

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760016

研究課題名(和文) ErSiO/Si 構造を用いた Si 系赤外発光材料の研究

研究課題名(英文) Luminescence properties of Erbium-silicon-oxide Crystalline Compound on Silicon

研究代表者

石山 武 (Ishiyama, Takeshi)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40314653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000 円、(間接経費) 1,020,000 円

研究成果の概要(和文)：近年、Siをベースとした赤外発光材料の開発が行われている。本研究では、Si基板上へErSiO化合物を成長し、その発光特性を調べた。簡単な真空蒸着法による試料作製の結果、Er³⁺イオンの4f殻電子系からの1.5 μmにおけるErに関連する発光ピークを室温において観測することができた。ErSiOの結晶成長温度は1200度が最適であり、室温PL強度も強いことが分かった。XRD測定結果では、Er₂SiO₅と対応する回折ピークを確認したが、同時にEr酸化物やErシリサイドなどの回折ピークもみられた。今回観測されたPL発光は、ErSiO結晶中の特定のEr発光中心からの発光が支配的であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The photoluminescence (PL) properties of crystalline Er-Si-O compound on silicon s substrate prepared using a simple method through evaporation and thermal annealing have been investigated. Diffraction peaks corresponding to crystalline Er-Si-O were clearly detected in X-ray diffraction measurements. Er-related infrared luminescence was observed at around 1520 nm at room temperature. This luminescence of the crystalline Er-Si-O compound on Si was due not to direct excitation of the 4f shell of Er³⁺, but to excitation of the host Si, i.e. indirect excitation. The Er-related PL spectra also showed several peaks at room temperature, which reflected the splitting patterns of ground manifolds (4I_{15/2}) for the 4f¹¹ shell of Er³⁺. Temperature quenching of Er-related infrared luminescence was greatly reduced in the crystalline Er-Si-O compound prepared using the simple method.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：シリコン エルビウム 赤外発光

1. 研究開始当初の背景

次世代の情報化社会を担う先進的な基盤技術であるシリコンフォトニクス実現のためには、受光素子・発光素子・波長フィルタ・変調素子・光導波路を Si 系の材料で作る必要がある。現在、すでに受光素子・波長フィルタ・変調素子は量産プロセスで形成する技術が進展し、集積化の検討に入っており、また、光導波路についても研究開発が進んでいる。しかしながら、光素子のシリコン化において、発光素子だけはいまだに実用的な特性を持った Si 系赤外発光材料の開発が困難な状況にあり、当面は発光素子のみ従来と同じく GaAs・InP 系の III-V 族化合物半導体を用いることを想定し、これをシリコン光素子とともにシリコン基板上に搭載するための技術開発にシフトしている。

Si 系赤外発光材料としては、過去に、Er ドープ Si が注目されてきた。これは、Er の 4f 電子準位間の遷移により、光ファイバの最低損失域に相当する 1.5 μm 帯で赤外発光するためである。その研究結果から、Er と共に酸素をドープすることで Er-O 複合体が形成され、その発光強度が著しく増大すること等が明らかになったが、Er の温度消光により効率良い室温発光が困難であるという問題点を抱えている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、従来のように Si 結晶の中へ Er をドープするのではなく、Si 基板上に ErSiO 薄膜を赤外発光層として形成することにより、Er の 4f 電子系から Si へのエネルギー放出を抑え、赤外発光遷移を促進することを目指す。また、その作製手法として Er を用いた Si 系材料に多く見られるエピタキシャル成長ではなく、非常に簡素で安価なスパッタリング法と真空蒸着法を用いることで、産業応用上の有利性を考慮している。

3. 研究の方法

試料作製は真空蒸着法により行う。ErSiO の赤外発光特性に影響する要因として、成膜条件としては Er:Si:O の組成比・基板温度に着目し、Si からのエネルギー移動による Er 励起の観点からは ErSiO/Si 界面および膜中の欠陥に注目する。これらの諸要因を、試料作製法である真空蒸着法と、成膜後のアニール処理により制御し、成膜条件の最適化を進める。真空蒸着法では Er・Er₂O₃・SiO₂・SiO₂等を蒸着源とし、組成比を変化させるとともに、基板過熱により、低ダメージで界面がきれいな膜の作製を行う。また、成膜時の基板加熱に加えて、様々な条件下(処理温度・処理時間・雰囲気ガス)での成膜後のアニール処理による膜の結晶化、界面・膜中欠陥の制御を行い、赤外発光増大を目指す。

