rf-スパッタリング法による半導体微粒子ドーパガラス薄膜の作製とその光学的性質

那須 弘行, 松岡 純, 神谷 寛一

三重大学工学部分子素材工学科, 〒514 津市上浜町1515.

Preparation and Optical Properties of Semiconductor Microcrystals-doped SiO₂ Glass Thin Films by Rf-sputtering

Hiroyuki Nasu, Jun Matsuoka and Kanichi Kamiya

Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, Kamihama, Tsu 514.

Received August 25, 1994

SiO₂ glass thin films doped with semiconductor microcrystals such as CdSe, CdTe and GaAs were prepared by the rf-sputtering technique. The concentration and mean diameter of the microcrystals were dependent on the relative surface area of the semiconductor chips on SiO₂ glass target plate, and the size distribution was strongly influenced by the sputtering condition. The suitable condition for each semiconductor has to be individually determined. The quantum size effect was found from the blue shift of the optical absorption edge. The shift for CdSe-doped SiO₂ glass thin films clearly deviated from the simple theoretical predictions based on the confined effects. Thus, introduction of Coulomb interaction and the influence of the dielectric constant of matrix were found to be necessary to interpret the experimental data.

1. 緒言

1983年にJainとLindにより半導体微粒子をドーパしたガラスが高い非線形光学効果を示すことが報告¹⁾されて以来、半導体微粒子ドーパガラスはフォトニクス時代の光-光制御材料の重要な候補の一つとして注目

を集めるようになった。一般に物質に誘起される分極($\vec{P}$)と入射する電磁波の強度($\vec{E}$)の間には次式の関係が成立する。

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (1)$$

ここで、 $\chi^{(1)}$ は線形光感受率と呼ばれ、 $\chi^{(2)}$ は二次

の、 $\chi^{(3)}$ は三次の非線形光感受率である。勿論、 $\chi^{(4)}$ 、 $\chi^{(6)}$ 、 $\chi^{(8)}$ 、 $\chi^{(7)}$ …も存在するが、偶数次の項は二次の、奇数次の項は三次の非線形効果と同様であり、しかも係数の大きさから、光機能性とすれば、 $\chi^{(2)}$ と $\chi^{(3)}$ を考慮すれば十分である。二次の非線形項が引き起こす光機能性としては、入射光の1/2の波長の光を発生する第二高調波発生、二つの入射光に対する和周波、差周波発生等が挙げられる。一方、三次の非線形光学効果としては、入射光の1/3の波長の光を発生する第三高調波発生、そして、特に注目されているのが、入射光の強度によって屈折率の変化する光カー効果である。

従来、高い $\chi^{(3)}$ をもつ材料として用いられてきた CS_2 ($\chi^{(3)} \approx 10^{-12}$ esu)に比較して半導体微粒子ドーパガラスがドーパした半導体結晶と比べてもはるかに高い $\chi^{(3)}$ 値($10^{-6} \sim 10^{-9}$ esu)を示す理由は、その共鳴効果による増大とされている。具体的に、それは半導体微粒子中での振動子強度の増加やバンドフィリング、そして狭い空間への電場の集中等によると説明されている。また光デバイスに応用する為に不可欠なピコ秒レベルの応答及び緩和速度も、狭い空間に電子と正孔を閉じこめることにより実現される。

1983年当時JainとLindが実験に用いたガラスは、市販のフィルターガラスであり¹⁾、 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ をドーパした $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ を基本組成とするものであった。この場合、出発原料は、まず1000°C付近の高温で熔融された後、急冷される。この急冷されたガラスは無色で半導体微粒子は析出していない。実際に半導体微粒子を析出させる為には、その後の熱処理が必要である。従って、この従来の手法でドーパできる半導体は、高温熔融時に蒸発や分解、更には酸化等の化学反応を起こさないか、起こしづらい必要がある。従ってドーパできる半導体は厳しく制限される。又、熱処理によって微粒子を析出させる為にガラスマトリックス組成も制限される。特に85年頃以降、広汎に三次の非線形光学材料の開発を明白な目的として、熔融急冷法による半導体微粒子ドーパガラスの作製が試みられたが、その結果、現在のところこの手法でドーパできる半導体は、 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ の他、 CdS 、 CdSe 、 CdTe ²⁾、 CuCl 及び CuBr ³⁾に限定されている。しかも、この手法では粒径分布の制御が難しい。

