

半導体超微粒子ドーピングガラス薄膜

三重大学工学部 那須 弘行

Semiconductor-doped glass thin films

Hiroyuki Nasu

Faculty of Engineering, Mie University

1. はじめに

半導体超微粒子ドーピングガラスは有望な非線形光学材料として注目を集めている。注目を集める発端となったのは1983年に発表されたJainとLindの論文である¹⁾。彼らは、フィルターガラスとして市販されていた $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ドーピングガラスの縮退四光波混合測定 (DFWM) から $\chi^{(3)}$ が 10^{-8} (esu) にも及ぶ大きな三次の非線形性を見出した。この発表以来フィルターガラスについて多くの研究が行われるようになったわけであるが、それは本誌上でもたびたび紹介されているように、非線形光学材料がこれからのオプトロニクス、更にはフォトニクスの時代に極めて重要な役割を演ずることが予想されているからである。このフィルターガラスへの興味を更に強くすることになった発表は日本のNTTのグループからその4年後になされた²⁾。これはフィルターガラスの光双安定性の発見である。このような強いmotivative forceからフィルターガラスについて多くの仕事が報告されたがそれをまとめると次のようになる。

- (1) フィルターガラスの $\chi^{(3)}$ は用いたガラスにより一定ではないがほぼ 10^{-8} – 10^{-9} (esu) の値をとる。

- (2) フィルターガラスには光双安定性がある。
- (3) フィルターガラスの緩和過程には様々の報告があり、それはピコ秒からマイクロ秒まで分布している。そしてこれは直接緩和過程によるピコ秒オーダーのものと、不純物や界面準位より生ずると思われるドナーアクセプター型のナノ秒以上のものからなっている。

このような精力的研究から、フィルターガラスを実用化する為の解決すべき問題も又、提起されるのである。それらは次のようにまとめられる。

- (1) 従来の熔融急冷法によるフィルターガラスの作製ではドーピングできる半導体の種類 (例えばGaAs等は無理)、濃度 (通常1 wt %以下) に厳しい制限がある。
 - (2) 従来の熔融急冷法はアルカリ硼珪酸ガラスをマトリックスガラスとしている為、半導体超微粒子中へのアルカリの拡散等により不純物準位ができ易い。
 - (3) デバイス化の為の薄膜化が難しい。
- 等を挙げることができる。そこで、新しい作製法が、これらの問題点を解決する為に試みられている。それらは①ゾル-ゲル法³⁾、②PVD法⁴⁻⁶⁾、③CVD法⁷⁾、④分子スタックフィング法^{8,9)}等である。

それぞれ特徴のある手法であるが、特に今回の解説では、我々が行ったPVD法の一つであるrf-スパッタリング法により半導体超微粒子ドーパガラス薄膜の作製と、その光学的特性について述べたい。

2. 半導体超微粒子ドーパガラス薄膜の作成と光学的性質

上記したように我々はrf-スパッタリング法を用いて、半導体超微粒子ドーパガラス薄膜を作成してきた。それではrf-スパッタリング法には、どのような特徴があるのであろうか、ここでまとめてみたい。

- (1) 作製温度が基板温度40℃以下で作製する為、多くの半導体(CdS, CdSe, CdTe, GaAs, Ge, Si, CuCl等)をドーパすることが可能である。
 - (2) 再加熱処理の必要がなく、as-depositionで半導体超微粒子ドーパ膜を作ることができる。
 - (3) 作製条件によって、自由に粒径や濃度を変えることができる。
 - (4) 濃度を広汎に変えることができる。
 - (5) アルカリ金属等拡散の大きいイオンを除去したマトリックスを作成することができる。
- 等の点が挙げられる。特に我々はマトリックスとして、SiO₂ガラスを使用しているが、それが最適という実験的事実は、今のところもっていない。しかし次のような点から、SiO₂ガラスは少なくとも優れたマトリックスといえるであろう。

- (1) アルカリ金属、アルカリ土類金属等を含まない。
- (2) 熱的、化学的に極めて安定であり、室温での経時的変化を考えなくてよい。
- (3) マトリックスの透明性が高く散乱も小さい。
- (4) 絶縁性が高く、より効果的に量子とじこめ効果を現出することができる。
- (5) 比較的安価である。

