

平成 23 年度 修 士 論 文

Si 系材料を用いた光学素子の作製と評価に関する研究

指導教員 花泉 修 教授

群馬大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

菊地 秀輔

目次

第 1 章 緒言.....	6
1-1 研究背景.....	6
1-2 イオン注入法.....	8
1-3 構成.....	9
第 2 章 イオン注入法を用いた発光素子の作製と評価.....	10
2-1 研究概要・目的.....	10
2-2 発光について.....	10
2-3 試料作製.....	11
2-4 発光特性評価.....	12
2-5 Si イオン注入試料.....	14
2-5-1 試料作製条件.....	14
2-5-2 イオン注入量 2.0×10^{17} ions/cm ² の試料.....	15
2-5-3 イオン注入量 2.5×10^{17} ions/cm ² の試料.....	16
2-5-4 Si イオン注入試料について.....	17
2-6 Ge イオン注入試料.....	18
2-6-1 試料作製について.....	18
2-6-2 アニールを行っていない試料.....	19
2-6-3 窒素中アニール後の試料.....	20
2-6-4 二段階アニール後の試料.....	21
2-6-5 二段階アニールと空気中アニールの比較.....	22
2-6-6 空気中アニール(二段階目)の温度変更.....	23
2-6-7 Ge イオン注入量による比較.....	24
2-6-8 Ge イオン注入試料について.....	25

2-7	Si イオンと C イオンを注入した試料	26
2-7-1	Si イオン又は C イオンを注入した試料の作製	26
2-7-2	測定結果	27
2-7-3	試料作製条件	29
2-7-4	アニールを行っていない試料の測定結果	30
2-7-5	空气中 700°C でアニールを行った試料の測定結果	32
2-7-6	空气中 1000°C でアニールを行った試料の測定結果	34
2-7-7	Si イオンと C イオンを注入した試料について	36
2-8	まとめ	37
第 3 章 イオン注入法及び二次元フォトニック結晶を用いた光導波		
路の作製と評価		
3-1	はじめに	39
3-2	フォトニック結晶	39
3-3	フォトニック結晶導波路の設計	41
3-4	研究目的	42
3-5	プリズム結合法	42
3-6	等価屈折率の算出	43
3-7	光の導波に関する理論	44
3-7-1	V パラメータとモード数	44
3-7-2	導波モードからの屈折率と膜厚の算出	46
3-8	測定に用いる試料の作製	47
3-9	伝搬可能なモード数の算出	48
3-10	測定系	48
3-11	導波モード評価の結果	50

3-11-1	測定結果	50
3-11-2	マッチング液を使用した場合の結果	50
3-11-3	マッチングジェルを使用した場合の結果	51
3-12	測定系の検討	52
3-13	測定系変更後の評価結果	52
3-13-1	マッチングジェルを用いた場合の結果	52
3-13-2	ヨウ化メチレンを用いた場合の結果	53
3-13-3	屈折率と膜厚	54
3-14	まとめ	55
3-14	今後の展望	56
3-14-1	プリズムカプラの使用	56
3-14-2	評価のための試料作製の設計	58
第 4 章 ZnO/Si 系光電素子の特異な光起電力特性		59
4-1	はじめに	59
4-2	研究目的	60
4-3	太陽電池について	61
4-3-1	pn 接合型太陽電池の発電原理	61
4-3-2	ショットキー型太陽電池の発電原理	61
4-3-3	太陽電池の光強度特性	62
4-4	ショットキー接合について	63
4-5	試料作製	64
4-5-1	光素子の構造	64
4-5-2	高周波スパッタリング法	64
4-5-3	スパッタリング条件	65
4-5-4	試料作製手順	66

4-6	出力特性の評価	67
4-6-1	測定方法	67
4-6-2	測定結果	68
4-6-3	Al 蒸着後アニールの有無による特性の変化	69
4-6-4	ZnO:Al 層成膜後アニール時の N ₂ 導入の有無による特性の変化	70
4-6-5	測定範囲の拡張	71
4-6-6	ZnO:Al 層の成膜時間による特性の変化	72
4-6-7	Al 本数別の出力特性の変化	73
4-6-8	SiO ₂ 層の成膜時間別の出力特性の変化	74
4-6-9	p 型基板を用いた時の出力特性	75
4-6-10	裏面の Al 蒸着無しの出力特性	76
4-7	オーミック接合の測定	77
4-7-1	試料作製方法	77
4-7-2	測定系	77
4-7-3	測定結果	78
4-8	Al 電極蒸着 Si 基板の光強度特性	80
4-9	まとめ	81
第 5 章 結言		82
謝辞		84
参考文献		85

第 1 章 緒言

1-1 研究背景

社会は情報化を進めながら発展を続け、それに伴い携帯電話や光ファイバー回線などに代表される通信機器や光通信網も進化を続けている。また、パーソナルコンピュータ等の電子デバイス内部においても情報伝達の媒体にも光が使われる他、Blu-ray Disk 等光ディスクの高密度化も著しい。このように、様々な場面で用いられる光素子・光デバイス全般の重要度が非常に高いことは自明である。

現在様々な半導体デバイスの材料として用いられるシリコン(Si)は、資源が豊富で安価であること、そして広く一般的に使われる材料であることから応用の可能性が広いという利点を持つ。そこで、Si 系材料を利用した新しい形の発光素子、導波路や特徴的な特性を持った光素子の研究を行うこととした。

光技術を用いる際に欠かせない要素の一つとして発光素子がある。近年の光ディスクや光学ディスプレイの発展には新規発光素子の開発が大きな要素を占めている。そういった新たな発光素子を作製できる可能性のある手法の一つとして、イオン注入法という技術がある。その応用の一例として、Si イオン注入を施した熔融石英(SiO₂)基板からの発光がある。その起源の一つは Si ナノ結晶による量子閉じ込め効果によるものであると考えられている[1]。これを利用しての新規発光素子が作製可能であると考えられる。

光技術が応用される事例の代表的なものとしては、通信分野が挙げられる。昨今の通信技術の発展に伴い光回線上で一度に大量の情報を送受信する必要性が増大し、それを処理する機器においても内部では高性能かつ高密度な集積化が必要とされている。高密度化に伴う微細な領域に関する技術として、ナノ～マイクロスケールの周期構造を利用したフォトニック結晶がある。フォトニック結晶の代表的な性質として、フォトニックバンドギャップ(PBG)がある。これを利用することで、導波路内部にある特定の波長の光を閉じ込めることができる[2]。そのため、光導波路に急峻な角度をつけて曲げた時の光放射を抑制でき、光回路の設計上の制限を大幅に緩めることが可能となる。本研究においては、光導波路を作製するにあたり 2 次元フォトニック結晶を用いることによって、2 次元的な水平方向の光閉じ込めを可能としている。また、同時に利用するイオン注入法により基板内部に高屈折率領域を形成することで垂直方向の光閉じ込めが可能となり、導波路として実用可能となる。

他に光技術に関する事項として、エネルギーに関する分野がある。近年、環境問題やエネルギー資源問題の深刻化が進み、その解決策として化石燃料に代わるクリーンエネルギーへの期待が高まっている。その中でも、地球上に豊富に遍在する Si を用いて作製可能な太陽電池は、クリーンエネルギーの生産方法として非常に有望である。太陽電

池は、太陽光という無償で無尽蔵なエネルギー資源を有効活用出来ること、発電過程において有害物質が発生しないことなど、クリーンで地球に優しい特徴を持っている [3]。しかしながら、太陽電池には天候や時間帯による光量の差によって発電量に差が出てしまうという電力の安定供給という面での問題を抱えている[4]。

我々の研究室では、ZnO 薄膜技術を用いた Si 太陽電池に関する研究を行ってきた。その過程で作製された光素子から従来の太陽電池と異なる特異な出力特性が確認された。この光素子は光強度が低い場合に出力が大きくなるという特性を持つため、既存の太陽光発電システムと組み合わせることにより、光強度に対する出力の安定性向上等の可能性があるため、その起電力特性について評価を行い、特異な起電力特性の原因を調べることにした。

1-2 イオン注入法

イオン注入法とは、固体表面処理方法の1つである。イオン源となる原子をイオン化し、数 keV から数 MeV の電位差を与えて加速し固体表面に照射する。これをイオンビームと呼び、これを対象の内部に打ち込む技術をイオン注入と言う。イオン注入によって打ち込まれたイオンが注入部分を改質するため、注入部分の化学的及び光学的性質が変化する。この際にイオンが入りこむ深さ領域は加速電圧によって決まる。