各試料の評価方法はフォトルミネッセンス(PL)測定を中心に行う。PL 測定より、赤外発光強度の強くなる成膜条件・アニール

処理条件の絞込みを行う。また、X 線回折測定や電子スピン共鳴(ESR)測定により ErSiO 薄膜の結晶性を調べ、その高品質化を目指す。

4. 研究成果

MBE 法により作製された試料と、本研究課題において作製された試料の PL 測定結果を図 1(a),(b)に示した。(a)は室温での、(b)は 77 K での測定結果である。MBE 法によって作製された試料の 77K における発光ピークは鋭く発光強度も大きい。室温になると Er の発光は完全に消失した。一方、本研究課題で作製した試料では室温発光を観測でき、温度消光も MBE 法に比べて小さいことが分かった。また、ピーク波長が異なることから、本研究の蒸着および熱処理による作製法では MBE 法の Er ドープ Si とは発光起源が異なることが示唆される。

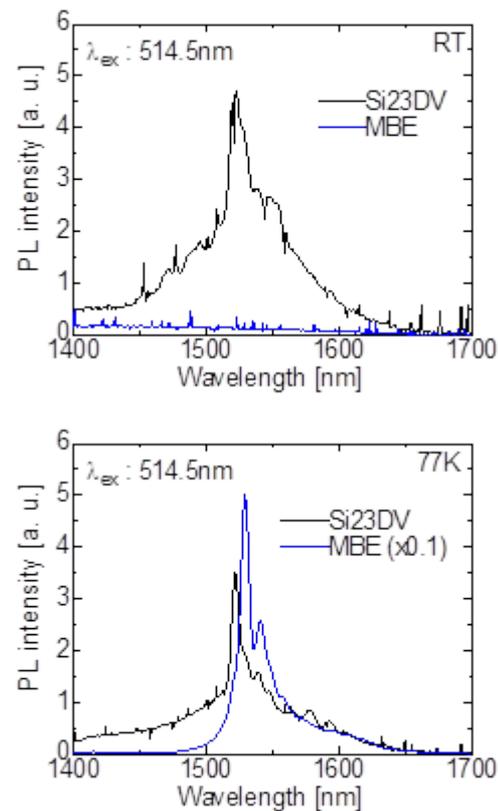


図 1 真空蒸着法、MBE 法によって作製された試料の PL スペクトル (a) 室温、(b) 77 K

次に、試料作製後のアニールによる PL 強度の変化を図 2 に示した。蒸着後に 1000 度以下の温度で Ar 雰囲気中熱処理を施しても室温、77K とともに Er の発光を観測することは出来なかった。これは、1000 度以下では結晶化に必要な熱エネルギーが足りていないことが原因であると考えられる。一方、処理温度が 1230 度 ~ 1280 度の場合 Er の室温発光は最も大きく、さらに高温の 1330 度では室温、77K とともに Er の発光は消失することが分かった。このことは、1300 度以上の高温では、結晶中の結合が切れたり、非発光再結合中心

等の形成があるためと考えられる。また、Er 発光中心の結晶場分裂による、複数の発光ピークが観測できた試料もあり、部分選択的に特定の Er 発光中心および結晶層が形成されたことを意味している。すなわち、結晶性の良さという観点から言うと、本研究では 1230 度付近が適切な処理温度であると言える。