等を挙げることができる。さて、それでは具体的に我々が、各種半導体をガラス中に、いかにドーパしたかを述べよう。これには、半導体ごとにそれぞれ条件が異なる為に各個に対して述べる必要

があるが全てに関して記述するのは、文章が冗長になるので、CdTe, CdSe, GaAsについて述べることにする。尚このように各種半導体を選んだのは、半導体超微粒子分散系の非線形光学効果が吸収型である(つまり $\chi^{(3)}$ の虚部)のためにそれぞれ使用できる入射波長に大きな $\chi^{(3)}$ に対しての限定があり、それゆえ各種のレーザーに作用可能な為にドーパする半導体も各種必要なわけである。

2.1 CdTe 超微粒子ドーパ SiO₂ ガラス薄膜

作成に用いたのは市販の単元マグネトロンrf-スパッタリング装置(日電アネルバ製)である。ターゲット径は3インチであり、まずSiO₂ガラスの3インチ板を載せた。その上に、CdTeの多結晶体をプレス成形したものを載せた。このチップの数と置く場所は、作製された膜の粒径に大きな影響を与えたが、それは後で述べる。スパッタリングガスにはArを用い、スパッタリングは 5×10^{-3} Torrで200 Wの入力を行い、基板温度は240℃とした。基板にはSiO₂ガラスとX線回折無反射Si単結晶を用いた。膜厚はスパッタリング時間に依存する。光学測定用の約4 μ mの膜厚を得るために、60分間スパッタリングを行った。Fig.1に得られたCdTeドーパシリカガラス薄膜のX線回折図を示す。X線回折のピークの広がりから(a)から(d)にいくに従って粒径の増大しているのがわかるが、これは(a)ではチップの相対表面積を3.1%、(b)は4.2%、(c)は6.3%としたものであり、それぞれターゲット中央に4個のチップを対称に並べたものである。一方(d)はマグネトロンスパッタリング装置では最もスパッタリング速度の速い中心から約3 cmの位置に2.0%の相対表面積で置いたものである。このようにスパッタリング条件が同じでも相対表面積や置く位置で自由に粒径が変えられるのはこの手法の利点の一つである。Fig.2にこのフィルムの可視透過スペクトルを示す。参考にバルクCdTeのデータを(e)として加えたが粒径が小さくなるほど吸収端が、高エネルギー側へ移行し、いわゆるブルーシフトが見えることが分かる。このブルーシフトが分散されたCdTe超微粒子が量子サイズ効果をもつことの証明である。一方、理論的に粒径(R)とブルーシフト量(ΔE)には $\Delta E \propto 1/R^2$ の関係のあることが知られ

ている。この関係を Fig.3 に示す。理論的に予想されるように ΔE は $1/R^2$ に比例していることが分かる。これも量子サイズ効果があるという証明になる。又、実験中最も粒径の小さかった 22 Å の薄膜を熱処理してその影響を調べた。X 線回析図は Fig. 4 に示すとおりとなり熱処理が長いほど粒径が増大していることが分かる。同様に可視透過スペクトルでその影響を調べると Fig.5 のようになり熱処理時間が長くなり、粒径が増加するほどブルーシフトの値は小さくなることが分かる。又、CdTe ドープシリカガラス薄膜についてその CdTe の含有量を X 線光電子分光法 (XPS) で調べたところ最高は 45 wt % も達し、極めて高濃度の半導体微粒子をドープできることが判った。