イオン注入法の長所として以下の点が挙げられる[5]。

- 1.イオンの加速電圧による深さ方向分布の制御が可能である。
- 2.イオンの照射量や注入時間による濃度の分布制御が可能である。
- 3.対象物質を高温にする必要がないため、熱による物性改質が抑えられる。

本研究第2章、第3章では、主に1.と2.の利点からこの手法を採用した。

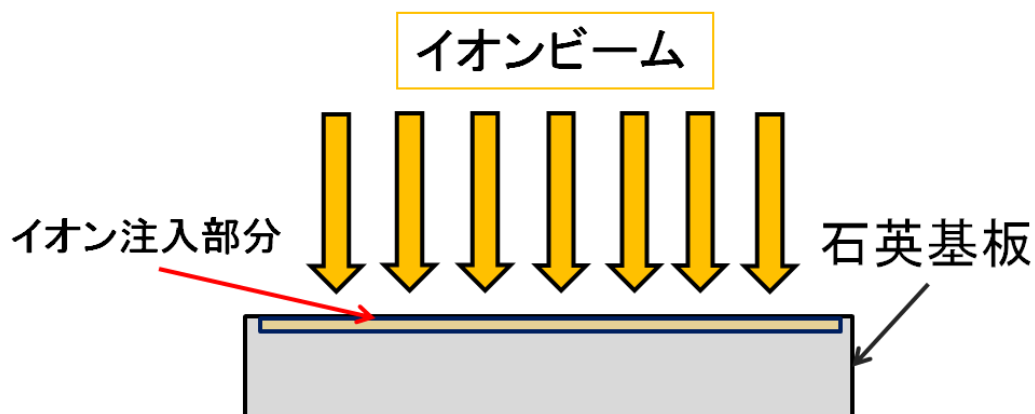


図 1-1 イオン注入の模式図

本研究でのイオン注入は、独立行政法人日本原子力研究開発機構の協力の下で行った。

1-3 構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章は緒言である。

第 2 章はイオン注入法を用いた発光素子の作製と評価について述べる。

第 3 章はイオン注入法及び二次元フォトリソグラフィを用いた光導波路の作製と評価について述べる。

第 4 章は ZnO/Si 系光電素子の特異な光起電力特性について述べる。

第 5 章は結言である。

第2章 イオン注入法を用いた発光素子の作製と評価

2-1 研究概要・目的

近年のナノ領域における計測・加工技術の発展を受け、ナノ構造を利用した様々な研究が進められ、その中の一つにナノ粒子(ナノ結晶)からの発光に関する研究がある。

その一例として、熔融石英基板に Si イオンを注入しアニールを行った試料からの紫外・赤外発光などが既に報告されている[1]。ナノ結晶を作製する方法として他にも、レーザーアブレーションやガスデポジション、スパッタリング法等がある。このうちスパッタリング法について、Si と SiO₂の共スパッタを行ったものについてアニールを行わない試料からの可視発光が確認されたという報告がある[6]。

本研究室では、これまでスパッタリング法による Si と SiO₂の超格子構造による発光特性評価などを行ってきた[7]が、本研究ではスパッタリング法に比べ試料作製条件等の制御が容易であると考えられるイオン注入法を用いた発光素子について評価を行った。熔融石英基板へイオン注入を行うことで試料を作製する。その際のイオン注入条件やイオン注入後に行うアニールの温度等、試料作製条件別の試料を作製し、その発光特性をフォトルミネッセンス(Photoluminescence : PL)を測定することによって評価した。

本研究は、イオン注入を施すことにより発光する熔融石英基板の作製を目的としている。注入するイオンには、Si イオン、Ge イオンと C イオンを選択した。それぞれの試料について作製条件と発光特性の関係性を解明することで、新しい形の発光素子の作製に繋がることを期待できる。

2-2 発光について

イオン注入を施した物質からは、イオン注入ダメージによる欠陥準位による発光等も報告されるなどその起源は幾つかの候補が考えられるが、本研究で作製した試料の発光は主にナノ構造・ナノ結晶による発光によるものと考えた。

ナノ結晶は数百～数千の原子により形成されていて、その大きさは名前の通り約 1×10^{10} 程度であり、量子サイズ効果等の影響でバルク結晶とは異なる性質を示す。ナノ結晶のサイズは合成時にナノスケールの精度で制御できるため、光学的特性を操作できるという利点がある。このナノ結晶による発光は、光の吸収・再放射により生じるものである。例えば Si ナノ結晶が可視域で発光する要因として量子閉じ込めによるバンドギャップ増大の影響などが一因であると考えられている。この発光波長はナノ結晶のサイズや試料の表面状態等によって決まり、試料の構造次第で様々な波長で発光させることが可能である[8]。

またナノ結晶は有機蛍光体より寿命が長く幅広い励起スペクトルを持っている。その中でもシリコンナノ結晶については、ナノサイズの半導体材料が通常とは異なる物理的特性を持つことが注目され、活発に研究されている。1990年には、多孔性シリコンが光ルミネセンスの特性を示すということが発見された[9]。多孔性シリコンは空気中で反応し、大きな構造変化を引き起こす。また、二酸化ケイ素の中に分散させたシリコンナノ結晶が光学利得を示すという報告もある[10]。

2-3 試料作製

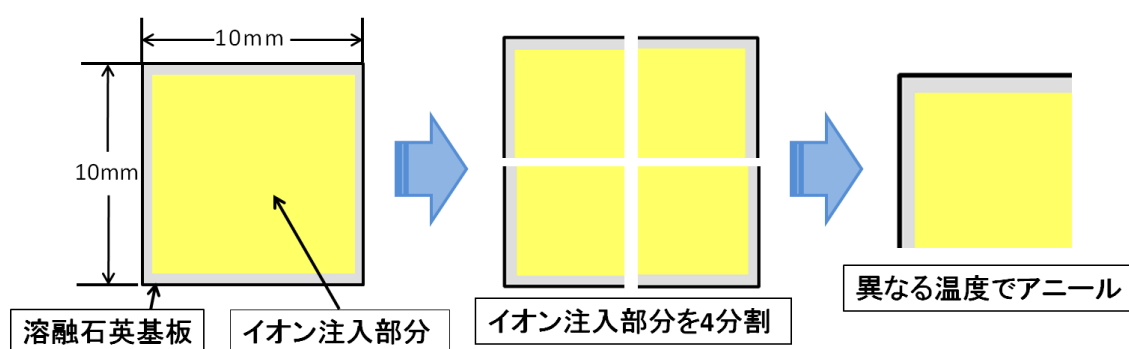


図 2-1 試料作製手順

- ① 10mm×10mm×1mm^tの溶融石英基板にイオンを注入した。
- ② イオン注入後の試料について、アニール条件別に様々な試料を作製するため、ガラスプレートで試料を挟み込み、ダイヤモンドワイヤソーを用いて4分割した。
- ③ シリコニットヒーター電気炉またはマッフル炉を用いて試料にアニールを施した。
※空気中アニールにおいてはどちらの装置を用いても特性に影響しないことは確認済みである。そのため、アニールを窒素雰囲気中で行う場合はマッフル炉を使用した。但し、マッフル炉は仕様上アニール温度が 1050℃以上となる場合は使用出来ないため、その場合にはシリコニットヒーター電気炉を用いた。

試料作製の際のイオン注入は、独立行政法人日本原子力研究開発機構の協力の下で高崎量子応用研究所内イオン照射研究施設(TIARA)内の 400kV イオン注入装置を用いて行った。

2-4 発光特性評価

本研究で作製した試料の発光特性の評価は PL 測定により行った。PL 測定とは、試料に励起光を照射することで励起状態におけるエネルギー放出による発光を観測する手法である。励起光源には He-Cd レーザー(金門光波社製 IK-3251R-F、波長 325nm)を用いた。受光部には、極微弱光用 CCD 検出器(米国ローパーサイエンティフィック社製 PIXIS100B)と、分光器(米国ローパーサイエンティフィック社製 SpectraPro2150i)を用いた。分光器、CCD 検出器ともに波長による感度の違いがあるため、測定後に CCD 感度補正と分光器感度補正を行った。

