

周期的構造変調層を形成したSiナノ結晶分散薄膜の電気的・光学的性質

著者	猪熊 孝夫
著者別表示	Inokuma Takao
雑誌名	平成12(2000)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	1999-2000
ページ	26p.
発行年	2001-03
URL	http://doi.org/10.24517/00053786



KAKEN
2000
47

金 沢 大 学

周期的構造変調層を形成した Si ナノ結晶分散薄膜の電氣的・光学的性質
(11650319)

平成 11 年度～平成 12 年度科学研究費補助金（基盤研究 (C)(2)）研究成果報告書

平成 13 年 3 月

研究代表者 猪 熊 孝 夫
(金沢大学工学部助教授)

金沢大学附属図書館



8000-96474-0

学

は し が き

Si ナノ結晶分散薄膜は、本研究室で開発した Si 系発光材料であり、SiO₂ 中に粒径 2～3 nm の Si ナノ結晶が分散した構造をもっている。本材料は、光励起により極めて強い赤色発光を示す一方、電気伝導度が小さく、電界発光素子を形成した時の電流注入の困難さが課題となっている。また、発光スペクトルの半値全幅は約 0.3 eV にも及ぶため、発光波長の選択性を向上させることが望まれている。

本研究は、Si ナノ結晶分散薄膜において膜厚方向に結晶サイズ分布の周期的な変調を与え、電流注入効率および発光波長選択性を向上させることを目的とした。発光効率の高い高抵抗層と Si リッチな低抵抗層を多層化することにより、発光効率の低下を最小限に抑えるとともに電気伝導度の増加を図る。さらに、適切な積層周期で形成することにより、結晶サイズ分布の変調に伴う屈折率変調を利用した分布ブラッグリフレクタ構造を形成し、発光波長の選択性を得ることを目的とした。

研究組織

研究代表者 : 猪熊 孝夫 (金沢大学工学部助教授)
: 長谷川 誠一 (金沢大学自然科学研究科教授)

研究経費

平成11年度	2,500千円
平成12年度	1,000千円
計	3,500千円

研究発表

(1) 学会誌等

Takao Inokuma and Seiich Hasegawa,

“Quantum chemical study on electronic excited states in silicon clusters passivated by hydrogen and oxygen atoms”

Proceeding of 25th International Conference on the Physics of Semiconductor, 印刷中.

(2) 口頭発表

猪熊孝夫, 板津輝彦, 倉田喜博, 長谷川誠一

「周期的屈折率変調層を有する Si ナノ結晶分散薄膜の光学的特性」

応用物理学会, 平成 11 年 9 月 3 日.

猪熊孝夫, 長谷川誠一

「Si クラスターの電子励起状態」

応用物理学会, 平成 11 年 9 月 3 日.

本田聡, 藤井諭, 倉田喜博, 猪熊孝夫, 長谷川誠一

「急速熱アニーリングによるナノクリスタル生成過程の制御」

応用物理学会, 平成 12 年 3 月 31 日.

本田聡, 猪熊孝夫, 倉田喜博, 長谷川誠一

「Si ナノ結晶分散薄膜スラブ型導波路の光伝搬特性」

応用物理学会, 平成 12 年 9 月 6 日.

1. はじめに

1.1 背景

半導体超微粒子の光学的性質は 80 年代から盛んに研究され始め、ナノメートルサイズの半導体結晶（ナノ結晶）の興味深い性質の多くが明らかにされてきた。当初は主として光学的非線形性や高速な光応答が注目されており、CdS, CuCl 等の直接遷移型半導体を対象にした研究がほとんどであった。いくつかの研究グループでは、間接遷移型半導体である Si のナノ結晶についても研究がなされ発光現象も報告されていたが、当時はそれほど注目されることはなかった。近年のように Si ナノ構造の発光現象が注目を集めるようになったのは、Canham による多孔質シリコン (Porous Silicon: PS) に関する報告 1) に端を発している。PS は、電気化学的エッチングによって Si 単結晶表面にナノメートルスケールの柱状構造を形成したものであり、室温で強いフォトルミネセンス (PL) を示す。その量子効率最高 10% にも及ぶといわれ、Si 系発光素子への期待が高まった。PS 中には数 nm の Si 結晶粒の存在が確認されており、それらが発光に関与していることは間違いないようである。

PS は Si 系発光材料の草分け的存在であるが、材料としての特性に全く問題がないわけではない。まず、PS の発光特性は表面の化学結合状態に極めて敏感で、ときに不安定でさえあることが明らかになった。またエッチングによって生じる表面の微細な凹凸は PS の本質であり、これを解消することはできない。こうした表面構造の複雑さや不安定さは素子化の妨げになるとも考えられる。微細加工による素子形成や特性の安定化を目指した場合、一般には平坦な薄膜形状が望まれる。Si ナノ結晶分散薄膜は、安定な Si 酸化物薄膜中に Si ナノ結晶を生成した材料であり、PS のもつ問題点を解消した Si 系発光材料といえる。

1.2 研究目的

Si ナノ結晶 (nc-Si) 分散薄膜は、本研究室で開発した Si 系発光材料であり、SiO₂ 中に粒径 2 ~ 3 nm の nc-Si が分散した構造をもっている。本材料は、光励起により極めて強い赤色発光を

示す一方、電気伝導度が小さく、電界発光素子を形成した時の電流注入の困難さが課題となっている。また、発光スペクトルの半値全幅は約 0.3 eV にも及ぶため、発光波長の選択性を向上させることが望まれている。

本研究は、nc-Si 分散薄膜において膜厚方向に結晶サイズ分布の周期的な変調を与え（右図参照）、電流注入効率および発光波長選択性を向上させることを目的とした。発光効率の高い高抵抗層と Si リッチな低抵抗層を多層化することにより、発光効率の低下を最小限に抑えるとともに電気伝導度の増加を図る。さらに、適切な積層周期で形成することにより、結晶サイズ分布の変調に伴う屈折率変調を利用した DBR (Distributed Bragg Reflector) 構造を形成し、発光波長の選択性を得る。

本研究の特色は、nc-Si 分散薄膜に周期的な構造変調を与えることにより、発光素子へ応用する上での 2 つの課題、すなわち電流注入効率および発光波長の選択性、を同時に解決できる点にある。本研究は nc-Si 分散薄膜について新しい特性制御法を提案するものであり、これによって得られた成果は、nc-Si 分散薄膜を用いた発光素子の効率向上と素子設計の自由度の拡大に寄与するものと予想される。将来的には、集積回路への光素子組み込みや光・電子複合集積回路の実現に結びつくことが期待される。

本研究室では、アモルファス (*a*-)SiO_x を 1000 °C 以上で熱処理することによって nc-Si が分散生成され、発光効率が著しく向上することを初めて明らかにした。nc-Si 分散薄膜の作製条件と構造および光学的性質との関連を研究した成果は、国際的にも高い評価を得ている。多くの Si 系発光材料の中で、nc-Si 分散薄膜は、化学的安定性や平滑性、微細加工の容易さなどから、応用面で最も期待されている材料のひとつである。当研究室では、本研究課題の遂行以前に、nc-Si 分散薄膜を発光層に用いた電界発光素子を作製し、電界励起による発光特性評価を行った。当該研究、電気伝導機構ならびに電子線励起による発光特性（カソードルミネセンス）に関する研究結果から、光励起時と電界励起時とでのキャリア生成機構に大きく異なることが分かった。さらに、通常の方法で作製した均一な nc-Si 分散薄膜では、その特性を制御する自由度が小さく、高効率の発光素子形成のために要求される特性を満たすことが困難である

ことが分かった。そのため、特性制御の自由度を大きくする方法を考案する必要が生じた。

nc-Si 分散薄膜は、ベースとなる $a\text{-SiO}_x$ 薄膜の堆積にプラズマ CVD 法を用いているため、容易に制御性よく組成変調を加えることが可能である。本研究は、生成される nc-Si のサイズ分布がベースとなる $a\text{-SiO}_x$ の組成で良好に制御できること、および $a\text{-SiO}_x$ の組成は原料ガスの流量比によって容易に制御できること、を利用するものである。