2.2 CdSe 及び GaAs 超微粒子ドープガラス薄膜

CdSe ドープ薄膜の場合は、CdTe の場合と異な

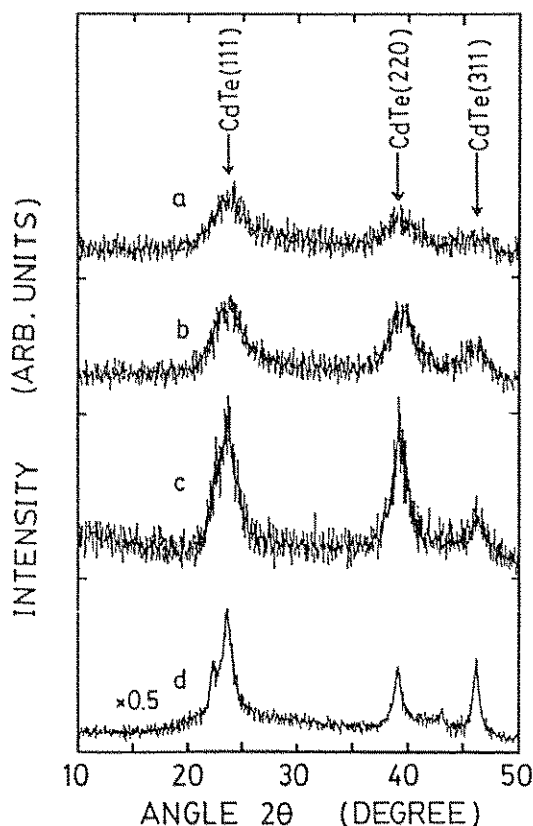


Fig. 1 CdTe ドープシリカガラス薄膜の作成条件と粒径の関係

り、その粒径はチップの相対表面積ばかりでなく入力や基板温度にも依存するという複雑な傾向を示した。我々は相対表面積を 3~10 %, 入力を 205~230 W, 基板を水冷 ~200°C でそれぞれ変化させて、試料を作製した。スパッタガスは Ar であり、他の条件は CdTe の場合と同様である。Fig. 6