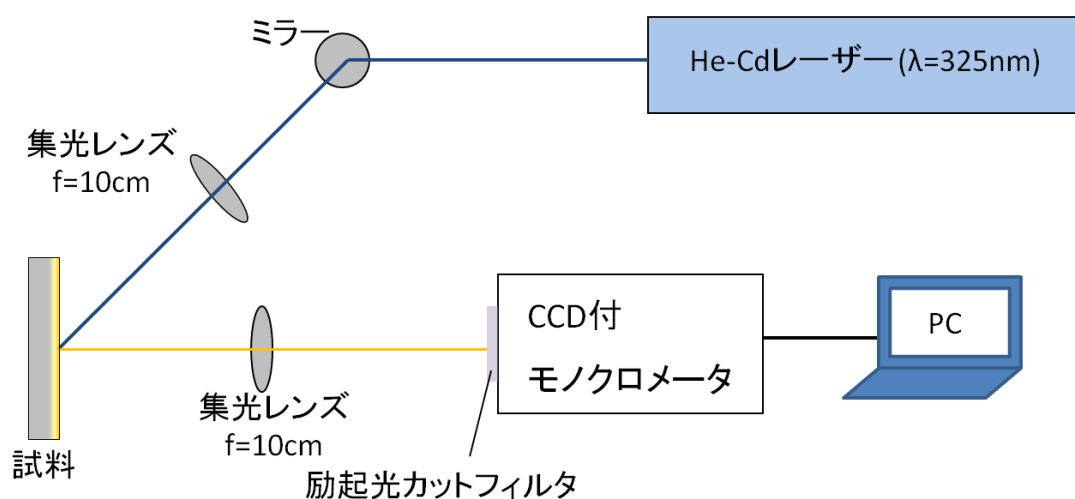


図 2-2-1 PL 測定系

この手法は、試料を傷つけずに測定が可能であることや電極付けなどの測定の前処理を必要としないことなどの利点がある。[11]

・励起光カットフィルタについて

図 2-2-1 より、PL 測定の際モノクロメータ手前に設置してある励起光カットフィルタの透過率を以下に示す。

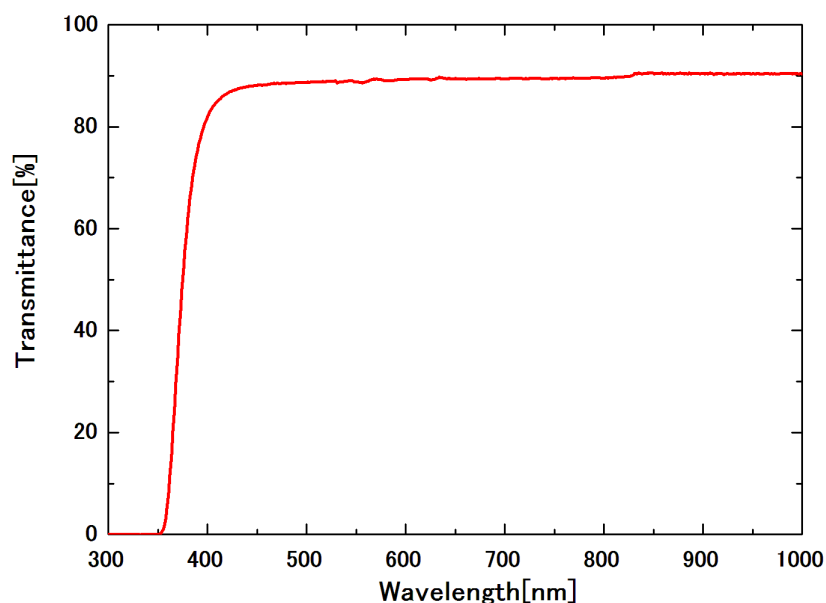


図 2-2-2 励起光カットフィルタの透過率

図 2-2-2 から、PL 測定の結果に関して波長 350nm~400nm で急激な強度低下が見られる場合、このフィルタの透過率特性によるものであると言える。

・熔融石英基板の PL について

イオン注入を行う基板として熔融石英基板を用いているため、まずそれについてアニール前後での PL 測定を行った。今回はイオン注入基板についての発光特性評価であるためグラフは記載しないが、アニールを行わなかった基板から非常に微弱な波長 450nm の発光が見られる場合があった。

石英は酸素欠損や格子間原子対の影響で波長 450nm 付近のルミネッセンスが観測されることが知られている[12]。今回の発光もそれによるものと考えられるが、微弱であったこと、励起光の照射位置によっては現れなかったことや窒素中や空気中での 700°C アニール後も殆ど発光が見られなかったことを鑑み、補正は必要ないと考えそれに関する補正は行っていない。

2-5 Si イオン注入試料

まず、注入イオンとして Si を用いた試料について述べる。今回 Si を用いる理由としては、1 章でも述べたように資源豊富であることや、様々なデバイスの材料として使われているため応用を考える際に利用しやすいからである。

2-5-1 試料作製条件

以下に Si イオン注入試料のイオン注入条件とアニール条件を示す。

表 2-1 Si イオン注入条件

注入イオン	注入エネルギー[keV]	注入量[ions/cm ²]
Si	80	2.0×10^{17}
		2.5×10^{17}

表 2-2 Si イオン注入試料アニール条件

アニール温度[°C]	アニール時間[分]
1150,1200,1250,1300	25
1100,1150,1200	

これらの試料については、主にアニール温度の影響を調べた。

なお、測定の際に試料へレーザーを当てた時、その場所によって発光強度に違いが出てしまっていたため、今回は全て試料毎に最も発光の強い点を測定することとした。これは、装置の都合上イオン注入の際に若干のムラが出来てしまったことによるものと考えられる。

2-5-2 イオン注入量 $2.0 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の試料

図 2-3 に、PL 測定の結果を示す。横軸が発光波長、縦軸が発光強度である。

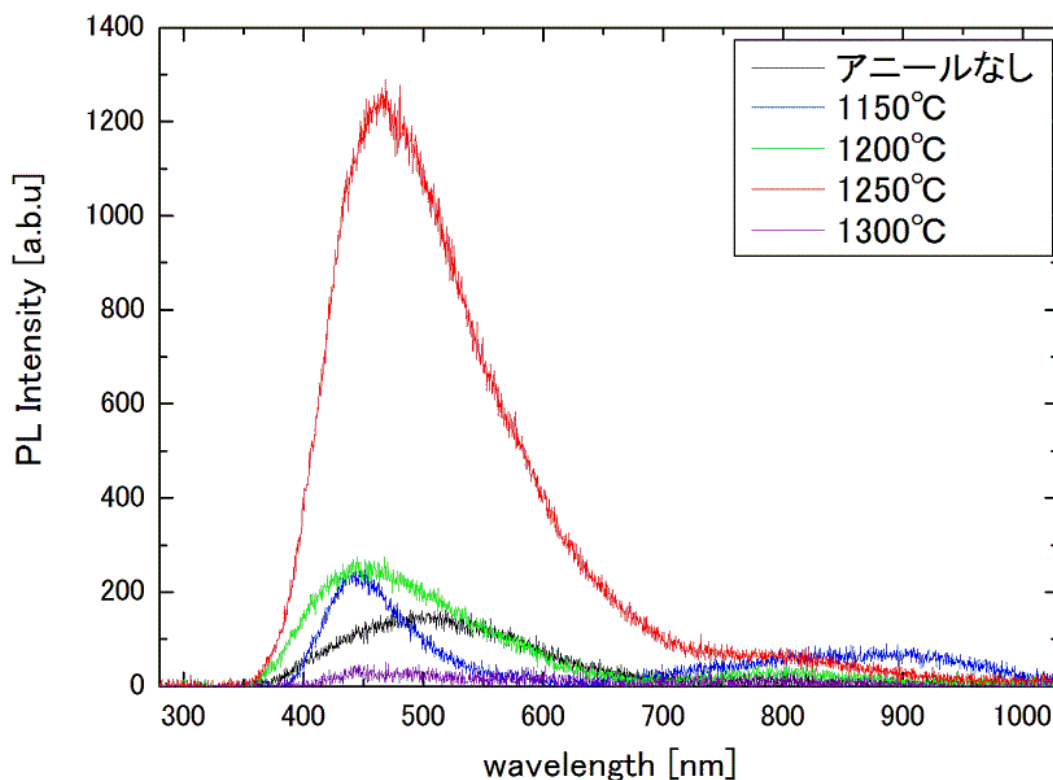


図 2-3 イオン注入量 $2.0 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ での測定結果

図 2-3 を見ると、アニール温度によってピーク波長が変化していることが判る。また、そのピーク波長は $450 \text{ nm} \sim 470 \text{ nm}$ という結果になった。

発光ピークは強い順に 1250°C 、 1200°C 、 1150°C 、 1300°C となった。アニールをしない試料からの発光も確認でき、アニールによって発光強度が強くなることが確認出来た。一概に断定することは出来ないが、試料内部に Si ナノ結晶が形成されていると推測出来る。また、アニール温度別に見ると、 1250°C まではアニール温度を高くする毎に発光強度が強くなっている。アニール温度による影響としては、Si ナノ結晶の凝集や空気中の酸素によるナノ結晶の酸化などが考えられる。これらの影響で Si ナノ結晶のサイズが小さくなると考えられるが、発光ピークがある一定の範囲に見られることから、アニールによるナノ結晶周囲の酸化物の影響なども考えられる。温度 1300°C にした場合には発光ピークが殆ど見られないことから、この酸化物層が過剰だった、あるいはナノ結晶のサイズが小さくなりすぎたために発光強度が弱まったという可能性が考えられる。