2. 研究方法

2.1 研究計画

α -SiO_x 薄膜に組成変調層を形成する上での最適な堆積条件および熱処理条件を明らかにする。また、組成の深さ方向プロファイル分析および微細構造の評価を行う。

α -SiO_x 薄膜は、現有設備の外熱式プラズマ CVD 装置を用い、シラン (SiH₄) と酸素 (O₂) を原料ガスとして堆積する。組成変調は、酸素流量を変化させることにより実現する。酸素流量の変化に対するプラズマ状態の変化をリアルタイムで調べるため、プラズマ発光分光分析を行う。この結果から、酸素流量の変化に対してプラズマ状態の速い応答が得られる条件（ガス総流量・排気速度等）を探る。試料は成膜後、現有の電気炉において 1100°C で 1 時間の熱処理を行い、膜中に nc-Si を分散生成させる。

成膜直後の試料および熱処理後の試料について、現有の X 線光電子分光装置 (XPS) により、深さ方向の組成分布およびその熱処理による変化を調べる。熱処理後の試料に関しては、本学理学部所有の透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察を行い、nc-Si のサイズ分布等を調べる。次に、試料の電気的および光学的性質を調べ、周期的構造変調の効果について明らかにする。周期的構造変調を形成することによる光学的性質の変化を調べるために、透過スペクトルならびにフォトルミネセンススペクトルを測定する。さらに、試料に電極を形成し、現有設備を用いて電気伝導度および電界発光特性を測定し、周期的構造変調の効果を調べる。

2.2 試料作製

2.2.1 薄膜堆積

Si ナノ結晶分散薄膜は、プラズマ CVD 法で成膜したアモルファスシリコンサブオキシド (α -SiO_x, $x < 2$) をベースにして作製する。 α -SiO_x 薄膜の堆積に用いた外熱式誘導結合型プラズマ CVD 装置を図 1 に示す。基板の置かれる反応管は熔融石英製であり、反応室壁面からの金

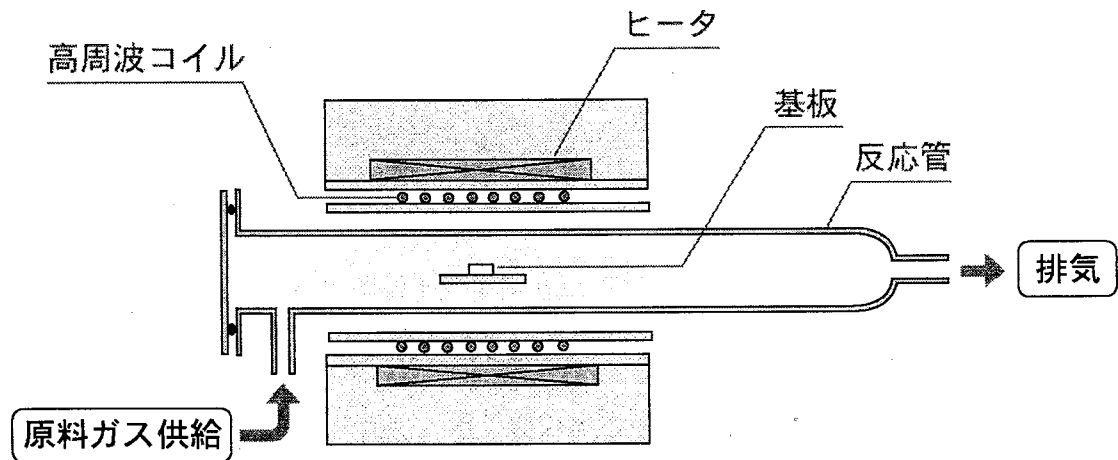


図 1. 外熱式誘導結合型プラズマ CVD 装置

属汚染は生じない。反応管の周囲に巻かれた銀コイルに高周波電力を印加することにより、反応室に高周波プラズマを発生させる。プラズマ CVD 法では、原料ガスの流量比 $[O_2]/[SiH_4]$ を変化させることにより、組成 x を 0 ~ 2 の範囲で自由に制御できる。表 I に、本研究で用いた試料の堆積条件を示す。

表 I. $a-SiO_x$ 薄膜の堆積条件.

SiH ₄ 流量	0.8 sccm
O ₂ 流量	0.4 - 0.88 sccm
堆積時ガス圧力	22.5 Pa
堆積温度	300°C
印加 RF 電力	10 W
RF 周波数	13.56 MHz

2.2.2 熱処理

適切な組成を持った $a-SiO_x$ 薄膜を 1000°C 以上の高温で熱処理することで Si および SiO₂ への相分離が起こり、SiO₂ 膜中にナノメートルサイズの Si 結晶を析出させることができる。熱処理には通常の管状電気炉あるいは赤外線急速加熱装置を用いた。管状電気炉における熱処理は乾燥窒素雰囲気中で、また急速加熱装置の場合は真空中で処理を行った。この方法によって、平

坦で均一な Si 超微粒子分散薄膜が得られる。

2.3 評価方法

2.3.1 透過電子顕微鏡観察

透過電子顕微鏡観察には Si 基板の上に堆積した試料を用いた。断面観察用の試料まず試料面を張り合わせた後、短冊状にカットし、イオンミリングにより最終的な薄片化を行った。観察には、日本電子 JEX-2000CX を用い、電子線の加速電圧 200kV として断面方向から観察した。

2.3.2 フォトルミネセンス

フォトルミネセンス測定には、熔融石英基板の上に堆積した試料を用いた。励起光には Ar⁺ イオンレーザの 488nm 線を用い後方散乱配置により測定した。分光検出系には、浜松ホトニクス of フォトニックマルチチャンネルアナライザ (PMCA) C7430 を用いた。試料の発光は、ローパスフィルタを通った後、PMCA 装置のファイバースコープヘッドに集光され、回折格子型ポリクロメータにより分光された後、CCD により同時検出される。

2.3.3 電気伝導特性

電気伝導測定には、低抵抗 ($\sim 0.01 \Omega \text{ cm}$) の Si 基板の上に堆積した試料を用いた。基板の低抵抗 Si を下部電極とし、試料の上に金を 200nm 蒸着し上部電極とした 2 端子法により電流-電圧特性を測定した。

3. 研究成果

3.1 Si ナノ結晶分散薄膜の基本的特性

3.1.1 構造

図 2 は、熱処理後の試料の高分解能断面 TEM 像である。Si 結晶の (111) 面間隔に相当する 0.31nm 間隔の格子像を観測され、多数の Si ナノ結晶の存在が確認できる。図 3 は、こうした TEM 写真から見積もった Si 結晶の粒径分布である。SiO_{1.3} 薄膜および SiO_{1.65} 薄膜を 1100°C で 1 時間熱処理した試料中に生成された Si ナノ結晶の平均粒径は、それぞれ 3.4nm および 2.5 nm であり、いずれの試料においても 5 nm 以上の大きさの結晶は見られなかった。ナノ結晶の形