従来の熔融急冷法における以上のような問題点を克服する為に熔融急冷法の改良や新しい手法による半導体微粒子ドーパガラスの作製が試みられている。例え

ば、ゾルーゲル法や多孔質ガラス含浸法が試みられ、各種の半導体微粒子が、ガラス中に形成することが確認されている。それらの新しい手法の一つとして、高周波スパッタリング法が挙げられる。この手法の利点は作製過程に高温を経ないことから種々の半導体をドーパすることができ、又、マトリックスとして透光性や化学的、熱的安定性及び耐久性に極めて優れている純粋な SiO_2 ガラスマトリックスが用いることができることである。更には、微粒子の析出に、再加熱を必要とせず、as-depositionの状態で半導体ドーパガラス薄膜を作製できる為、粒径制御も比較的容易にできると考えられる。実際に GaAs ⁴⁾、 Si ⁵⁾、 Ge ⁶⁾等のIII-V族、IV族半導体もドーパでき、特にSiをドーパしたガラス薄膜では、Si微粒子特有の可視部の広いルミネッセンスも観測されている⁷⁾。本報告では、 CdSe を中心に CdTe を含めた高周波スパッタリング法による半導体微粒子ドーパ SiO_2 ガラス薄膜の作製と光学的性質の評価及び理論的説明を試みる。

2. 実験

薄膜試料はヒラノ光子製KS-1002型高周波スパッタリング装置によって作製した。ターゲットは直径100mm、厚さ5mmの SiO_2 ガラス板(純度99.99%、高純度化学研究所製)の上に CdSe 又は CdTe (純度99.99%、高純度化学研究所製)の粉末約0.3gを直径10mm、厚さ1mmのペレットとして乗せた複合ターゲットとした。半導体ペレットの SiO_2 に対する表面積比は1.6~12.5%まで変化させた。スパッタリングガスには、高純度Arガス(純度99.999%以上、太陽酸素製)を使用した。ガス圧は約 1.5×10^{-2} Torrとし、スパッタリング出力は75Wとした。基板にはオフセット単結晶Si(九州電子金属製)、KBr及び SiO_2 ガラス板を用い、その後の測定に応じて使い分けた。基板温度は、非加熱(約70°C)、100°C、200°C、300°C、400°Cと変化させた。なお、電極間距離は40mmである。

得られた薄膜中での微粒子の存在の有無とその平均粒径を調べる為に、X線回折測定を行った。測定にはオフセット単結晶Si上に作製した試料を用い、Rigaku RAD-II型X線回折装置で $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$ の範囲で0.05°間隔、積算時間40秒でステップスキャン測定を行った。線源にはNiフィルターを通した $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。ガラスマトリックス中の微粒子の粒径と粒径分布はKBr上に作製した薄膜を透過型電子顕微鏡(TEM; Hitachi H-800型)で調べた。KBr上の試料は、基板を

水で除去した後メッシュに乗せた。測定に用いた加速電圧は、100kVとし焦点を絞らなかった。これは高加速電圧と焦点を絞ることにより、微粒子が成長することが報告されているためである⁸⁾。実際、今回の条件では、測定中に粒成長は確認されなかった。膜厚は、走査型電子顕微鏡 (SEM; Hitachi S-2300型) を用いて測定した。光吸収スペクトル測定は、Shimadzu UV-3100分光光度計を用い、室温、空気中で行った。又、膜中の半導体含有量及びその化学結合状態はX線光電子スペクトル(XPS; Shimadzu ESCA750)で調べた。

3. 結果

図1にCdTeをドーブしたSiO₂ガラス薄膜のX線回折パターンを示す。図よりまずわかることは、図中に示すように各ピークは閃亜鉛鉱型CdTeの回折線に同定されCdTe微粒子がガラス薄膜中に形成されていることである。又、回折ピークは複合ターゲット上のチップの表面積比に依存し、表面積比が増加するに従ってピークがしだいにシャープになっていることがわかる。このピークの半値幅から微粒子の平均粒径が求まる。それによると、表面積比が3.1%から6.3%に増加するに従い、22Åから62Åまで増加することがわかる。

XPSの測定の結果、薄膜中でCdの酸化はみられず、それぞれCdTe及びCdSeの状態で存在することがわかった。又、CdSeドーブ薄膜の場合の半導体チップのターゲット上の表面積比とCdSeの含有量の関係を図2に示す。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of CdTe-doped SiO₂ glass thin films prepared by rf-sputtering with the relative surface area of CdTe chips on the complex target of (a)3.1%, (b)4.2%, (c)6.3% and (d)6.3%

Fig.2 Cd/(Cd+Si) of the films as a function of CdSe relative surface area.