2-5-3 イオン注入量 $2.5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の試料

図 2-4 に、PL 測定の結果を示す。横軸が発光波長、縦軸が発光強度である。

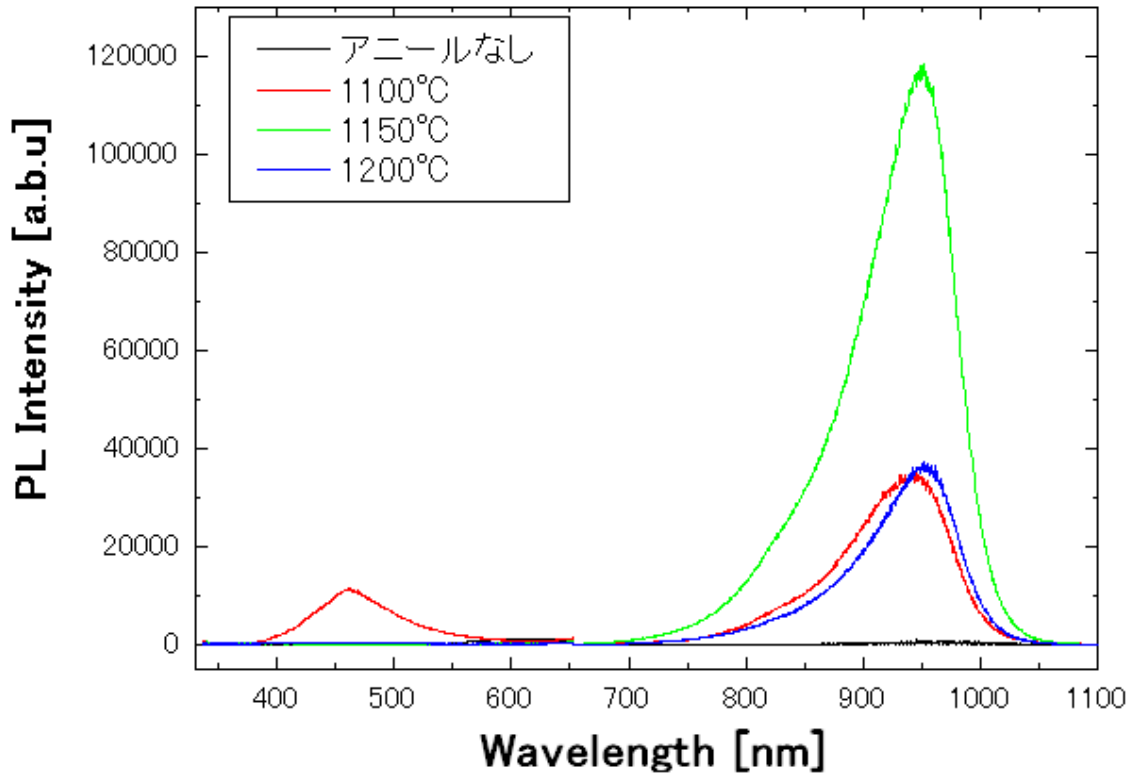


図 2-4 イオン注入量 $2.5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ での測定結果

こちらの試料においてもアニール温度による違いが見られることから、試料内にナノ結晶が形成されていると考えられる。

図 2-4 を見ると、1150°C、1200°C、1100°Cの順に発光強度が強い。注入量 $2.0 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の試料と同様、温度が上がると発光強度が強くなるが、温度が高すぎると発光強度が弱くなった。高温アニールの影響としては、Si ナノ結晶の凝集等が進みすぎ発光に寄与するナノ結晶が減ってしまうことや、アニールによるナノ結晶周囲の酸化層の影響などが考えられる。

また、1100°Cでアニールした試料については、短波長側 460nm 付近にピークがみられる。Si イオン注入基板の PL ではアニール温度が低いとシングルピークにならないという報告があるが[1]、この試料についても同様の傾向が見られることが判った。

2-5-4 Si イオン注入試料について

イオン注入量 2.0×10^{17} ions/cm² の試料とイオン注入量 2.5×10^{17} ions/cm² の試料の結果を見ると、イオン注入量 2.5×10^{17} ions/cm² の試料はイオン注入量 2.0×10^{17} ions/cm² の試料に比べてピークが長波長側にシフトしている。これは、イオン注入量を多くして作製した試料はイオン注入部の Si 濃度が高く、ナノ結晶の粒径が大きくなったことによるものと考えられる。

また、本研究室における過去の研究結果では、イオン注入エネルギー 80keV、注入量 1.0×10^{17} ions/cm² ではピーク波長が 400nm 付近、注入量 3.0×10^{17} ions/cm² ではピーク波長が 860nm 付近であったことから[7]、イオン注入量を増やすことによってピーク波長が長波長側にシフトする傾向にあると考えられる。

2-6 Ge イオン注入試料

続いて、熔融石英基板に対し注入イオンを Ge としたものについて、発光特性の評価を行った。Ge イオンを選択した理由としては、Ge イオン注入によるエレクトロルミネッセンスが報告されている[13]ことや、Ge が光導波路等光デバイスのドーブ材料としても使われていること等が挙げられる。

2-6-1 試料作製について

Ge イオン注入試料については、イオン注入後に窒素雰囲気中でアニールした後、更に空気中でアニールを行う二段階アニールを行い、その発光特性を評価した。

二段階アニールを行ったのは、Si イオン注入試料と同様の条件で Ge イオン注入試料をアニールした結果、発光が極めて微弱であった[14]ことが一因である。Si イオンと Ge イオンではイオン注入後に形成されるナノ結晶の構造が異なり、発光する条件も異なることが原因と考えられる。そのため参考資料[13]の報告等を考慮して、窒素中アニール後に空気中アニールという二段階アニールを行うこととした。

また、我々は 3 章で述べるような微細な光導波路への応用も視野に入れて研究を進めている都合上、参考資料(~80nm)よりも深い位置(~200nm)へ Ge イオンを打ち込めるよう、イオン注入エネルギーを 350keV とした。これはイオン注入によるイオンの分布(ガウス分布)が基板垂直方向に対して 100~200nm とするためである。

Ge イオン注入試料は、イオン注入条件またはアニール条件別に比較することで発光特性の評価を行う。なお、試料にイオン注入を行った際、若干のムラが目視できる試料が幾つか確認されたが、その際はイオン注入による着色が濃い部分を測定することとした。

2-6-2 アニールを行っていない試料

まず、Ge イオン注入試料について、アニールを行っていない試料の測定結果について示す。イオン注入条件は以下の通りである。

表 2-3 イオン注入条件

注入イオン	注入エネルギー[keV]	注入量[ions/cm ²]
Ge	350	1.0×10^{17}

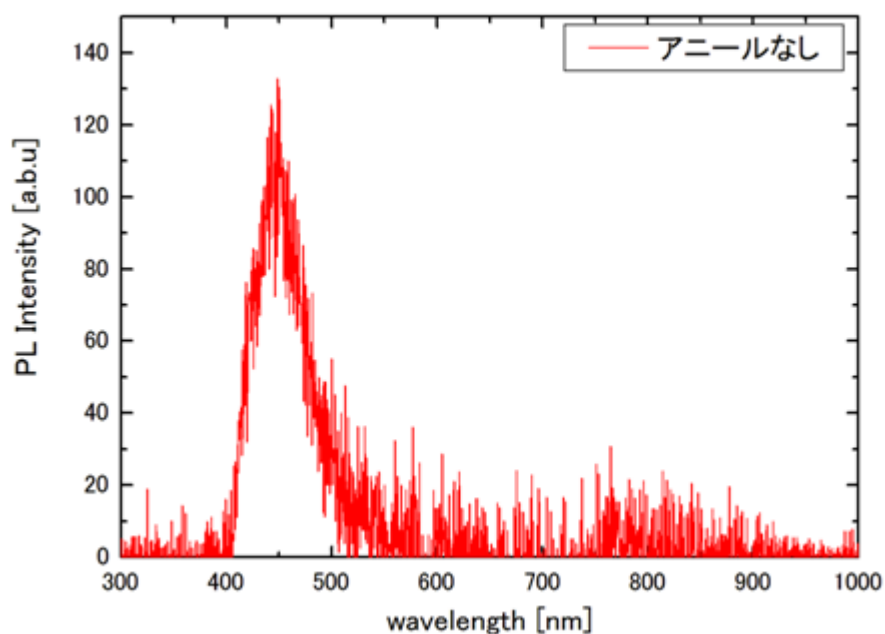


図 2-5 アニールを行っていない Ge イオン注入試料の測定結果

アニール処理を行っていない試料についても、微弱ではあるが 450nm 付近を発光ピークとする発光が現れた。これは Ge イオン注入による Ge ナノ結晶形成によるものであるか、先に述べた熔融石英基板自体の発光である可能性が考えられる。