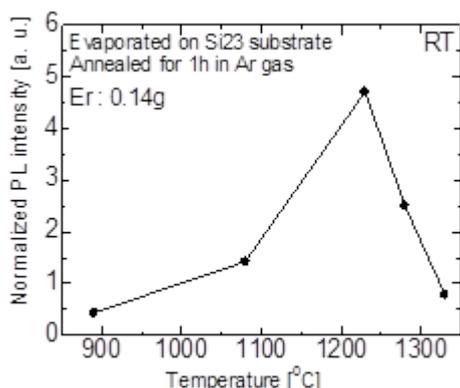


図2 PL強度のアニール温度依存性

次に、SiO と Er の二段階蒸着の結果を図3に示す。今回、SiO 蒸着量および Er 蒸着量を 0.05g と固定し、熱処理温度を変化させることで温度依存性を調べた。二段階蒸着の試料の方が室温における PL 発光を観測した試料が多く、SiO 蒸着を第一に行うことによって室温発光を示すような試料の作製を低温化することができた。Er 蒸着前に SiO を蒸着することで ErSiO の結晶化に寄与すること、さらに、ピーク波長が 1521nm と 1528nm と異なることから、別の発光層が形成されていることが分かった。具体的には、室温における

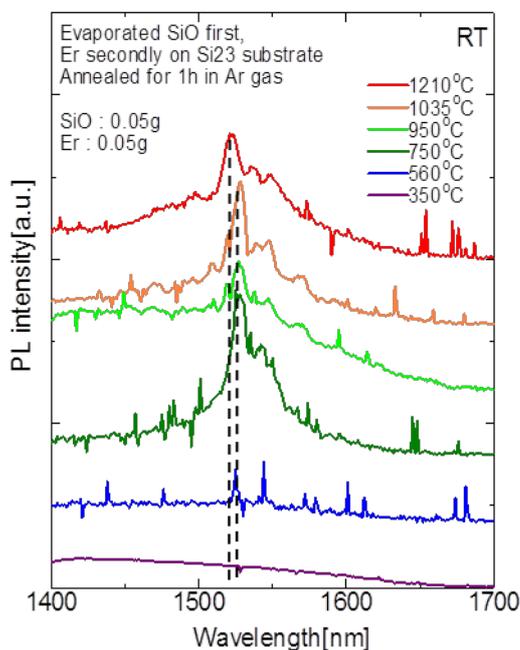


図3 SiO, Er 二段階蒸着試料の PL 測定結果

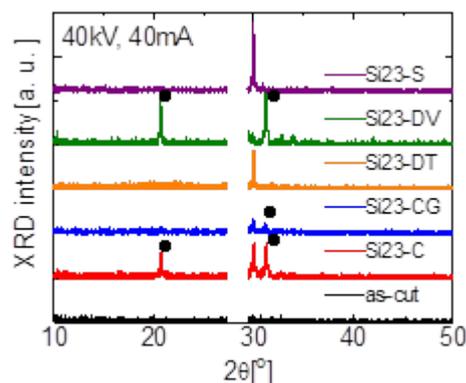


図4 XRD 測定結果

Er の発光を観測するためには、Er のみの蒸着では Ar 雰囲気中 1200 度以上の熱処理が必要であったが、SiO 蒸着後に Er を蒸着した場合、Ar 雰囲気中 750 度の熱処理でも室温発光を観測することができた。今回の場合、1 時間の熱処理では Er は母体 Si 内まで拡散されることは考えにくいために、ErSiO は SiO 蒸着層と Er 蒸着層の界面近傍に形成されたと考えられる。また、同様に Er 発光中心へのエネルギー伝達は、母体 Si から SiO 蒸着層と Er 蒸着層の界面近傍に形成された ErSiO の結晶場中の Er 発光中心へ励起エネルギーが伝達されたと考えられるが、SiO 蒸着層においてトラップ準位が仲介的な役割を果たしていることも考えられる。

図4には XRD スペクトルを示した。Er-Si-O 化合物、Er シリサイド、Er 酸化物などからのピークが観測されており、様々な結晶層が形成されていることがわかった。また、今回の実験ではいくつかの、起源が不明なピークも存在するが、いずれも Er 関連ピークである可能性が高い。本研究で作製した試料中では、ErSiO は部分的に結晶化されており、そのほかに Er₂SiO₅ などの Er シリケートを含む混晶だと思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

1. T. Ishiyama, T. Fujii, Y. Ishii, and M. Fukuda: "The Effects of Gas Flow Rate on Structural Features of ZnO Nanowire Arrays Fabricated on Silicon substrate", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, pp.02BD031-02BD035, 2014. DOI: 10.7567/JJAP.53.02BD03

2. Takeshi Ishiyama, Satoru Morishima, Yuya Ishii and Mitsuo Fukuda: "Silicon Nanowires Grown by Metal-Catalyst-Free VLS Process", AIP Conference Proceedings, Vol. 1585, pp. 171-174, 2014.