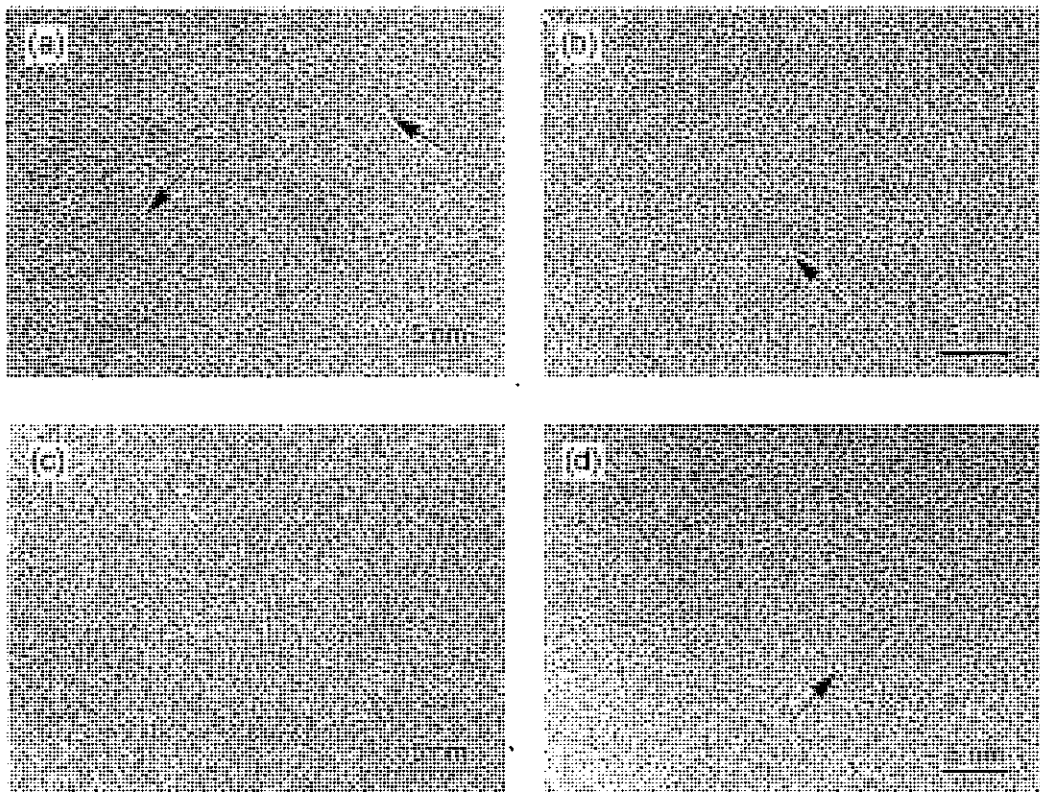


図 2. 高温熱処理した $a\text{-SiO}_x$ 薄膜の高分解能断面 TEM 像。それぞれの試料の組成 x と熱処理温度 T_a は次の通りである。(a) $x = 1.3$, $T_a = 1100^\circ\text{C}$, (b) $x = 1.65$, $T_a = 1100^\circ\text{C}$, (c) $x = 1.80$, $T_a = 1100^\circ\text{C}$, (d) $x = 1.65$, $T_a = 900^\circ\text{C}$.

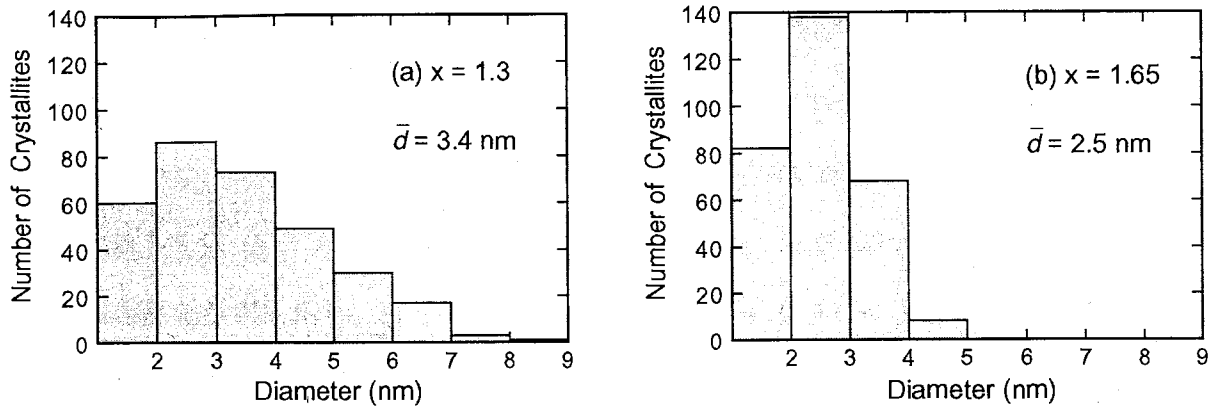


図 3. 1100°C で 1 時間熱処理した試料中に生成された Si 結晶のサイズ分布。(a) $x = 1.3$, (b) $x = 1.65$ 。

状は必ずしも球形ではなく、楕円体のもの数多くも見うけられた。また、双晶や積層欠陥をもつ結晶粒も見られた。粒径 1.5 nm 以下の結晶はほとんど見られず、相分離によって生成した Si 相が結晶化するためには、ある程度の大きさが必要とされるようである。こうした結果は、アモルファス Si からの固相結晶化過程に関して提唱されている「臨界粒径」のようなものが、 $a\text{-SiO}_x$ からのナノ結晶生成過程においても存在することを示唆するものである。

Si 結晶のサイズを決定するパラメータは、主として組成である。組成 x が化学量論比の 2 に近づくと、形成される結晶サイズは小さくなるが、熱処理温度または熱処理時間にはあまり依存しない。TEM 観察により、 $x > 1.0$ の試料において 1000°C 以下の熱処理では Si 結晶は形成されないことが確認された。

3.1.2 光吸収特性

Si 超微粒子分散薄膜の光吸収スペクトルを図 4 に示す。図中で、実線は 1100°C、1 時間の熱処理後の試料のスペクトル、破線は未処理の試料のものである。また、参考のため Si バルク結晶の吸収スペクトルも示してある。熱処理後の試料のスペクトルは、熱処理前に比較してなだらかになっており、吸収係数の立ち上がる光子エネルギーの閾値は小さくなっていることがわかる。 $a\text{-SiO}_2$ のバンドギャップは 8 ~ 9 eV であり、 $a\text{-SiO}_x$ ($x < 2$) における 8 eV 以下の吸収

には、膜中に多数存在する Si-Si 結合に起因した電子準位が主に関与している。したがって、こうした吸収スペクトルの変化は、Si-Si 結合あるいはその周囲の構造に変化が生じたことを意味する。特に吸収の閾エネルギーの減少は、Si-Si 結合、つまり Si 原子の凝集が起こったことを示しており、実際 TEM 観察によって Si ナノ結晶の生成が確認されている。熱処理後の試料のスペクトルは Si ナノ結晶による吸収と考えられるが、Si 結晶相の体積分率の不確かさや粒径分布の影響などもあり、Si ナノ結晶のバンドギャップを正しく求めることは困難である。

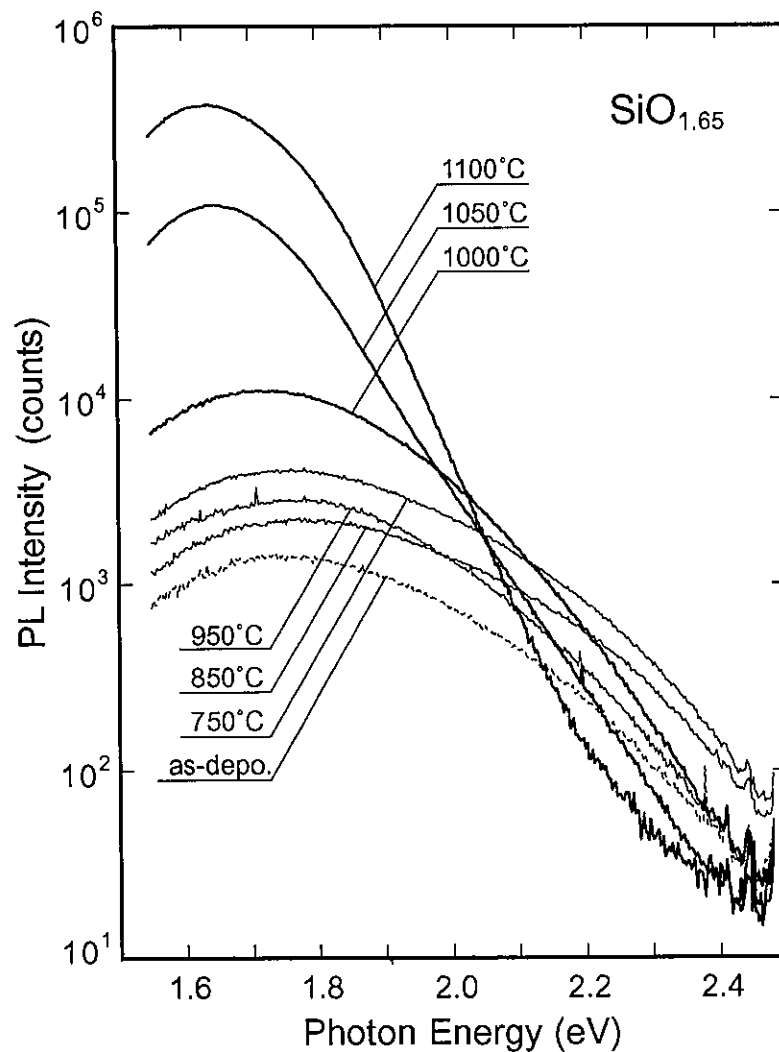


図 4. $a\text{-SiO}_x$ 薄膜の光吸収スペクトル。波線は堆積したままの試料のスペクトルを、実線は 1100°C, 1 時間の熱処理後のものである。比較のために、バルク Si の光吸収スペクトルも点線で示してある。

