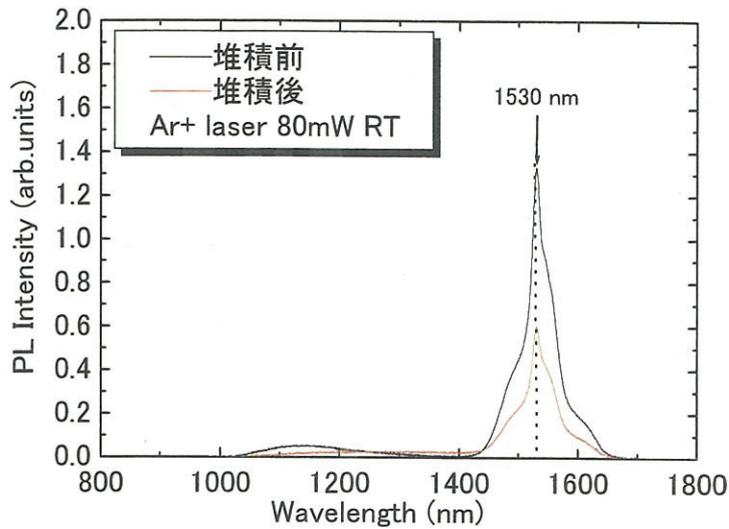


図 4-24 a-Si:H 堆積前後の PL スペクトルの比較

図 4-24 より a-Si:H 堆積後 PL 強度が約 1/3 程度に減少していることが分かる。a-Si:H 膜による励起光の吸収を考えるために図 4-25 に a-Si:H 膜の光学吸収測定結果を示す。

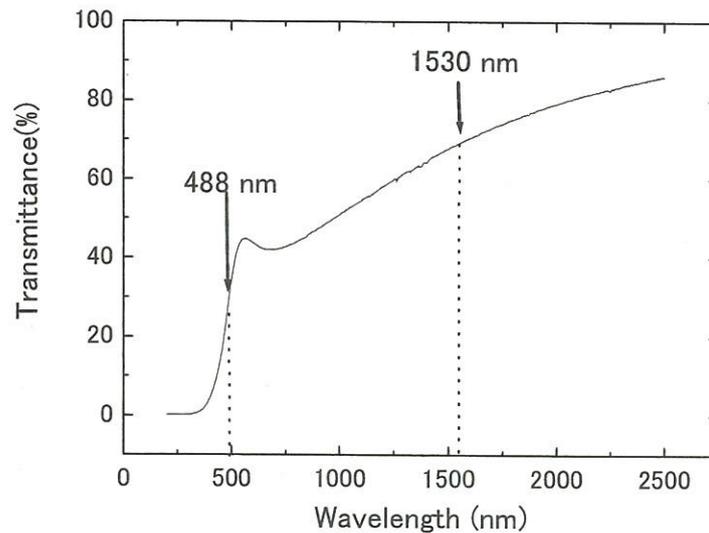


図 4-25 a-Si:H 膜の光学吸収測定結果

図 4-25 より Ar レーザの波長 488nm では 30%しか透過していない。つまり励起光は Er-doped Al-O 層に届くまでに 30%まで減衰していることになり図 4-24 の PL 強度の減少を a-Si:H 膜による励起光の吸収で説明できる。厳密にいうと光学吸収測定は垂直入射であるが PL 測定では約

45° 入射である。またレーザ光の偏光、発光強度の励起光強度依存性(つまり励起光の強度が半分になれば PL も半分になるのかということ。ここでは比例関係にあると暗に仮定して議論している)、レーザ光の径の問題など様々なことを考慮しなければならない。しかしながらこれらのことを考慮に入れても a-Si:H 膜堆積後の PL 強度の減少は a-Si:H 膜による吸収が大きく PL に対する SiDB の寄与はほとんど見えていないと考えられる。