Fig.3 CdSe microcrystals size distribution at the various substrate temperature.

図1より表面積比の大きいほど微粒子の粒径は増加していることがわかったが、この図より、半導体含有量も表面積比の増加と共に直線的に増加することがわかる。

次にスパッタリング条件が、微粒子の粒径分布にどのような影響をもたらすかを調べた。図3に示すのは、半導体チップの表面積比を一定にして基板温度を変化させた場合の粒径分布の変化を示したものである。基板温度が非加熱から200℃まで上昇するにつれて、粒径分布が小さくなることがわかる。そこで、この結果を

Fig.4 CdSe microcrystals size distribution at the various CdSe relative surface area.

Fig.5 Comparison of the microcrystals size distribution of the present sputtered films with that of a typical commercial filter glass⁹⁾.

Fig.6 α^2 vs. photon energy plots for several films with the various mean microcrystal size with that of bulk CdSe for comparison.

基に、基板温度を200℃と一定にして、CdSeの表面積比と粒径分布の関係を調べた結果を図4に示す。これによると、表面積比は微粒子の平均粒径には相違をもたらすものの、粒径分布にはほとんど影響を及ぼさない。図5に市販のフィルターガラス中の半導体微粒子の粒径分布⁹⁾と今回得られた膜の一つの粒径分布の比較を示す。市販のフィルターガラスでは粒径が50～150Åと100Åにわたる広い範囲に分布しているのに対し今回の膜では粒径はほぼ40～80Åの狭い範囲に集中している。

次に、光吸収スペクトルの測定結果について述べる。CdSeは直接遷移型半導体であるので、吸収係数(α)とバンドギャップ(E_g)との間には次式が成立する¹⁰⁾。

$$\alpha^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (2)$$

ここで、 h はプランク定数、 ν は振動数である。光吸収のデータそのものは、濃度や膜厚の影響があるため量子サイズ効果を正しく評価するには適切でない。そこで(2)式を用いて E_g を求めた。その結果を図6に示す。 a が最も平均粒径の大きいもので、 b 、 c の順に小さくなり、 d の平均粒径は36Åである。図6から明らかなように、 a 、 b 、 c 、 d の直線部分を $\alpha^2=0$ に外挿して得られる E_g は粒径が小さくなる程、高エネルギー側にシフトしている。この粒径に依存する吸収端のブルーシフトにより、得られた膜中の半導体微粒子が量子サイズ効果を示すことが確認される。

4. 考察

Efrosらによれば¹¹⁾、量子閉じ込め効果を受けた半導体微粒子のバンドギャップ変化は、半導体微粒子径(R)とその励起子ボーア半径(r_B)との関係により、二つに分類される。その一つは、 R が r_B より十分大きい($R/r_B > 4$)場合で、この場合は励起子閉じ込め効果が起こる。この時のバンドギャップ変化(ΔE_g)は次式で示される。

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (3)$$

ここで M は並進質量であり、

$$M = m_e + m_h \quad (4)$$

と示される。なお、 $\hbar = h/2\pi$ で、 m_e は電子質量、 m_h は正孔質量である。一方、 $R/r_B < 2$ の時は、電子と正孔の独立閉じ込めが起こる。この時、 ΔE_g は

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (5)$$

μ は換算質量と呼ばれ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (6)$$

Fig.7 Plots of blue shift (ΔE) vs. the reciprocal square of the mean microcrystal diameter ($1/R^2$) with the theoretical relationship using Eqs.(3) and (5). Open circles correspond to the present work and open triangles to those in literature⁴⁾.

Fig.8 Plots of ΔE vs. $1/R^2$ with the theoretical lines using Eq.(7) with the various dielectric constant. Notations are the same as Fig.7.

Fig.9 Plots of ΔE vs. $1/R^2$ with the theoretical lines using Eqs.(7) and (8) with the $\epsilon_\infty = 6.23$ and 2.1 . Notations are the same as Fig.7.