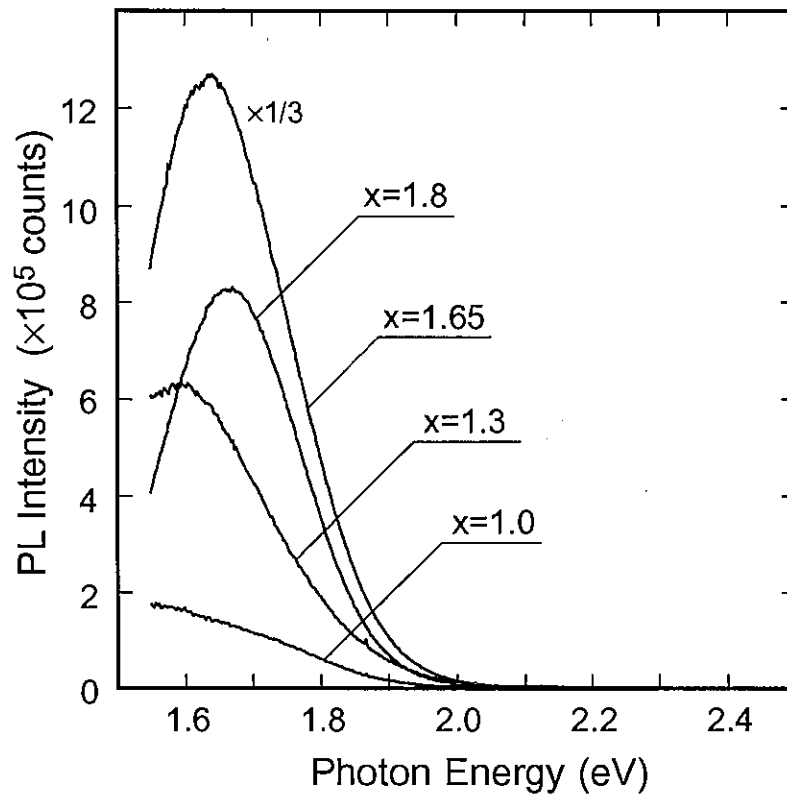


図 5. $a\text{-SiO}_{1.65}$ 薄膜の PL スペクトルの熱処理による変化。相対的に太い線で示したスペクトルは、TEM 観察により Si ナノ結晶の存在が確認された試料のものである。

しかしながら、図 2 を見ると Si ナノ結晶による吸収の閾エネルギーは、確かにバルク結晶よりも高いようである。さらに、組成 x 、つまり Si 結晶のサイズに依存してスペクトル形状が変化しており、これらの結果は Si ナノ結晶における電子・正孔対の量子閉じこめ効果を反映しているものと考えられる。

3.1.3 発光特性

図 5 は、熱処理による SiO_x の PL スペクトルの変化を示したものである。励起光は Ar^+ レーザの 488 nm 線を用いた。 $a\text{-SiO}_x$ ($x < 2$) が可視波長域の PL を示すことは既に知られており、950°C 以下の熱処理した試料に見られる PL は、アモルファス相からのものと考えられる。熱処理温度が 1000°C を超えると、1.6 eV 付近の PL 強度が急激に増加し、1100°C の試料におい

ては未処理の試料に比較して2桁以上ピーク強度が大きくなっている。こうした PL の振舞いは明らかに Si ナノ結晶の生成と強い相関をもっており、1000°C 以上の熱処理で現われる PL バンドには Si ナノ結晶が関与していると考えられる。この PL バンドの形状はガウシアンであり PS の PL スペクトルと極めて類似しているが、そのスペクトル幅は典型的な PS よりも狭いようである。

図4に示した吸収の閾エネルギーと PL ピークエネルギーを、高温熱処理後の試料について比較すると、PL には約 0.2 eV のストークスシフトが見られることがわかる。この比較的大きなストークスシフトとガウス型のスペクトル形状は、励起状態における格子緩和の大きさを反映している。したがって、観測された PL については、ナノ結晶表面の局在状態を經由した発光などが起源の一つとして考えられる。しかしながら、他の研究グループからは、発光の起源が電子正孔対の直接再結合であることを示唆する結果も得られており、予断を許さない。

3.1.4 電気伝導特性

図6に、 $\text{SiO}_{1.3}$ 薄膜の電流-電圧特性を示す。熱処理により約2桁伝導度が上昇することがわかる。酸素含有量の増加に伴い電気伝導度は減少するが、他の組成の試料についてもほぼ同様の結果となる。微細構造解析の結果と合わせて考えると、この伝導度の変化は、Si ナノ結晶の生成によると考えられる。さらに、得られた電流-電圧特性は非線形であり、電流が電圧の約2乗に比例して増加するスーパーリニアな特性となっている。これは、いわゆる空間電荷制限電流にみられる特性であることから、試料中に生成された Si ナノ結晶に電荷の蓄積が起こっていることが推測される。また、印加電圧を反転させた場合、特性が変化しており、下部電極と上部電極の材料の違いが反映されているものと考えられる。

3.2 周期的構造変調層の効果

3.2.1 光学的性質

a. 多層構造の設計

実際に周期的構造変調層を形成するのに先立ち、数値シミュレーションにより DBR 構造の

図 6. SiO_{1.3} 薄膜の電流－電圧特性。

光学スペクトルの予測を行った。シミュレーション法は、本研究で用いたような多層膜構造の計算に適した分離法を用いた。分離法の概要を以下に述べる。

DBR は、光の伝搬方向に複素屈折率が周期的に変化している構造である。そこで、周期的多層膜と同じ考え方で、DBR を解析することができ、この方法を分離法という。解析モデルを図 5-11 に示す。このモデルでは、屈折率が異なる二つの領域が交互に周期的に配置されており、この中を伝搬する光の入出力の関係を、以下で定義する特性行列によって表すことができる。

図 5-11 のように、複素屈折率 n_2 、領域長 h_2 の領域と、複素屈折率 n_3 、領域長 h_3 の領域とが交互に並んでいるとする。また、境界面の法線と光の進行方向とのなす角を複素屈折率が n_2 の領域中で θ_2 、複素屈折率が n_3 の領域で θ_3 とする。特性行列 M_2 は、波動方程式から次式で定義される。

$$\begin{bmatrix} U(0) \\ V(0) \end{bmatrix} = \mathbf{M}_2 \begin{bmatrix} U(z) \\ V(z) \end{bmatrix} \quad (1)$$

ここで、電界 E と磁界 H が変数分離によって表現できると仮定しており、 $U(z)$ と $V(z)$ は、電界 E または磁界 H の z 依存性を表している。図 5-11 のように、光の伝搬方向を z 軸の正の方向に選び、入射面を xz 面とすると、TE モード ($E_x = E_z = 0$) に対して、 $U(z) = E_y(z)$ 、 $V(z) = H_x(z)$ 、TM モード ($H_x = H_z = 0$) に対して、 $U(z) = H_y(z)$ 、 $V(z) = -E_x(z)$ である。なお、添字は、電界または磁界の各軸方向成分を表す。