以上より SiDB の影響が ErPL スペクトルの変化に現れるためには試料の構造を改良する必要があると考えられる。まず試料構造をさらに多層膜化する必要がある。これは DRAE に示される SiDB による Er の間接励起が SiDB と Er がお互いに近傍に存在しないと起こらない励起プロセスであると考えられるためである。そのため今回の試料では a-Si:H/Er-doped Al-O 界面が 1 つしかないのだから DRAE による間接励起の影響が PL スペクトルの変化に現れたとしても微々たるものである可能性が高い。更に多層構造化して a-Si:H/Er-doped Al-O 界面を増やし直接励起の ErPL に対し間接励起による ErPL を増加させる必要がある。また Er-doped Al-O の膜厚を薄くする必要がある。

Er-doped Al-O の膜厚が厚ければ厚いほど励起光による直接励起の ErPL が増加し SiDB による間接励起の変化がわかりにくくなる。また図 4-25 の a-Si:H による吸収を抑えるために a-Si:H の膜厚を薄くする必要がある。

4.4 a-Si:H/Er-doped Al-O 積層膜

a-Si:H 中の SiDB による ErPL への影響を見やすくするために、Er-doped Al-O と a-Si:H を交互に積層した多層膜を作製することを試みた。比較のために a-Si:H を堆積していない Er-doped Al-O 膜をも作製した。以後、これを Si のない膜と呼ぶことにする。Er-doped Al-O は前節で述べた ErPL の観測できるように低い堆積圧力を用いて作製した。Er-Al-O ターゲットの作製条件等は表 4-18、4-19 に示す。

表 4-18 Er-Al-O ターゲットの作製条件

作成方法	rf 反応性マグネトロンスパッタリング法
ターゲット	Al ₂ O ₃ (99.99%)と Er(99.9%)
rf power	200 W
基板温度	250 °C
堆積圧力	表 5-2
Ar ガス流量	2 sccm
堆積時間	6 hour

表 4-19 作製条件と Er 濃度

試料名	Er-AIO 08	Er-AIO 10
堆積圧力(Pa)	0.27	0.27
Al ₂ O ₃ :Er の面積比	158:1	120:1
Al 濃度(at.%)	51.8	45.3
O 濃度(at.%)	43.9	48.9
Er 濃度(at.%)	4.2	5.8

作製した試料の構造を図 4-26、Er-doped Al-O および a-Si:H の作製条件を表 4-20 に示す。図 4-26 に示すとおり Er-AIO11.02 と Er-AIO11.04 は a-Si:H である。Er-AIO11.01 と Er-AIO11.03 は Er-AIO10 と Al₂O₃ ターゲットの co-sputter により作製し、Er-AIO11.05 は Er-AIO08 と Al₂O₃ ターゲットの co-sputter により作製した。