2-6-3 窒素中アニール後の試料

次に 2-6-2 で述べた Ge イオン注入試料について、窒素中 600°C~900°C で 1 時間アニールを施した際の PL 測定結果を示す。イオン注入条件は先のものと同様である。

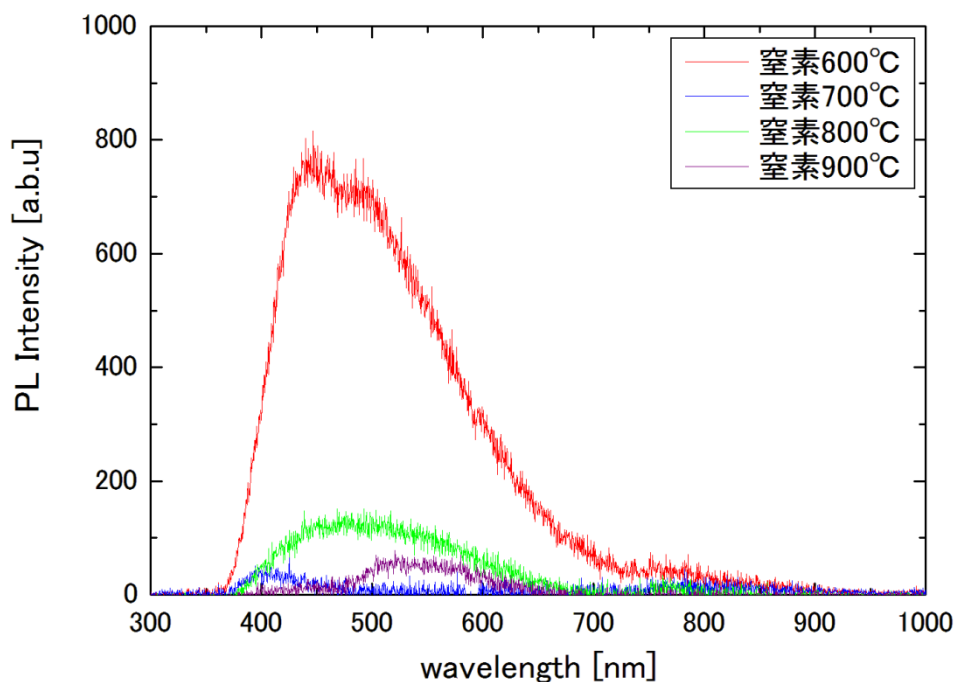


図 2-6 窒素アニール後 Ge イオン注入試料の測定結果

窒素中 600°C でアニール処理後のグラフを見ると、発光ピークが 2 つ重なっているように見える。450nm 付近に現れた発光ピークはアニール処理前からある発光ピークであることから、アニール前の発光ピークは Ge ナノ結晶に起因するものと考えられ、アニールによってナノ結晶構造の形成が進んだことなどによる発光強度の増加が起こったと考えられる。500nm 付近に現れた発光ピークは窒素中 600°C でのアニール処理を施したことにより得られた発光だと考えられる。

窒素中 700°C 以上のアニール処理後は極端に発光強度が小さくなってしまった。これは窒素中でアニール処理を行うことにより、Ge イオン注入基板内に含まれる酸素が還元されてしまったことが考えられる。発光に寄与する構造として、Ge ナノ結晶以外にその周辺の酸化層が考えられ、窒素中アニールを行ったことによってその酸化層が減少してしまい、発光が小さくなったと考えられる。

2-6-4 二段階アニール後の試料

次に 2-6-2 並びに 2-6-3 の試料に二段階アニールを施した試料についての測定結果を以下に示す。これらの試料は、2-6-3 の試料それぞれを空气中 700 度で 1 時間アニールしたものである。

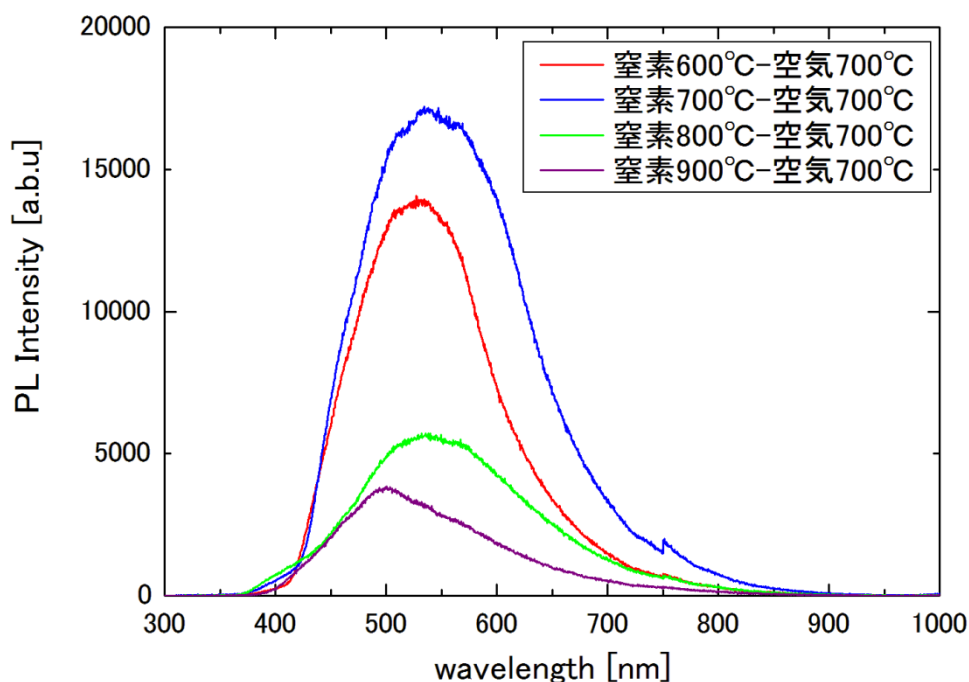


図 2-7 二段階アニール後 Ge イオン注入試料の測定結果

図 2-7 を見ると、窒素中アニール後の試料と比較すると発光強度が格段に大きくなったことがわかる。また、窒素中 700°C でアニールを行った後に空气中 700°C でアニールを行った試料から最も強い発光を得られる結果となった。また、発光ピーク波長は 500 ~ 600nm 付近へと、長波長側へシフトしている。