次のようなパラメータ

$$\beta_2 = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 h_2 \cos\theta_2 \quad (2)$$

$$\beta_3 = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_3 h_3 \cos\theta_3 \quad (3)$$

$$p_2 = n_2 \cos\theta_2 \quad (4)$$

$$p_3 = n_3 \cos\theta_3 \quad (5)$$

を導入すると TE モードに対する特性行列 \mathbf{M}_2 は

$$\mathbf{M}_2 = \begin{bmatrix} \cos\beta_2 & -\frac{i}{p} \sin\beta_2 \\ -ip \sin\beta_2 & \cos\beta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\beta_3 & -\frac{i}{p} \sin\beta_3 \\ -ip \sin\beta_3 & \cos\beta_3 \end{bmatrix} \quad (6)$$

となる。多層膜全体の特性行列 \mathbf{M} は、複素屈折率 n_2 の領域と複素屈折率 n_3 の領域が交互に N 周期並んでいるとすると、

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_2^N = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (7)$$

で与えられる。分離法を用いて DFB や DBR を解析するときは、式 (2) から式 (5) において

$$n_2 = n_{r0} + \Delta n, \quad n_3 = n_{r0} - \Delta n$$

$$h_2 = h_3 = \frac{\Lambda}{2}, \quad \theta_2 = \theta_3 = 0 \quad (8)$$

とおくと便利である。ここで、 n_{r0} は媒質の平均屈折率、 Δn は n_{r0} からのずれである。また、 Λ は回折格子の1周期のピッチで、DFBやDBRの領域長 L は、 $N\Lambda$ となる。さらに、 $\theta_2 = \theta_3 = 0$ のときは、TEモードに対する特性行列と、TMモードに対する特性行列は同じになる。DFBやDBRの外部が空気の場合、空気との界面での境界条件（電界 E の接線成分が等しい、磁界 H の接線成分が等しい）から、パワー透過率 T とパワー反射率 R は式(7)の行列要素を用いて

$$T = \left| \frac{2}{(m_{11} + m_{12}) + (m_{21} + m_{22})} \right|^2 \quad (9)$$

$$R = \left| \frac{(m_{11} + m_{12}) - (m_{21} + m_{22})}{(m_{11} + m_{12}) + (m_{21} + m_{22})} \right|^2 \quad (10)$$

で与えられる。

実際に作成する周期構造については、図?に示すように発光スペクトルのピークは波長約800nmにあることから、DBRの反射率ピーク（ストップバンド）もそれに合わせ約800nmとなるよう各層の膜厚、屈折率を設定することとした。

b. 透過スペクトル

図 7(a) は、 $x = 1.3$ と $x = 1.8$ の SiO_x 薄膜を交互に 10 周期重ねて DBR 構造を形成した薄膜 (図 7(c) 参照) の透過スペクトルである。まず、熱処理前 (as-deposited) の試料のスペクトルを見ると、DBR 構造の形成により波長 850nm を中心に透過率の低下、いわゆるストップバンドが明瞭に現れているのがわかる。熱処理前の試料においては、ストップバンドにおいて透過率が約 40% まで低下した。熱処理後のスペクトルにおいてもストップバンドは保たれており、1100°C といった高温で熱処理を行っても積層構造は乱れないことがわかる。ただし、詳細にみると、熱処理後の試料のストップバンド中心波長は 820nm まで短波長側へシフトし、その波長において透過率は 20% まで低下している。こうした熱処理によるスペクトルの変化は、以下のように理解できる。

まず、単層の nc-Si 分散薄膜において、膜に垂直方向の光路長 nd は、熱処理により減少することが明らかになっている。これは、高温熱処理によって膜が収縮し、膜厚が 10% 程度減少するためであり、こうした膜厚の減少は多層化した場合も同様に起こると考えられ、光学的に積層周期が短くなることによりストップバンド中心波長の短波長シフトが起こるものと考えられる。また、熱処理後の試料の方がストップバンドが強く観測されることについては、組成の異なる 2 層の屈折率差が、熱処理後に大きくなったためと考えられる。

図 7(b) は、図 7(c) に示した構造について熱処理後の透過スペクトルの数値シミュレーションを行った結果である。実験結果と非常に良く一致していることがわかる。約 600nm 以下の波長域での不一致は、このシミュレーション計算において吸収 (屈折率の虚部) を考慮していないためである。600nm 以下では、nc-Si 分散薄膜の基礎吸収の影響が大きく現れることから、実験結果のスペクトルでは波長が短くなるにつれ透過率が小さくなっている。

光共振器を構成するために、図 7(c) に示した構造の上に nc-Si 分散薄膜による均一発光層を形成し、さらに上部ミラーとしての Au 薄膜を真空蒸着した。このような構造をとったときの試料の透過スペクトルを図 8 にしめす。均一発光層のみを積層した場合は、全波長域で透過率が少し低下しているのみであるが、Au 薄膜を積層すると透過率は 10% から 20% 程度まで低下

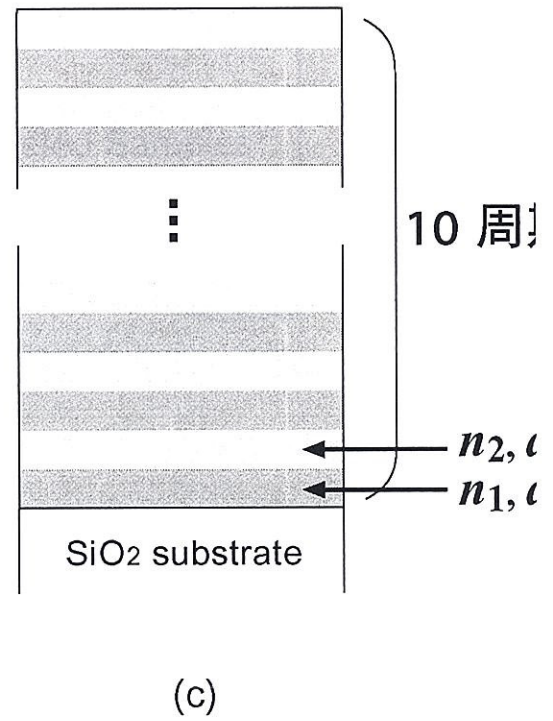
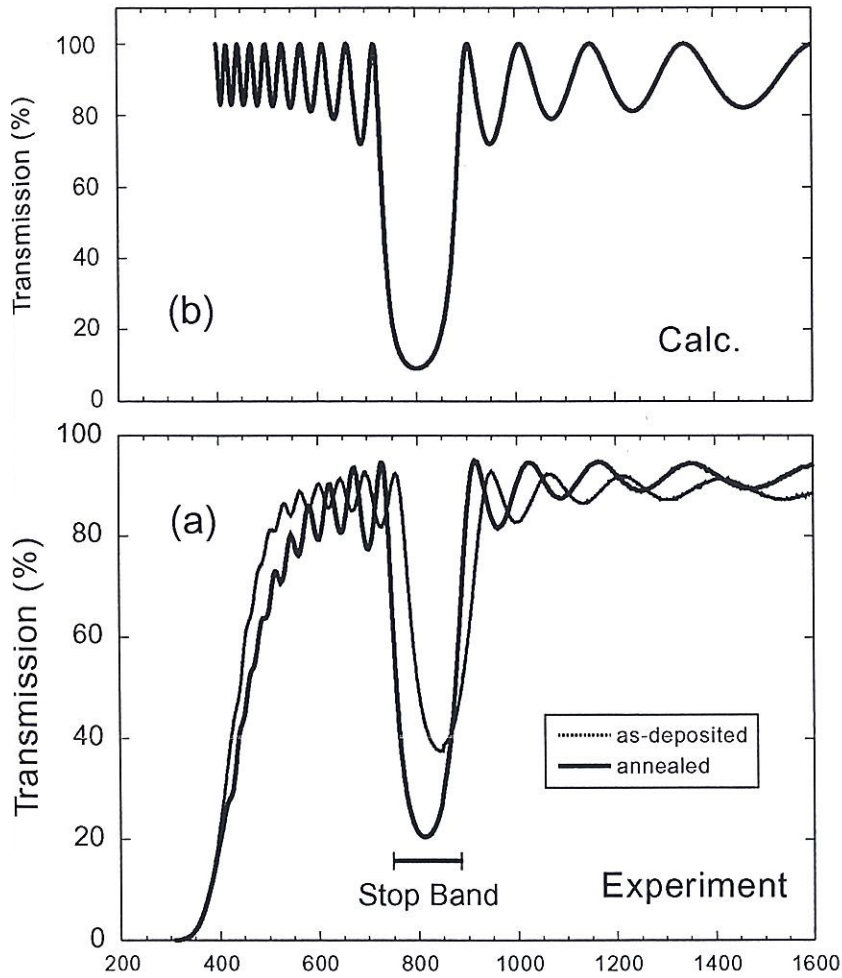