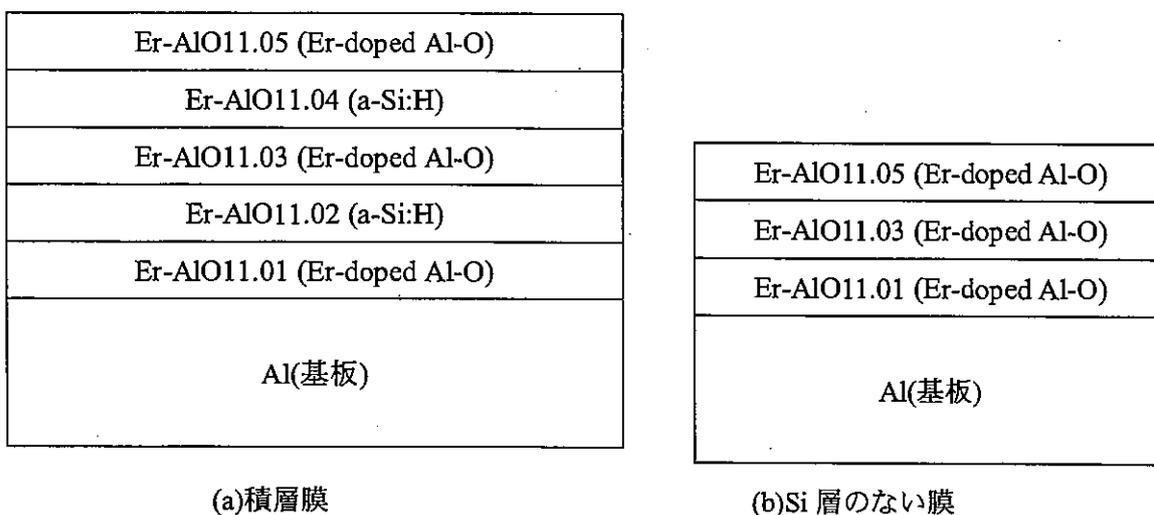


図 4-26 試料の構造

表 4-20 試料の作製条件

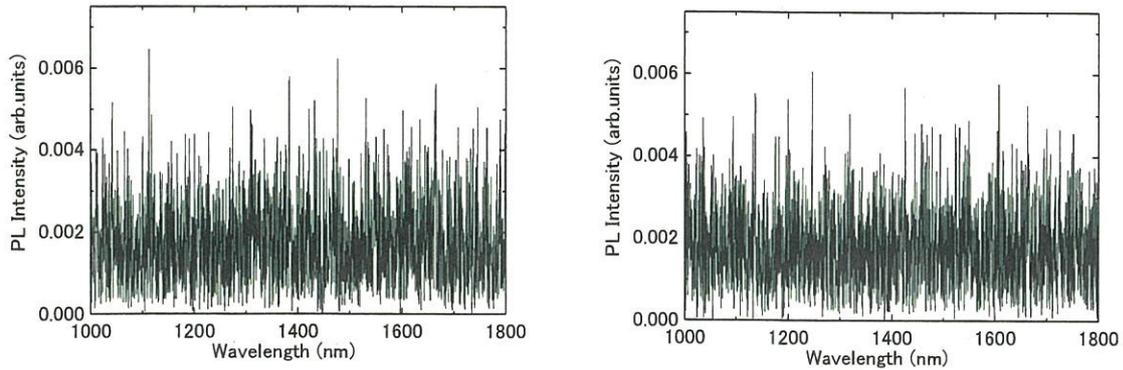
試料名	Er-AlO11.01	Er-AlO11.02	Er-AlO11.03	Er-AlO11.04	Er-AlO11.05
rf power(W)	200				
基板温度(°C)	RT				
堆積圧力(Pa)	0.27				
導入ガス (SCCM)	Ar	2.0			
	H ₂	0	1.4	0	1.4
堆積時間(sec)	15				
Al ₂ O ₃ : Er-Al-O	16:1		16:1		17:1

表 4-21 a-Si:H 層の基礎物性

試料名	Er-AlO11.02	Er-AlO11.04
膜厚(nm)	20	20
水素濃度(at.%)	27.7	26.2
DB 密度(cm ⁻³)	1.28×10 ¹⁹	1.29×10 ¹⁹
g-value	2.0041	2.00396
□Hpp(gauss)	11.7	12.8

a-Si:H 層の基礎物性を表 4-21 に示す。膜厚に関しては触針式表面粗さ測定器により測定した図 4-26(a)の試料の膜厚が約 100nm だったことからそれを 5 等分した値である。

励起光源は DRAE による影響を調べるために He-Ne レーザを用いた。測定温度は 19K で行った。積層膜および Si のない膜の PL スペクトルを図 4-27 に示す。



積層膜

Si層のない膜

図 4-27 19K における PL スペクトル測定結果

積層膜、Si のない膜どちらも Er^{3+} による発光は見られなかった。この原因は Er-doped Al-O の膜厚が薄いため ErPL が弱いことや Al-O 中にある欠陥が励起光および発光を吸収している可能性が考えられる。

4.5 アニール後の a-Si:H/Er-doped Al-O 積層膜

as-depo 状態で Er^{3+} の発光に関する PL スペクトルを確認できなかったため、アニール処理を行った。アニール条件は表 4-21 に示す。

表 4-21 アニール条件

アニール温度	300°C	400°C
アニール時間	1hour	
昇温レート	100°C/hour	
雰囲気	N_2	
ガス流量	0.5 l/min	1.0 l/min