で示される。ここで図6を基にCdSe微粒子ドーパガラス薄膜について考える。バルクCdSeの電子と正孔の質量 $m_e = 0.13m_0$, $m_h = 1.40m_0$ (m_0 は自由電子質量)¹²⁾を用いると $\mu = 0.12m_0$, $M = 1.54m_0$ となる。(3)式と(5)式と実験値の比較を図7に示す。CdSeの励起子ボーア半径は50Åであるため、(5)式に対応するはずであるが、実験値は(3)式と(5)式の中間に位置し、どちらとも一致していない。

この不一致を説明するため、最近Kayanumaは $R/r_B < 2$ の領域で押しつぶされた励起子を考え、次式を提案した¹³⁾。

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.248 Ry^* \quad (7)$$

ここで ϵ は誘電率、 Ry^* は有効リュドベリエネルギーである。 ϵ は r_B がそのボーラロン半径より十分大きいときは静誘電率(ϵ_∞)であるが、小さいときは、光学誘電率(ϵ_∞)となる。縦光学フォノンの角振動数を基に計算するとCdSe中の電子と正孔のボーラロン半径はそれぞれ33.8Å, 10.3Åとなる。CdSeの r_B は50Åであるために、 ϵ としては ϵ_∞ を使う必要がある。ここでCdSeの ϵ_∞ は6.23であり、マトリックスのSiO₂の ϵ_∞ は約2.1である。そこで ϵ を2から6まで変化させてプロットさせた結果を図8に示す。これより ϵ が3から5で理論値と実験値を一致させることができるが、傾きの一致は不十分である。そこで粒径の変化に伴う誘電率の変化をHakenポテンシャル¹⁴⁾を使って考察した。

$$\epsilon(r^*) = \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \times \left(1 - \frac{\exp(-r^*/\rho_1) + \exp(-r^*/\rho_2)}{2} \right) \right]^{-1} \quad (8)$$

ρ_1 , ρ_2 は電子と正孔のボーラロン半径である。 r^* は電子と正孔の距離であるが、ここではその平均値として、 $r^* = 0.69932R$ を用いる。(8)式と(7)式を組み合わせた結果を図9に示す。 $\epsilon_\infty = 2.1$ で実験値と理論値がよく一致した。この ϵ_∞ はマトリックスの ϵ_∞ に相当している。この結果は、微粒子径が小さくなるに従って、マトリックスを含んだ分極を考慮しなければいけないことを示唆しており、マトリックスの光学的性質への重要な関与を示している。

5. まとめ

高周波スパッタリング法を用いたCdTe及びCdSe微粒子ドーパSiO₂ガラス薄膜を作製し、スパッタリング条件の影響と光学的性質と理論式との対応を検討して、

次のような結果を得た。

(1)スパッタリング条件, 特に基板温度により粒径分布は敏感に変化し, 本実験では200℃の時に最も小さかった。CdTeとCdSe濃度と平均粒径は, 半導体チップの表面積比に依存し, その増加に伴って増加するが, 基板温度が最適化されていれば粒径分布の標準偏差をほぼ一定に保つことができる。市販のフィルターガラスと比較して, 粒径分布を著しく小さくし, 平均粒径は表面積比のみで変化させることができる。

(2)光吸収スペクトルの測定から作製された微粒子は量子サイズ効果を示すことが確認された。またそのシフト量は簡単な励起子閉じ込め, または電子-正孔独立閉じ込めの式と一致せず, クーロン相互作用等を加味した押しつぶされた励起子を用いたモデルがよい一致を示した。更に誘電率が, 粒径が小さくなるほどマトリックスの影響を強く受けることを考慮した式を用いることにより, 更によい一致が得られた。

文献

- 1) R. K. Jain and R. C. Lind: J. Opt. Soc. Am. **73** (1983) 647.
- 2) 近江成明, 浅原慶之, 生嶋明: "新有機非線形光学材料 I", CMC (1991) 233.
- 3) 真鍋恒夫, 杉本直樹, 中村新男: "新有機非線形光学材料 I", CMC (1991) 223.
- 4) K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kawabuchi and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1928.
- 5) R. Hayashi, M. Yamamoto, K. Tsunitomo, K. Kohno, Y. Osaka and H. Nasu: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 756.
- 6) M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2692.
- 7) Y. Osaka, K. Tsunetomo, F. Toyomura, H. Myoren and K. Kohno: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L365.
- 8) K. Hirao, S. Iijima and H. Nasu: J. Non-Cryst. Solids **134** (1991) 233.
- 9) N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holl and D. W. Smith: J. Appl. Phys. **61** (1987) 5399.
- 10) G. Cao, L. K. Rabenberg, C. M. Nunn and T. E. Mallouk: Chem. Mater. **3** (1991) 149.
- 11) A. L. Efros and A. L. Efros: Sov. Phys. JETP **16** (1981) 772.
- 12) W. A. Harrison: "Electric Structure and Properties of Solids", C. W. Freeman and Company, San Francisco (1980) 157.
- 13) Y. Kayanuma: Phys. Rev. **B38** (1988) 9797.
- 14) H. Haken: Nuovo Cimento **10** (1956) 1230.