なお、波長 750nm 付近のピークに段差が見られるが、これは測定機器の不調によるものと考えられ、発光特性がこのように現れるとは考えにくい。

また、上記の結果のみでは二段階アニールによる発光強度増加であると言いきれず、空气中アニールのみの影響であることも考えられる。

そこで、同じイオン注入条件の試料で二段階アニールを行った試料と空气中アニールのみを行った試料をそれぞれ作製し、評価を行うこととした。その結果を次に示す。

2-6-5 二段階アニールと空気中アニールの比較

イオン注入条件は前回と同様であり、空気中アニール条件も 700°C、1 時間とした。

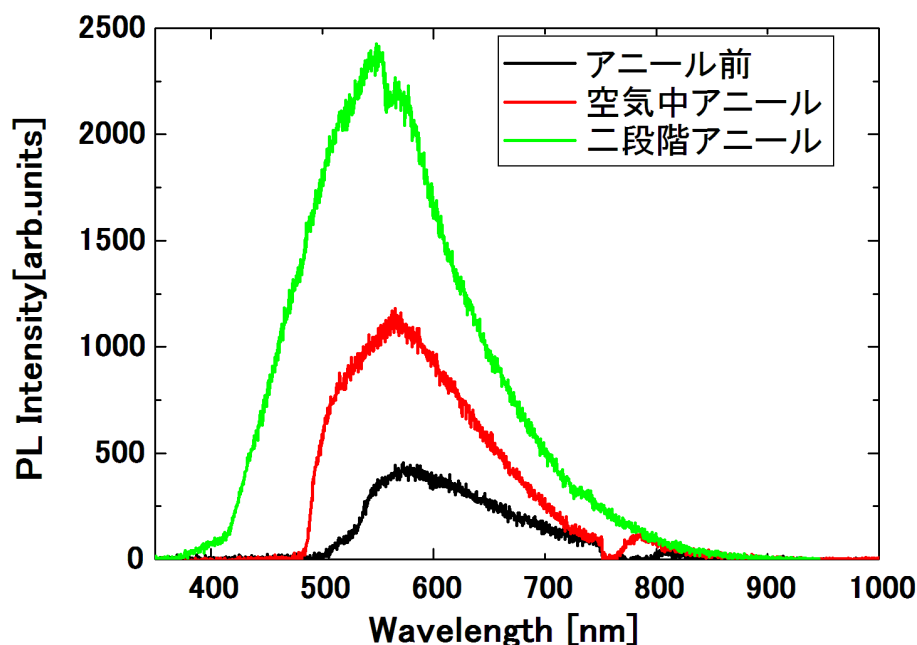


図 2-8 Ge イオン注入基板の二段階アニール試料と空気中アニール試料の測定結果

図 2-8 を見ると、二段階アニールを行った試料がより強い発光を示している。

このことから、窒素中アニールによって酸化層が還元された後に空気中でアニールし改めて酸化層を形成することで、より発光に寄与するナノ結晶構造の形成が進んだと推測できる。こうして Ge ナノ結晶周辺に酸化層を形成した結果、強い発光が得られたと考えられる。このことから、Ge イオン注入後は空気中のみでアニールを施すよりも、前段階として窒素中アニールを行うことで Ge ナノ結晶構造の形成が進み、その後に空気中アニールを行うことによって酸化させた場合、より強い発光を得られる Ge ナノ結晶構造及びその周辺酸化層の形成が出来ると考えられる。空気中アニール処理を行うことで波長 500~600nm 付近に発光ピークを持つようなナノ結晶構造の形成に繋がった可能性が見受けられる。

2-6-6 空气中アニール(二段階目)の温度変更

二段階アニールが有効であることが判明したので、二段階アニール条件のうち、二段階目の空气中アニール温度を 800°Cに変更した試料を作製した。イオン注入条件及びその他の実験環境は先の試料と全く同じである。

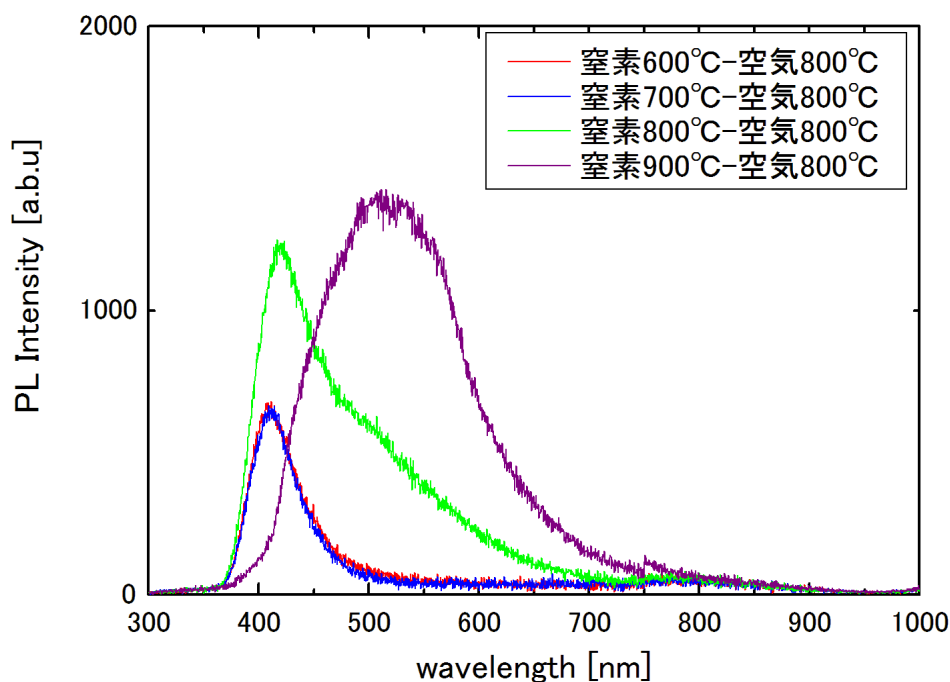


図 2-9 二段階アニール（空气中アニール 800°C）の測定結果

先の 2-6-4 の空气中アニールが 700°C の場合ほどの強い発光強度は得られなかったが、全ての窒素中アニール温度において発光を確認することが出来た。この試料の窒素中 600~900°C アニール後の発光は空气中 700°C の時と同様に、微弱な発光が観測された。しかし、その後空气中 800°C のアニールを行うことで確たる発光を得ることが出来た。この測定結果からも二段階アニールが試料のナノ結晶構造へ影響を与えていることが確認出来た。

なお、窒素 900°C-空気 800°C アニールの試料以外で、発光ピークより短波長側の強度降下之急であるが、これは測定に用いたフィルタの透過率特性によるものである。ピークの波長は 400nm 以上であるため、ピーク波長は正しく測定出来ていると考えられる。

2-6-7 Ge イオン注入量による比較

次にイオン注入量の違いによる発光特性を調べた。イオン注入量別の試料を作製し、同様に二段階アニール処理を施した。試料作製条件は以下のとおりである。なお、測定機器の不調によりグラフ上の波長は～640nm となっているが、これより長波長側にはピークが現れていないことを確認している。

表 2-4 Ge イオン注入量別比較用試料作製条件

注入イオン	注入量[ions/cm ²]	窒素中アニール	二段階アニール
Ge	1.0×10 ¹⁷	窒素中 800℃	空气中 700℃
	5.0×10 ¹⁶		
	1.0×10 ¹⁶		

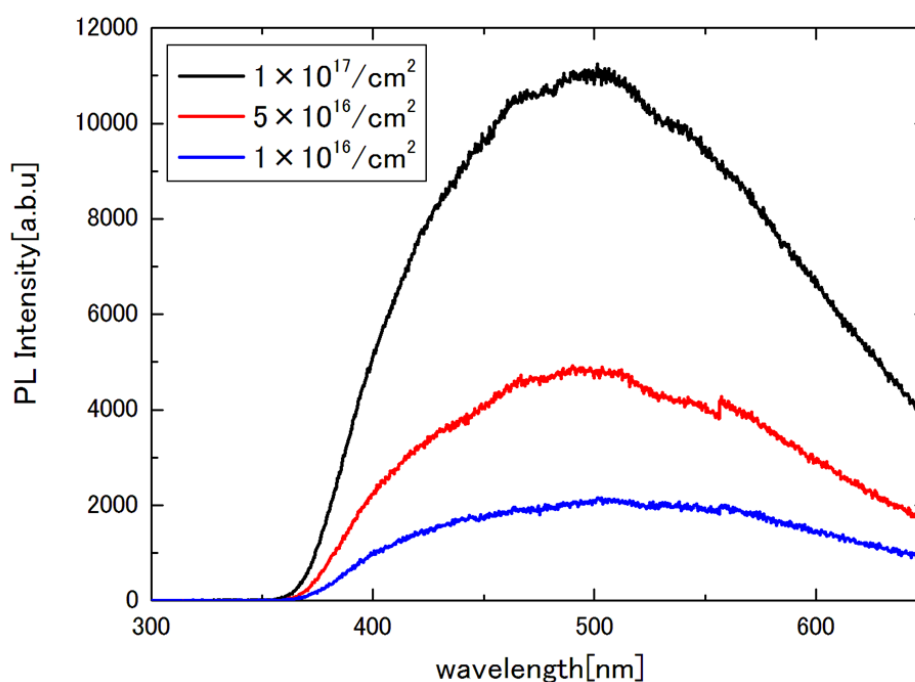


図 2-10 Ge イオン注入量別の発光特性

図を見ると、イオン注入量が多い試料からより強い発光が得られている。一方 Si イオン注入試料の場合と異なり、注入量によるピーク波長の違いが見られない。このことから、Ge ナノ結晶形成過程は Si のそれとは異なると考えられる。

強度が増した理由としては、イオン注入量を大きくしたことで発光に寄与するナノ結晶が増えたと考えられる他、ナノ結晶周辺の酸化層が増加していることも考えられる。

2-6-8 Ge イオン注入試料について

Ge イオン注入試料について、様々な条件で作製した試料について発光特性の評価を行った。アニール条件については、Si イオン注入試料と同様のアニール条件では発光が微弱であったため、窒素中アニール後に空气中でアニールを行う二段階アニールを行った。その結果、二段階アニールの効果を確認することが出来た。また、空气中アニールのみを行った試料についても発光を得られたことから、Ge イオン注入試料は Si イオン注入試料に比べて低温のアニールが有効であると考えられる。また、アニール条件は空气中窒素中共に 700°C でアニールを行う場合が最も強い発光を得ることが出来た。イオン注入量については、今回行った範囲においては注入量を増やすほど発光が強くなる一方、発光ピーク波長にはほとんど影響が無かった。これは注入イオンが違うため、作製条件とナノ結晶形成の関係が異なるからであると考えられる。