DOI: 10.1063/1.4866637

3. T. Ishiyama, S. Nakagawa, S. Morishima, Y. Ishii, and M. Fukuda, "Sulfur-assisted growth of silicon nanowires using the VLS Method", Proceeding of IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2013, 35-38 (2013).
DOI: 10.1109/NMDC.2013.6707475

4. T. Ishiyama, T. Fujii, Y. Ishii, and M. Fukuda, "Photoluminescence Properties of ZnO Nanowire Arrays Fabricated on Silicon substrate", Proceeding of the 13th IEEE International Conference on Nanotechnology 2013, pp.1097-1100 (2013).
DOI: 10.1109/NANO.2013.6720841

5. T. Ishiyama, M. Higuchi, T. Obata, and Y. Kamiura, "Infrared Luminescence of Erbium-silicon-oxide Crystalline Compound on Silicon", The proceedings of 3rd International Conference on Photonics 2012, 1569652735 (2012).
DOI: 10.1109/ICP.2012.6379863

[学会発表](計9件)

1. T. Ishiyama, M. Higuchi, T. Obata, and Y. Kamiura, "Infrared Luminescence of Erbium-silicon-oxide Crystalline Compound on Silicon", 3rd International Conference on Photonics 2012, Penang, Malaysia, 2012.

2. 藤井 努, 石山 武, 石井 佑弥, 福田 光男: "Si 基板上に成長した ZnO ナノワイヤの発光特性", 2013 年 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京田辺市, 京都府, 2013.

3. Takeshi Ishiyama, Satoru Morishima, Yuya Ishii and Mitsuo Fukuda: "Silicon Nanowires Grown by Metal-Catalyst-Free VLS Process" The Irago Conference 2013, Irago Sea-Park & Spa Hotel, Tahara, Aichi, Japan, October 24-25, 2013.

4. Shuhei Nakagawa, Takeshi Ishiyama, Yuya Ishii, and Mitsuo Fukuda: "Fabrication of β -FeSi₂ nanowires using Au catalysts", The Irago Conference 2013, Tahara, Aichi, Japan, 2013.

5. T. Fujii, T. Ishiyama, Y. Ishii and M. Fukuda: "Vertically Aligned Zinc Oxide Nanowires Synthesized using a Vapor-Phase Transport Deposition Process", The Irago Conference 2013, Tahara, Aichi, Japan, 2013.

6. Takeshi Ishiyama, Shuhei Nakagawa, Satoru Morishima, Yuya Ishii, and Mitsuo Fukuda: "Sulfur-assisted growth of silicon nanowires using the VLS Method", IEEE NMDC 2013, Tainan, Taiwan, 2013.

7. Tsutomu Fujii, Takeshi Ishiyama, Yuya Ishii

and Mitsuo Fukuda: "Ultraviolet Luminescence of Zinc Oxide Nanowire Grown on Silicon Substrate", IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference 2013, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, 2013.

8. Takeshi Ishiyama, Tsutomu Fujii, Yuya Ishii, and Mitsuo Fukuda: "Photoluminescence Properties of ZnO Nanowire Arrays Fabricated on Silicon substrate", IEEE-NANO 2013, Beijing, China, 2013.

9. Takeshi Ishiyama, Tsutomu Fujii, Yuya Ishii, and Mitsuo Fukuda: "Structural and Optical Characterizations of ZnO Nanowire Arrays fabricated on Silicon Substrate", The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, Kanazawa, Japan, 2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石山 武 (ISHIYAMA, Takeshi)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40314653