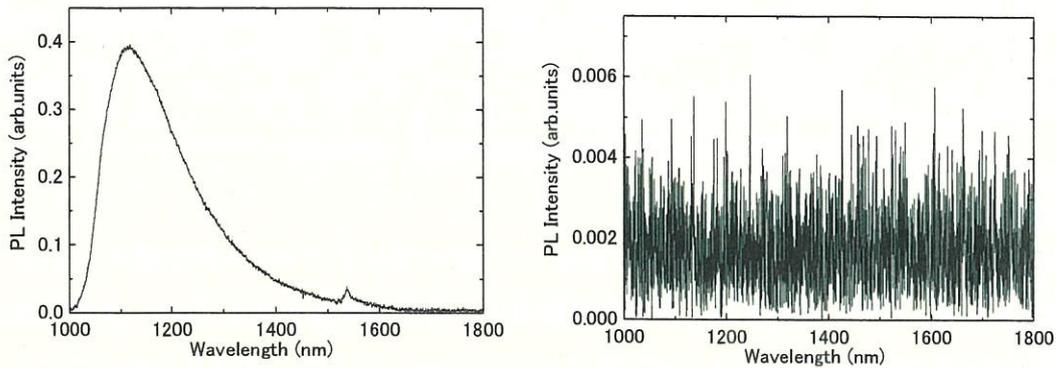
大気雰囲気アニールすると Si が酸化して SiO_2 が形成されてしまうので、それを防ぐために N_2 雰囲気アニールを行った。アニール後の試料の基礎物性を表 4-22 に示す。

表 4-22 アニール後の a-Si:H 層の基礎物性

試料名	300°Cアニール		400°Cアニール	
	Er-AlO11.02	Er-AlO11.04	Er-AlO11.02	Er-AlO11.04
DB 密度(cm^{-3})	1.59×10^{18}	1.86×10^{18}	2.37×10^{18}	3.64×10^{18}
g-value(gauss)	2.0041	2.0041	2.0038	2.0043
■Hpp	7.6	8.8	7.8	9.3
水素濃度(at.%)	26.6	19.4	10.5	9.3

300°Cアニールにおいては ESR 測定の実験が小さく評価がむづかしく、DB 密度、g-value と ■Hpp は as-depo の ESR 信号の強度比によりおよその値を算出している。

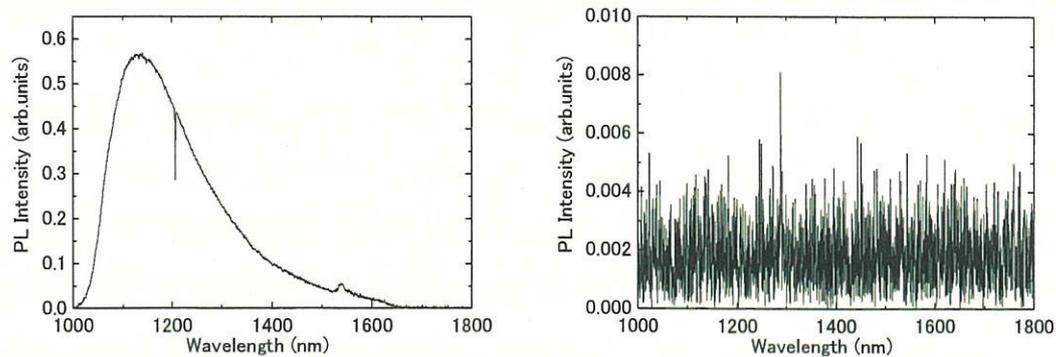
アニールした試料の測定温度 19K における PL スペクトルを図 4-28、4-29 に示す。



積層膜

Siのない膜

図 4-28 19K における PL スペクトル測定結果(300°Cアニール)



積層膜

Siのない膜

図 4-29 19K における PL スペクトル測定結果(400°Cアニール)

Si のない膜においては、300℃アニールの結果でも 400℃アニールの結果でも、Er³⁺の発光は観測されなかった。しかし、積層膜においてはアニールすることで、信号強度は小さいものの、Er³⁺の PL スペクトルが観測された。このことから a-Si:H が PL スペクトルに何らかの影響を与えていることが明らかである。また、積層膜においては 1120nm 付近に強いブロードなピークが観測された。