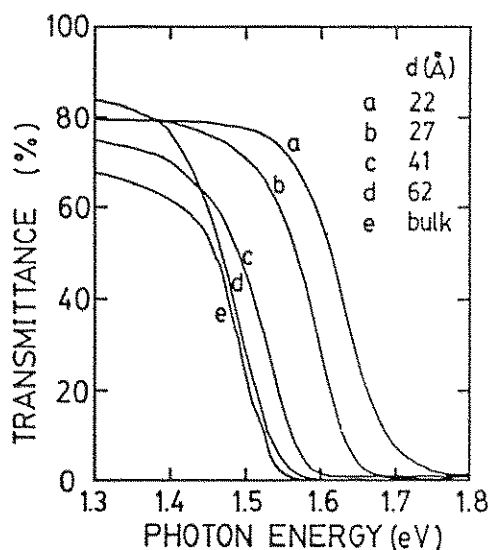


Fig. 2 CdTe ドープシリカガラス薄膜の可視吸収端のブルーシフトと粒径の関係

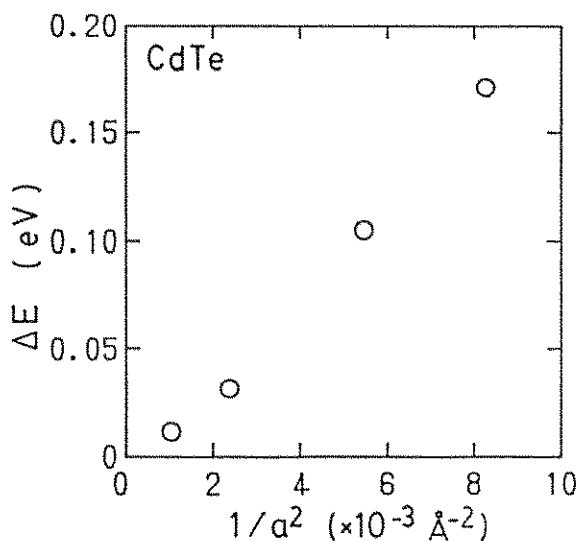


Fig. 3 CdTe ドープシリカガラス薄膜のブルーシフトと粒径の 2 乗の逆数との関係

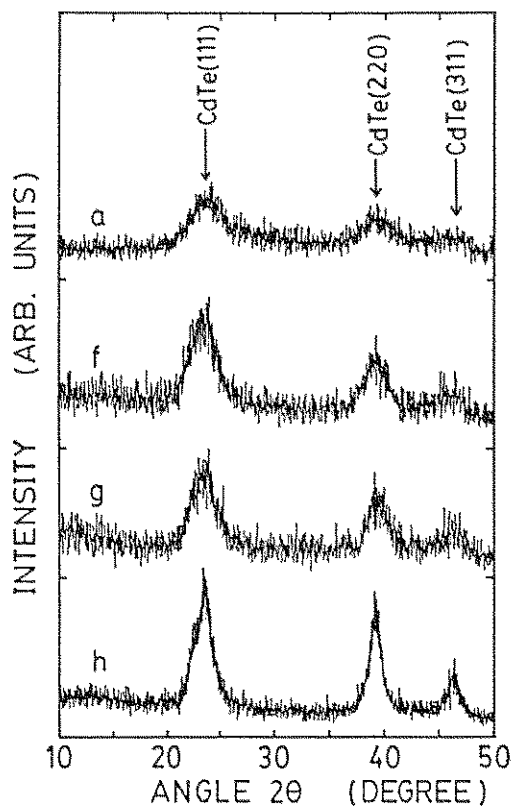


Fig. 4 CdTe ドープシリカガラス薄膜の熱処理時間と粒径の関係

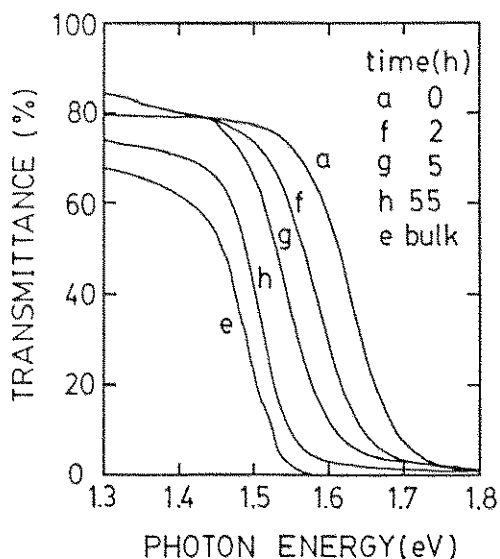


Fig. 5 CdTe ドープシリカガラス薄膜の熱処理時間とブルーシフトの関係

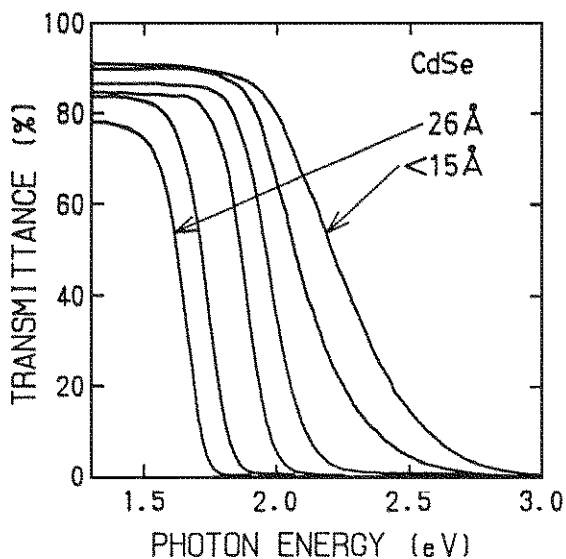


Fig. 6 CdSe ドープシリカガラス薄膜のブルーシフト

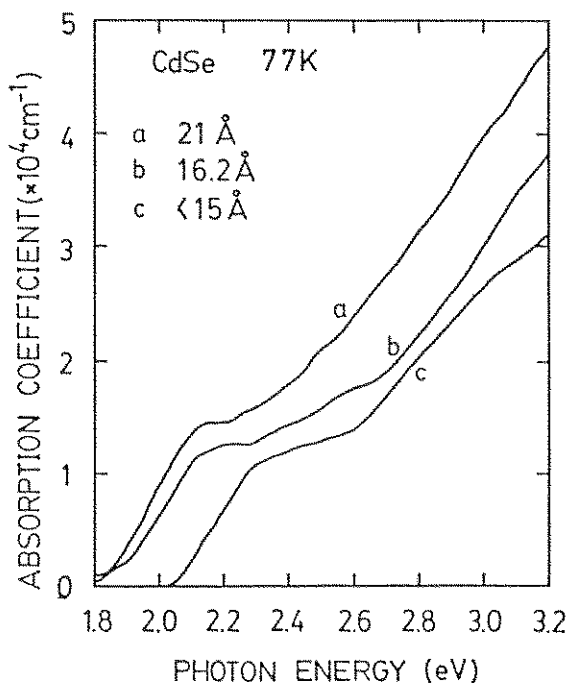


Fig. 7 液体窒素温度でのCdSe ドープシリカガラス薄膜の吸収端