図7. 周期的多層膜の構造と透過スペクトル。(a) 実験的に得られたスペクトル。(b) 数値シミュレーションから得られたスペクトル。(c) 多層膜の構造。

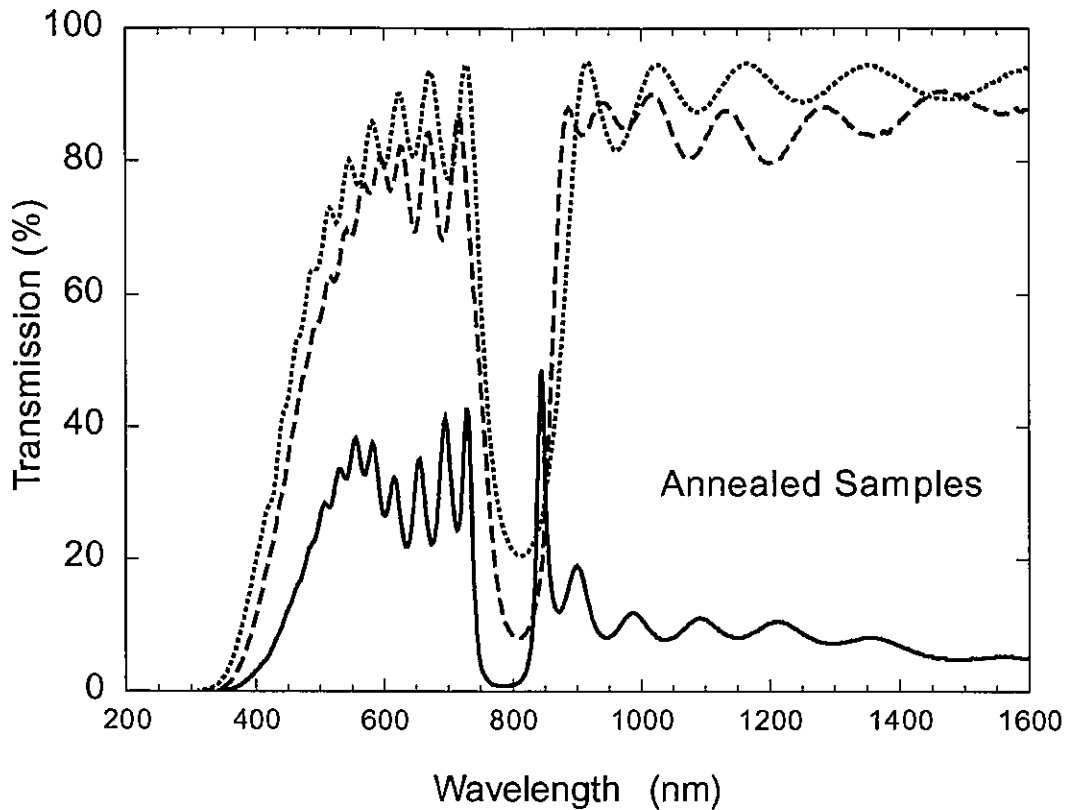


図 8. 光共振器を構成した試料の透過スペクトル。

している。

図 7(c) に示したような単純な周期構造のみではなく、一部に周期を乱す位相シフトを挿入した構造を持つ試料も作製した。その構造と、実験および数値シミュレーションによって得られた透過スペクトルを図 9 に示す。図 9(c) に示した構造は、周期的多層構造の中央部に大きさ π の位相シフトが挿入されている。それにより、ストップバンド中央に幅の狭い透過域ができる。見方を変えれば、位相シフトを挿入した部分は 2 つの DBR に挟まれた微小共振器とみることができ、ストップバンド中に生じた透過域はその共振波長に相当する。位相シフトを挿入しない場合と同様に、実際に作成した試料の透過スペクトルは数値シミュレーション結果と非常に良く一致しており、試料は設計に忠実に構成できたことが伺える。また、熱処理前後での

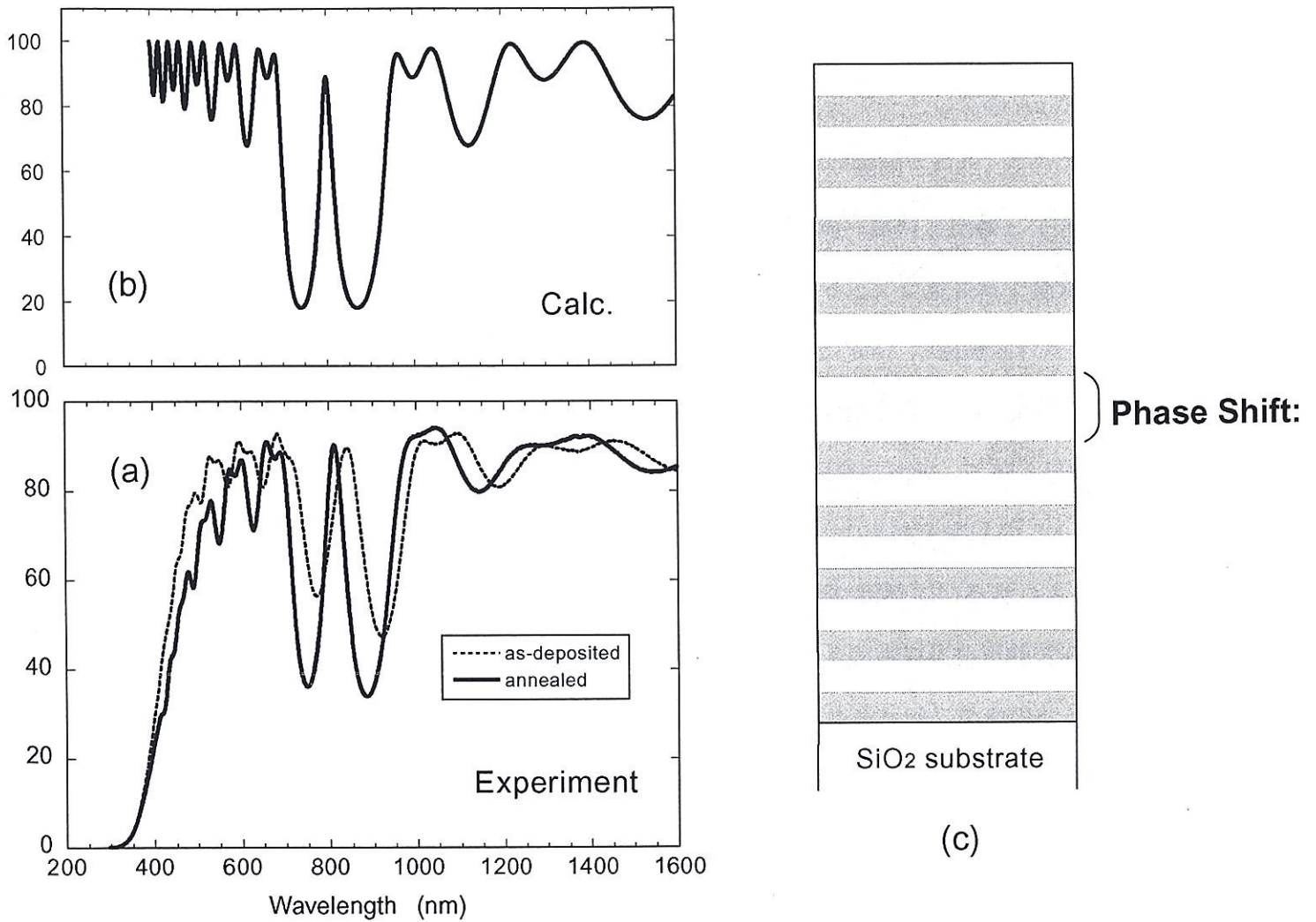


図 9. 位相シフトを挿入した周期的多層膜の構造と透過スペクトル。(a) 実験的に得られたスペクトル。(b) 数値シミュレーションから得られたスペクトル。(c) 多層膜の構造。