2-7 Si イオンと C イオンを注入した試料

次に述べる試料は、今までのものとは違い 1 つの基板に 2 種類のイオンを注入したものである。注入イオンは Si イオンと C イオンである。2 種類のイオン注入を試した理由としては、複数のイオンを注入した基板での作製条件による発光特性の制御について評価を行うためである。C イオンを選んだのは、参考資料[15]にあるようにアモルファス炭素ナノ粒子による可視域での PL が報告されていることや、Si と C イオンを注入することで内部に炭化ケイ素 (SiC) ナノ結晶構造の形成が起こる可能性も考えてのことであり、発光特性からその評価を行う。

2-7-1 Si イオン又は C イオンを注入した試料の作製

本節では 2 種類のイオンを打ち込んだ熔融石英基板の発光特性について述べるが、参考として同条件で Si イオンのみ又は C イオンのみを打ち込んだ試料を作製した。そちらについても発光特性を測定し評価を行った。なお、イオン注入条件は以下の通りである。アニールは空气中で 700℃又は 1000℃で行った試料をそれぞれ作製した。

表 2-3 Si イオン又は C イオンのイオン注入条件

注入イオン	注入エネルギー[keV]	注入量[ions/cm ²]
Si	150	1.0×10^{17}
C	75	3.0×10^{16}

2-7-2 測定結果

以下にアニール前後それぞれの測定結果を示す。

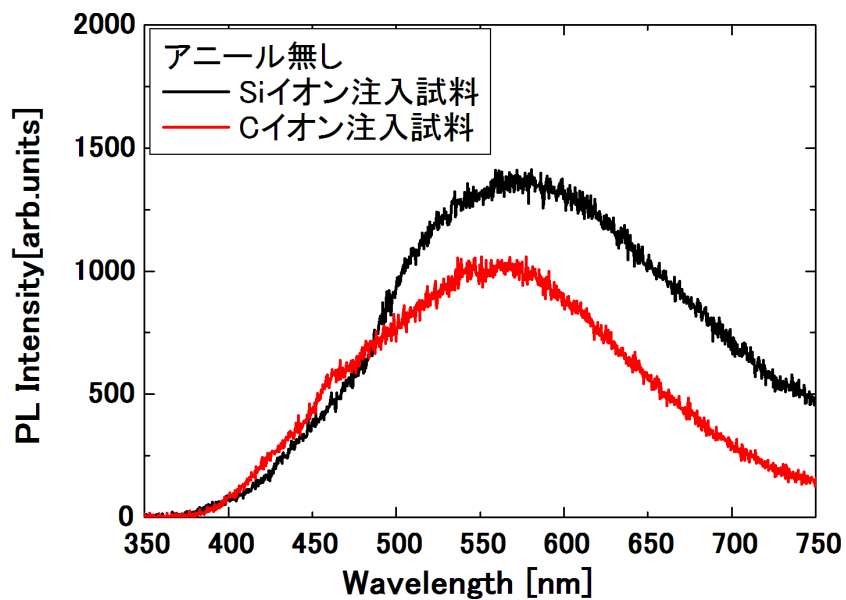


図 2-11 Si 又は C イオン注入した試料のアニール前測定結果

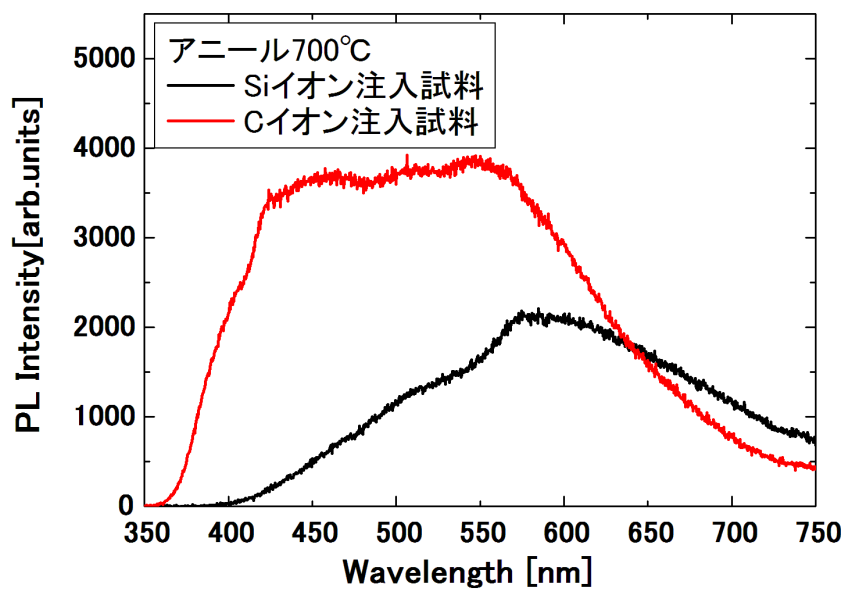


図 2-12 Si 又は C イオン注入した試料の 700°Cアニール後測定結果

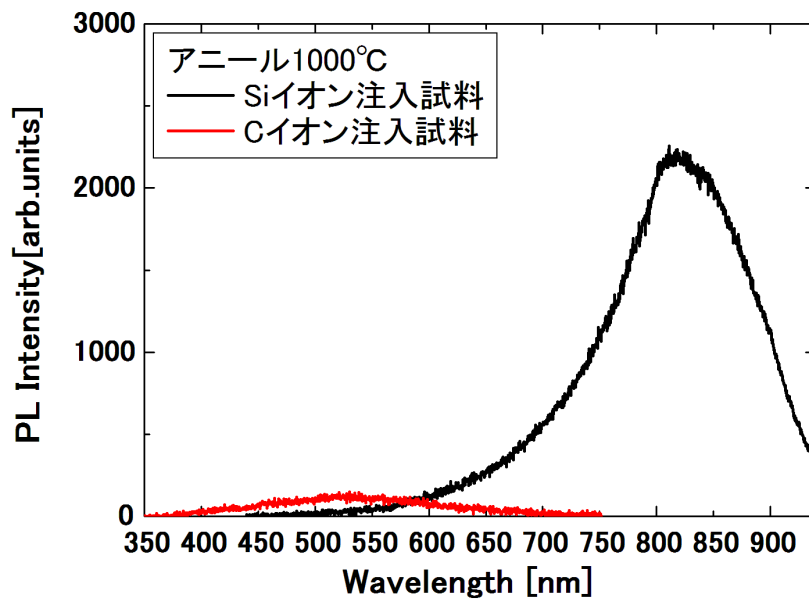


図 2-12 Si 又は C イオン注入した試料の 1000°C アニール後測定結果

これらの結果を見ると、アニールを行う前の試料からも発光が得られているが、どちらの試料も波長 550nm 付近にピークを持つ発光となった。これは、イオン注入によって形成されたナノ結晶構造が似通っている可能性もあるが、イオン注入による欠陥準位による発光であるとも考えられる。しかし、このピークはアニール後にも見られることから、イオン注入のダメージによる欠陥由来の可能性は低い。

その 700°C でのアニール後の結果を見ると、Si イオン注入試料については波長 600nm 付近にピークが現れる一方で、C イオン注入試料は波長 400nm~550nm と非常に広いピークが見られた。このことから、C イオンは注入後に 700°C でアニールを行うことで様々なサイズのナノ粒子が形成されると考えられる。しかしながら、1000°C でアニールを行った C イオン注入試料からは殆ど発光が得られなかった。波長 500nm 付近にピークを持つ発光が観測できるものの、非常に弱くなっている。C イオン注入試料については、1000°C でのアニールによってナノ粒子の酸化が進みすぎる等が原因で発光に寄与する構造が崩れてしまうと推測できる。Si イオン注入試料については、前に述べた試料のように赤外にピークを持つ発光が確認できた。

2-7-3 試料作製条件

続いて、Si イオンと C イオンを共に注入した試料について述べる。本試料のイオン注入は、熔融石英基板に Si イオンを注入後に一度装置から取り出し、改めて C イオンを注入するという手順で行った。注入後のアニールは、空气中で 700°C 又は 1000°C で行い、アニール時間は 25 分とした。

以下に試料毎のイオン注入条件を示す。Si イオンと C イオンの注入量を変え、それぞれが様々な比率で注入された試料を作製した。

今回は注入条件の組み合わせが多いため、試料番号を割り振って述べることとする。

表 2-4 Si イオンと C イオンの注入条件

試料番号	Si イオン注入条件		C イオン注入条件	
	注入エネルギー [keV]	注入量 [ions/cm ²]	注入エネルギー [keV]	注入量 [ions/cm ²]
1	150	1	75	1
2		1		3
3		5		3
4		5		5
5		5		7
6		10		5