に CdSe ドープガラス薄膜の可視透過スペクトルを示す。CdTe の場合と同じように粒径が小さいほどブルーシフトの大きいことが分かる。これより量子サイズ効果があることは明らかであるが、更に、液体窒素温度で吸収端付近を調べてみると、ショルダーが見られる。これは、CdSe の励起子のボア半径は粒の半径よりはるかに大きいために励起子とは考えられず、おそらく量子サイズ効果により伝導電子準位の分裂が起こり始めたのを示していると考えられる (Fig. 7)。Fig. 8 に通過電子顕微鏡 (TEM) で見たガラス中の CdSe 微粒子を示す。ほんやりしているガラス相の中に CdSe の結晶格子が並んでいるのが見える。これより

SiO₂ ガラスマトリックス中に CdSe 結晶の超微粒子が分散していることが証明される。

一方、この CdSe ドープシリカガラス薄膜の非線形特性は NTT の湯本氏らの協力を得て行われた。Fig. 9 に光緩和特性を示す。これよりこの薄膜にはナノ秒オーダーの不純物によると思われる長い緩和過程は見られず、ピコ秒オーダーの極めて速い緩和のみが観測された。これより、分散された結晶の結晶性は大変良いことが分かる。一方、 $\chi^{(3)}$ は市販のフィルターガラスの 30 倍程度にも達し、 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ (esu) の大きな値を示した¹⁰⁾。