スペクトルの変化も、位相シフトを挿入しない場合と同様であった。

c. 発光スペクトル

図 7 に示した DBR 構造を下部ミラーとし垂直光共振器を構成したときの、フォトルミネセンススペクトルを示す。試料は、図 8 に透過スペクトルを示したものと同一である。図中には、上部ミラーである Au 薄膜がないものと、10 nm または 20 nm の Au を蒸着したものについて示している。これらの結果は、1 つの試料を 3 つの部分に分け、Au を厚みを変えて蒸着したもので、上部ミラー以外は全く同一の試料である。上部ミラーとしての Au がいない場合は均一な試料に振幅の大きな干渉縞が乗ったようなスペクトルが観測された。このスペクトルには、DBR 構造部分からの発光も含まれていると考えられ、均一試料と比較して若干発光強度が大きくなっている。上部ミラーとして Au を 10nm 蒸着すると、全波長域で発光強度が低下し、波長約 840nm にピークをもったスペクトル（半値全幅 27 nm）が観測された。さらに Au 膜厚を 20 nm とすると、ピーク波長は 850 nm へシフトし、半値全幅が 15 nm まで減少するとともに、ピーク波長における発光強度は、Au 膜厚 10 nm の場合に比較して約 3 倍に増加した。DBR 構造を持たない均一な nc-Si 分散薄膜の発光スペクトルの半値全幅は約 200 nm であり、垂直光共振器による発光波長選択の効果が、観測結果に顕著に現れているといえる。DBR 構造や Au 膜厚の最適化などにより、発光スペクトルのさらなる狭帯域化も可能であろう。

一般に、光共振器からの出力光は、共振器の透過スペクトルを反映したものなるので、得られた発光スペクトルを、図 8 の透過スペクトルと比較してみる。図 11 が、Au 膜厚 20 nm とした試料の発光スペクトルと透過スペクトルを比較したものである。発光スペクトルは、透過スペクトルと均一な nc-Si 分散薄膜の発光スペクトルとの積として定性的に説明でき、実験結果もほぼそのようになっている。しかし、ピーク波長付近を詳しく見ると、単なるスペクトル積よりもピークの相対強度は、やや大きくなっているように見える。この差は、誤差の範囲かも知れないが、共振波長においてモードの集中が起こっていることも考えられる。

図 12 は、位相シフトを挿入した DBR 構造をもつ試料の発光スペクトルである。位相シフトなしの場合と同様に上面に垂直光共振器を形成した場合の発光スペクトルも示した。

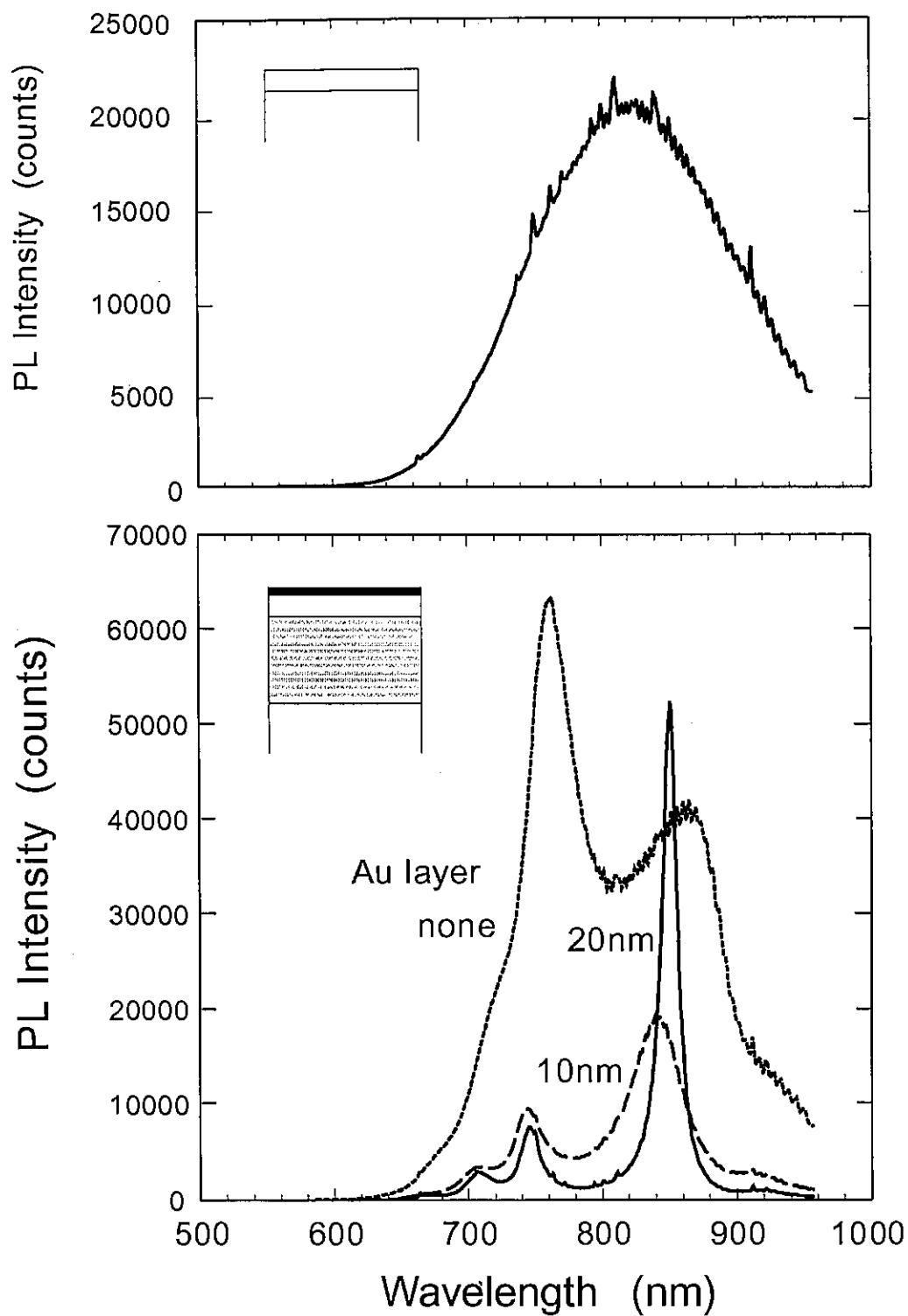


図 10. DBR 構造を利用した垂直光共振器を有する Si ナノ結晶分散薄膜の発光スペクトル (a)。 (b) は従来の均一単層の Si ナノ結晶分散薄膜の発光スペクトルである。