図 4-30 にアニール温度に対する DB 密度の変化を示す。

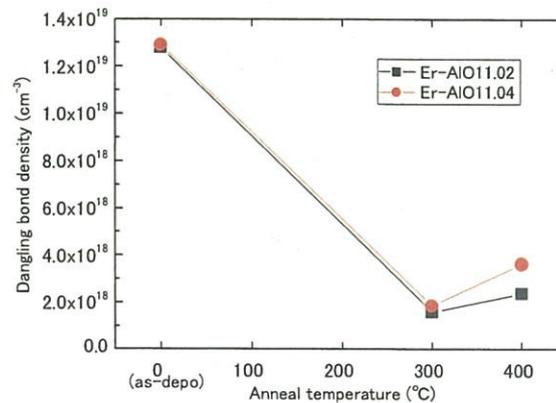


図 4-30 アニール温度に対する DB 密度の変化

as-depo 状態で最も DB 密度が高い理由は、基板温度が室温であることと、膜厚が 20nm と薄いためである。300℃アニール後に大きく DB 密度が減少した理由は、アニールによる構造緩和によるものと考えられる。さらに、400℃アニール後においては水素脱離が起こったため DB 密度が増えたものと考えられる。

ここで PL スペクトルと DB 密度を比較して考えると、300℃アニール後から 400℃アニール後にかけて DB 密度がわずかに増えているが、それに伴って 1120nm 付近のブロードな PL 強度もわずかに強くなっている。このことから、1120nm (1.1eV) の PL ピークは DB によるものと考えられる⁹⁾。アニール前には、図 4-27 に示すように、この PL は観測されないが、この状態では図 4-30 から分かるように DB 密度が非常に大きいので、PL に寄与する光励起キャリアが減少するためであると解釈される⁹⁾。

1540nm 付近の ErPL に関しては、信号強度が小さく、1120nm ピークの裾の影響が大きく、はっきりしたことは言えないが、300℃アニールと 400℃アニールではあまり大きな変化は見られない。SiDB の密度の変化はこの二つのアニール温度ではわずかであるから、DRAE のメカニズムによって、Al-O 中の Er に SiDB におけるキャリア捕獲の際のエネルギーが伝達されたと考えることは可能である。アニール前の大きな密度の SiDB は 1120nm の PL ピークが観測されない

ことと原因は同じで、光励起キャリアが減少するためであると考えられる。

Si のない膜では ErPL が確認できず積層膜でのみ ErPL が観測されたという点を考慮すると、薄い a-Si:H 層が場所的に離れた Al-O 中の Er の励起に重要な役割を担っていることは確かである。Al-O の代わりに SiO₂ を用いた類似の実験が最近 Chang 等によって報告されている¹⁰⁾。Si-rich の Si-O 層を Er 添加 SiO₂ 層に挟み込んだ多層構造において 1100°C までのアニールによって ErPL が増加するというものである。従来 Er 添加 SiO₂ において Si ナノ結晶が ErPL の増強に寄与するという報告があるが、Chang 等の報告によれば、ナノ粒子が結晶になっているよりもアモルファスであるほうが PL 増強の効果が大きい結果になっており、SiDB が場所的に離れた Er の励起に寄与していることを示唆するものである。

第 4 章の参考文献

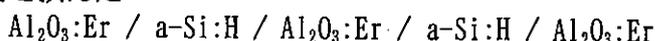
- 1) I. Yassievich, M. Bresler, O. Gusev: *J. Non-Cryst. Solids*, 226 (1998) 192.
- 2) M. Kumeda, H. Itoh, N. Shitakata, T. Shimizu: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 664 (2001) A10.4.1.
- 3) E. A. Konstantinova, B. V. Kamenev, P. K. Kashkarov, V. Yu. Timoshenko, V. Kh. Kudoyarova, E. I. Terukov: *J. Non-Cryst. Solids*, 282 (2001) 321.
- 4) G. N. van den Hoven, E. Snoeks, A. Polman, J. W. M. van Uffelen, Y. S. Oei, M. K. Smit; *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 3065.
- 5) T. Shimizu, X. Xu, H. Kidoh, A. Morimoto, M. Kumeda; *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 5045.
- 6) T. Shimizu, M. Shimada, M. Kumeda; *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 6327.
- 7) N. Ishii, M. Kumeda, T. Shimizu; *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (1981) L673.
- 8) S. Otsubo, M. Saito, A. Morimoto, M. Kumeda, T. Shimizu; *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1999.
- 9) B. A. Wilson, A. M. Sergent, J. P. Harbison; *Phys. Rev. B* 30 (1984) 2282.
- 10) J. S. Chang, J. H. Jhe, M. S. Yang, J. H. Shin, K. J. Kim, D. W. Moon; *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 181909.