GaAs ドープガラス薄膜の粒径は基板温度に強く依存する。我々はチップの相対表面積 8.3 %、

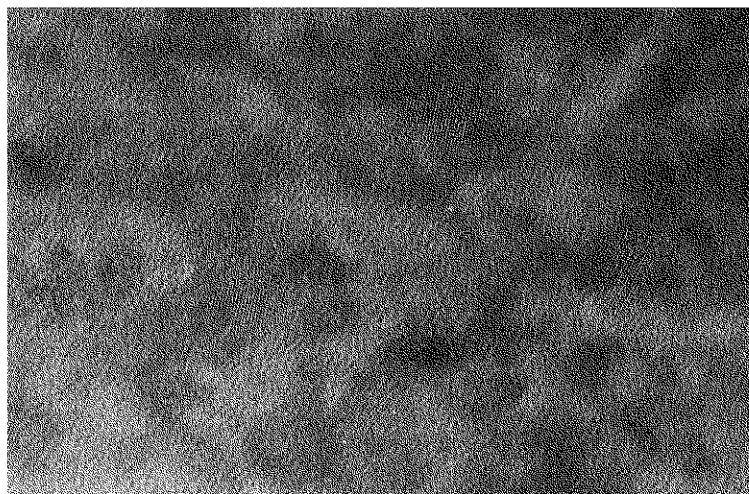


Fig. 8 CdSe ドープシリカガラス薄膜の TEM 像

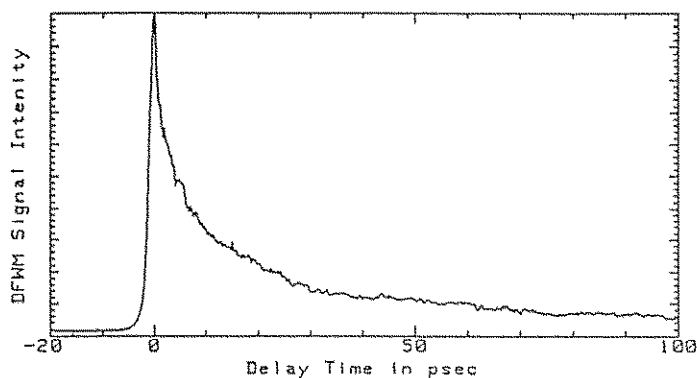


Fig. 9 CdSe ドープシリカガラス薄膜の光緩和

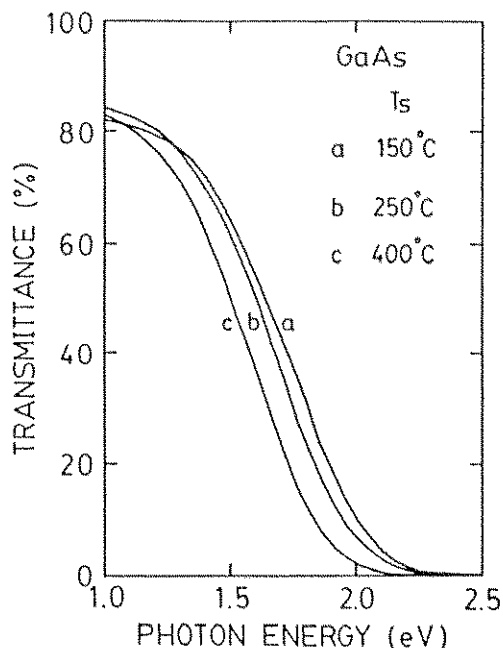


Fig. 10 GaAs ドープシリカガラス薄膜のブルーシフト

入力 50 W にし、基板温度を 150°C から 400°C まで変化させて粒径を調節した。得られた膜の可視透過スペクトルを Fig.10 に示す。やはりブルーシフトが見られ、量子サイズ効果が確認された。

3. おわりに

以上のようにスパッタリング法による半導体超微粒子ガラス薄膜の作成はスパッタリング条件を変えることにより as-deposition の状態で超微粒子を生成させその粒径を制御できるという、極めて優れた方法である。又、得られた膜は優れた非線形光学効果を持つことが示され、フィルターガラスの問題点に対する強力なブレイクスルーを果たしつつあると思われる。今後の課題としては、粒径をいかに均一にそろえるかと、表面状態（準位）を制御できるか、又、CuCl などの励起子効果（薄膜は既に作製しているが）が理論的に予想されるように薄膜でも現出するかという点であり、それらの研究が応用につながることになるであろう。細かい各種の応用については本誌の“非線形光学材料”特集号を参考にして頂きたいが、特に

この薄膜は光メモリーやシャッター、導波路への応用が有力ではないかと筆者は考えている。

参考文献

- 1) R.K. Jain and R.C. Lind, J. Opt. Soc. Amer. **73** (1983) 647.
- 2) J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera, Opt. Lett. **12** (1987) 832.
- 3) 野上正行, 小川信一, 日本セラミックス協会 1989 年年会予稿集, 東京, 2 F 20.
- 4) J. Warcock and D.D. Awschalom, Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 425.
- 5) H. Nasu, K. Tsunetomo, Y. Tokumitsu and Y. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L862.
- 6) K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kawabuchi and Y. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1923.
- 7) 日比野善典, 清水誠, 塙文明, 堀口正治, 特開昭 64-79039
- 8) J. Kuhzynski and J.K. Thomas, J. Phys. Chem. **899** (1985) 2720.
- 9) C.A. Huber and T.E. Huber, J. Appl. Phys. **64** (1988) 6588.
- 10) J. Umoto, S. Uesugi, M. Shinjima, K. Tsunetomo, H. Nasu and Y. Osaka, to be published.

〔筆者紹介〕



那須 弘行 (なす ひろゆき)
 昭和 53 年 京都大学工学部卒業
 昭和 58 年 京都大学大学院博士課程修了
 昭和 58~61 年 米国カリフォルニア大学ロサンゼルス校 (UCLA) 博士研究員
 昭和 61~平成元年 広島大学工学部助手
 平成元年~現在 三重大学工学部助教授