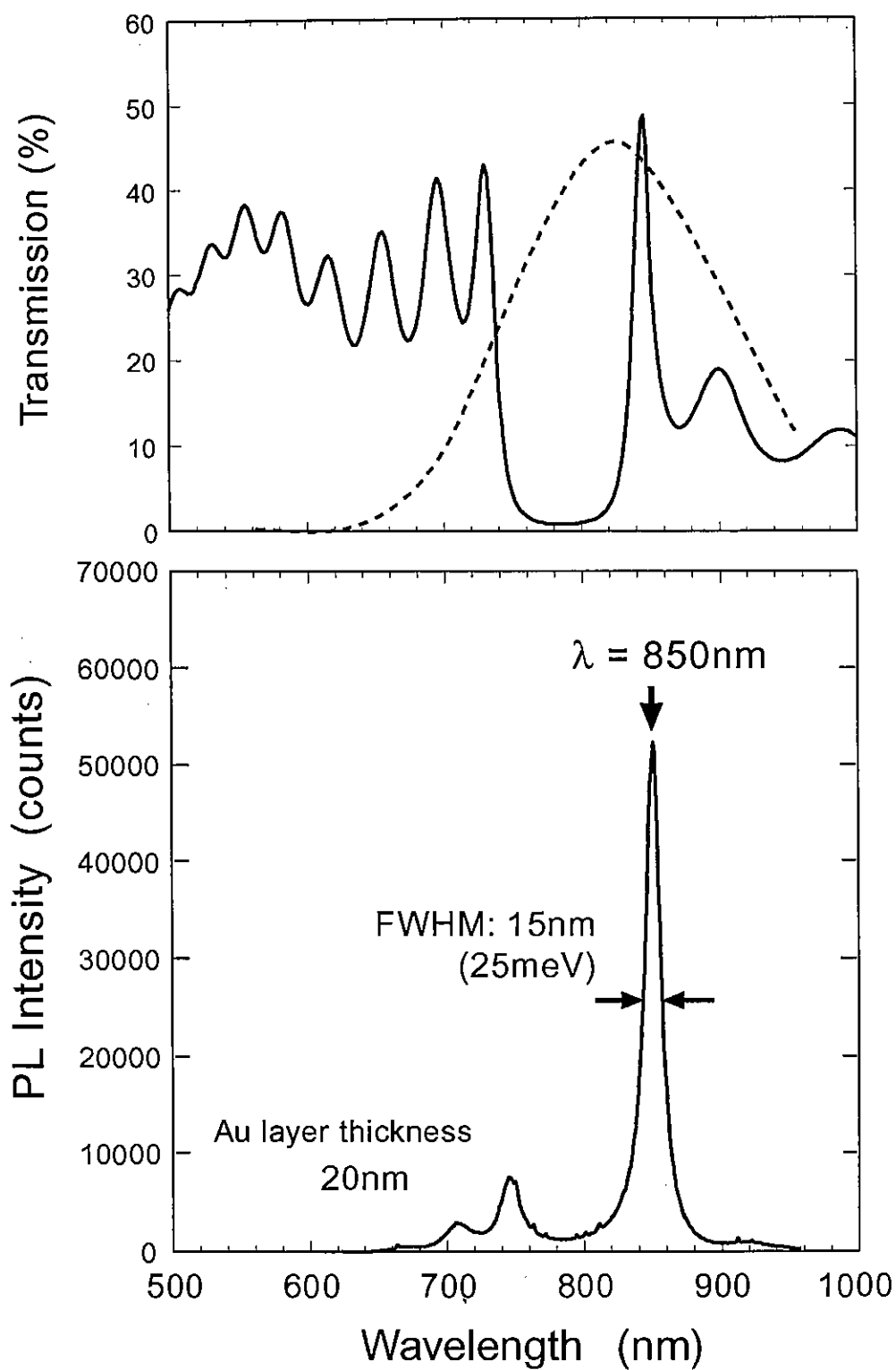


図 11. 垂直光共振器を構成した試料の (a) 発光スペクトルと (b) 透過スペクトルの比較。波線は、均一な nc-Si 分散薄膜の発光スペクトルを表す。

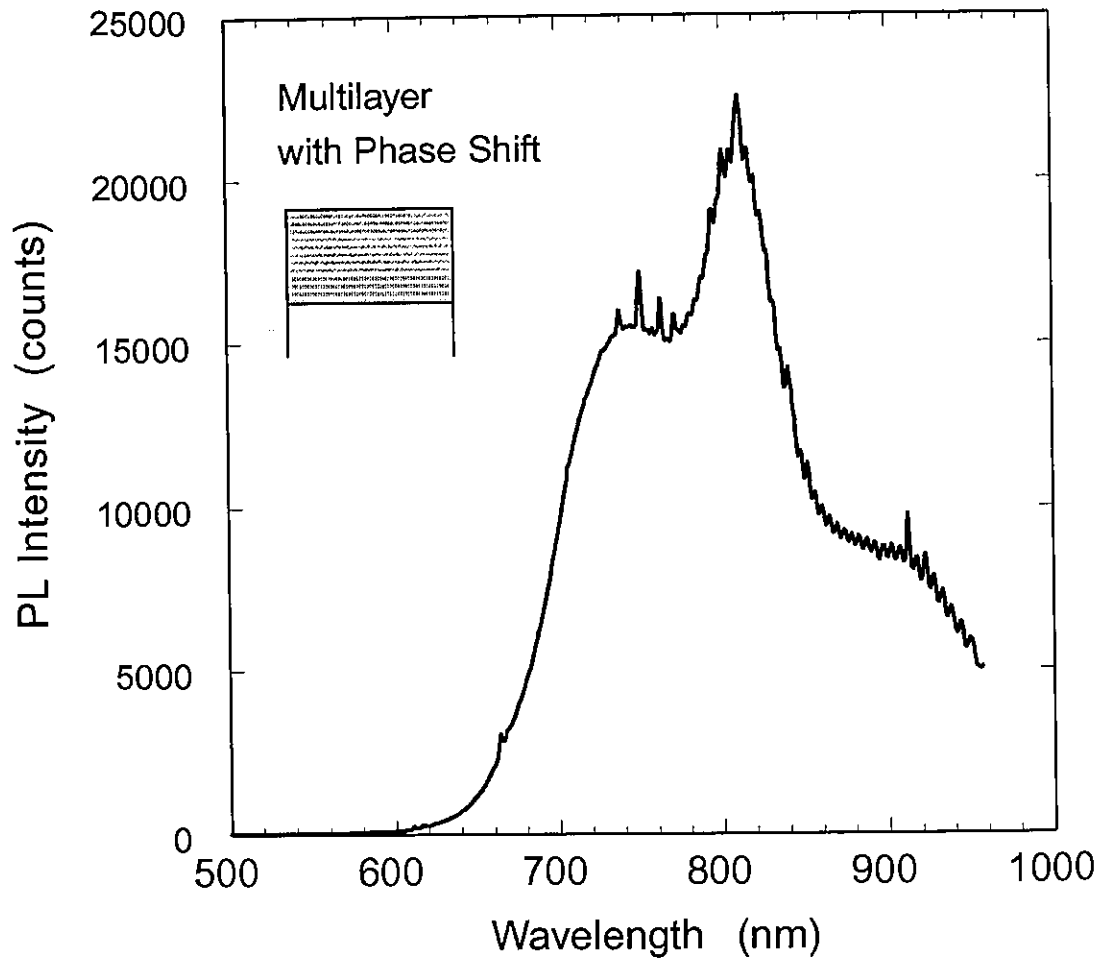


図 12. 位相シフトを挿入した DBR 構造をもつ試料の発光スペクトル。

ストップバンド中に生じた透過域と同じ波長に発光ピークは観測されたが、スペクトルの狭帯域化は実現されなかった。この原因としては、透過スペクトルの結果からもわかるように、積層周期が不足し、DBR 部での十分な反射率が得られなかったためと考えられる。

3.2.2 電気的性質

周期的多層構造による電気的性質の改善は見られたが、高効率発光層の伝導度が予想以上に小さく、低抵抗な Si リッチ層との積層周期を 100 nm 程度まで小さくする必要があった。これでは、発光ピークの 800 nm 付近にストップバンドを持つ DBR 構造の形成するための積層周期 300 nm と整合がとれず、今後の課題となった。

一方で、赤外線加熱装置を用いて試料の熱処理を行った場合、通常の電気炉で熱処理を行った場合に比較して、約 2 桁伝導度が増加する現象が観測された。そのメカニズムや発光特性との関連はまだ良くわかっていないが、伝導度を改善する方法としては、こちらの方法も考慮して研究を進めていきたい。

3.3 今後の展望

本研究により、周期的構造変調層の形成による発光スペクトルの改善は著しいものがあることが明らかとなった。今後は、周期構造を多次元に拡張した、いわゆるフォトニック結晶構造の導入を計画している。nc-Si 分散薄膜は、微細加工の面から見れば通常の Si 酸化物と代わりがなく、既にナノスケール加工の技術が確立されているという利点がある。フォトニック結晶の特性を生かした新しい光学/発光材料を提案していく計画である