第5章 まとめ

光ファイバー通信に用いられるシリカガラスの最低損失波長領域に発光遷移を呈するErは、光回路技術の要素として注目されている。Erを種々の母体化合物に添加した研究が報告されているが、a-Si:Hを母体材料として用いれば、構造柔軟性が大きくErを析出なく多く添加できること、反転対称性があると禁止遷移になるのでアモルファス構造は反転対称性を破るのに有利であること、直接遷移に比べて母体材料を介した間接遷移のため励起効率が良いこと、a-Si:Hの作製は詳細にわたって培われた結晶シリコンテクノロジーを応用できること、など有利な点が多いと期待される。

a-Si:H中に添加されたErの発光効率を高めるためには、先ず、発光機構・励起機構の知見を得ることが必要となる。これまでに、a-Si:H中に添加されたErの発光励起機構として、光励起されたキャリアがSiダングリングボンドに捕獲されるときに放出されるエネルギーをオージェプロセスを介してErの第1励起状態に輸送するというモデルが提唱されている。このモデルは、これまで、a-Si:Hの中で厄介者でしかなかったダングリングボンドが有用な働きをするものとして興味深いとその妥当性は確かめられていない。

Siダングリングボンドの果たすEr発光に対する役割を調べるために、Siダングリングボンドが存在する場所と発光に関わるErの存在する場所とを空間的に分離することを考え、Erを光学ギャップの大きい薄膜材料に添加して、その上にダングリングボンド密度を制御してa-Si:Hを作製した。光学ギャップの大きな材料としてLiNbO₃結晶薄膜とアモルファスAl₂O₃薄膜を用いたが、界面が一層だけの場合は、Erの発光に対するa-Si:H堆積による発光の増大は観測されなかった。観測の感度を上げるために、Erを添加したアモルファスAl₂O₃薄膜のあいだに約20nmの厚さのa-Si:H層を挟んだ



の多層構造を作製し、300℃でアニールした所、Erの発光が観測された。a-Si:Hを挟まないEr添加Al₂O₃の三層構造だけでは同じアニール条件でErの発光は観測されないことから、a-Si:Hが空間的には離れたErの励起に何らかの影響を及ぼすことを示している。しかし、これがSiダングリングボンドを介した励起エネルギー移行によるものかどうかはまだ明らかではない。Er添加Al₂O₃とa-Si:Hの厚さを変えたり、a-Si:Hのダングリングボンド密度を変えたりした実験を行って詳細な発光特性を調べる必要がある。

さらに、Erのまわりの結晶場の影響を配位子場理論に基づいて考察した。、rfマグネトロンスパッタリング法により作製したEr添加a-Si:Hの19Kでのフォトルミネッセンススペクトル測定結果より、Erの基底状態⁴I_{15/2}のシュタルク準位と第1励起状態⁴I_{13/2}の一番下の準位のエネルギーを定量的に求めた。等価演算子法を用いて、Erの周りの結晶場を計算した結果と低温（19K）での実験で得られたスペクトルとを比較することにより、Erの入り方を明らかにしてきた。素性のはっきりしないパラメータを用いるのではなく、波動関数に基づいてシュタルク準位を計算して、Erを囲む酸素の作る正8面体が歪んだ構造がErの発光スペクトルと矛盾しない結果を与えることを示した。また、発光スペクトルが低エネルギー側ほど広い幅を示すのは、アモルファス物質固有の構造乱れがその主な原因であることを示した。