2-7-4 アニールを行っていない試料の測定結果

まず、試料 1,2,3 と 4,5,6 のそれぞれでアニールを行う前の試料について測定を行った結果を示す。

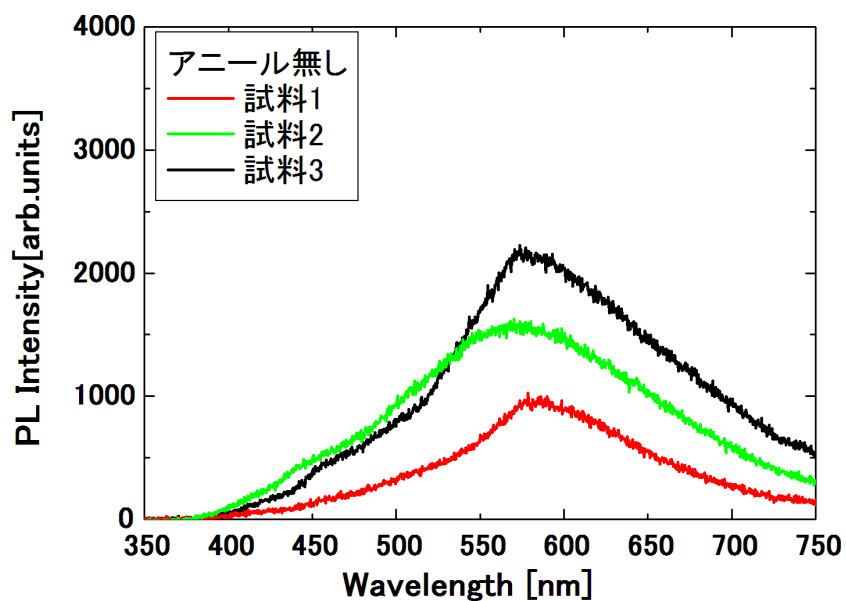


図 2-13 試料 1,2,3 のアニール前測定結果

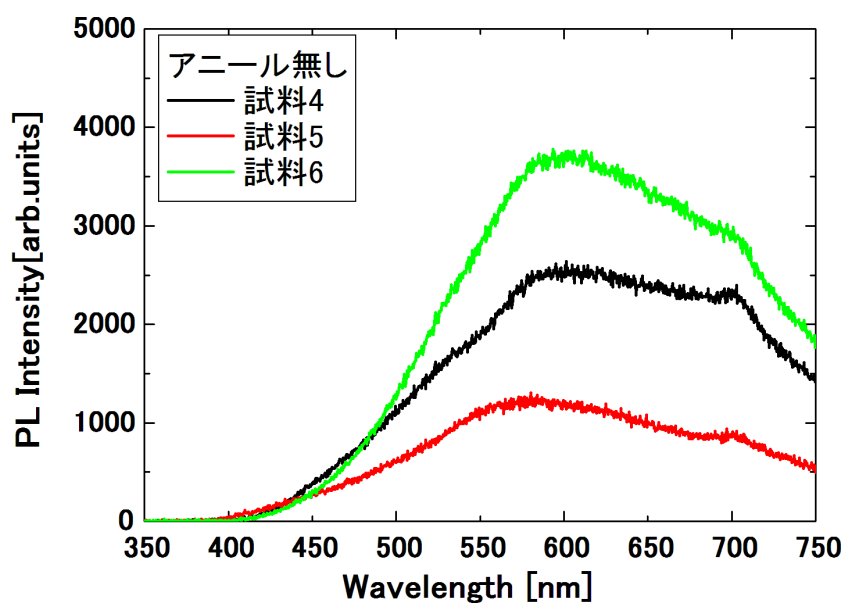


図 2-14 試料 4,5,6 のアニール前測定結果

結果から、全体的な傾向としてイオン注入量が多い試料ほど発光が強いことが判る。更に発光波長については、試料 1~6 の全てにおいて波長 570nm 付近をピークとするスペクトルが得られている。以上から、これらの試料についてはイオン注入によってナノ結晶が形成され、それを起源とする発光が観測できたと考えられる。

また、C イオン注入量が多い試料 4,5,6 については、波長 700nm 付近をピークとする発光が観測されている。これは C イオン注入による影響と考えられるが、前述した C イオンのみを注入した試料からは観測されていないため、ナノ結晶によるものかあるいはイオン注入を複数回行ったことによる基板表面のダメージによる欠陥が原因であるかの判断が難しい。そのため、アニールによる変化から考察を行うこととする。なお、参考としてはアルゴンイオンを注入した熔融石英基板においても、イオン注入によるダメージが原因と思われる波長 650nm 付近での PL が報告されている[15]。

2-7-5 空气中 700℃でアニールを行った試料の測定結果

続いて、試料 1～6 を空气中 700℃でアニールした試料についての測定結果を示す。

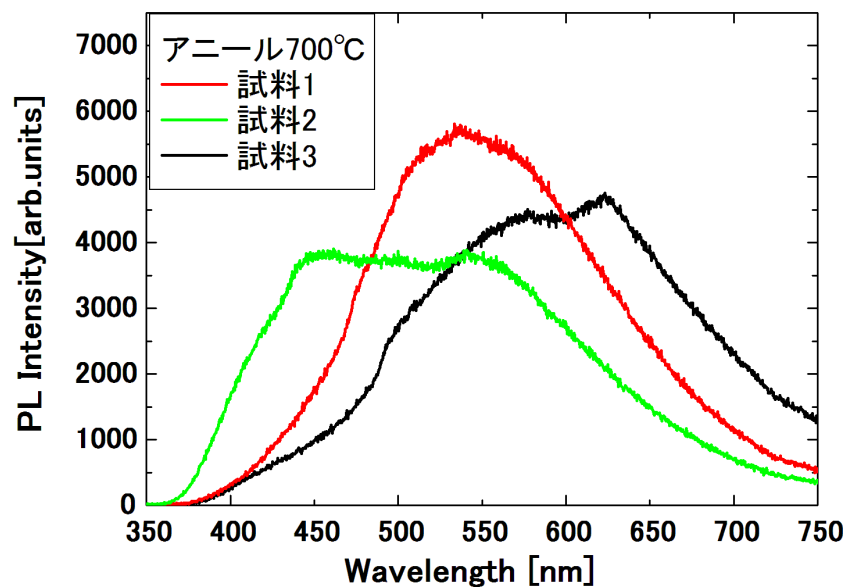


図 2-15 試料 1,2,3 の空气中 700℃アニール後の測定結果

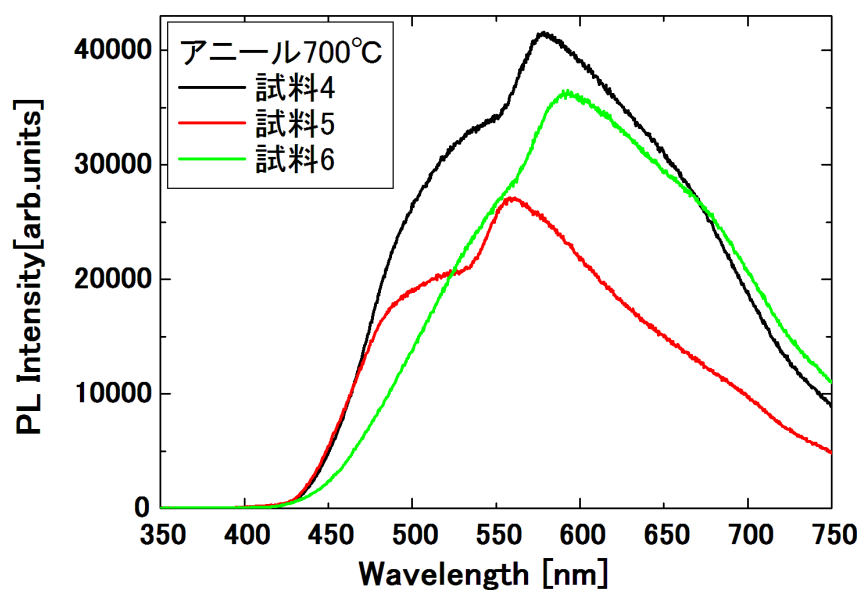


図 2-16 試料 4,5,6 の空气中 700℃アニール後の測定結果

結果を見ると、アニール前の場合と同様、イオン注入量の多い試料からより強い発光が得られる傾向があることが判る。また、波長に注目した時特に試料 1,2,3 で顕著なのが、Si イオン注入量に対して C イオン注入量の割合を増やすごとに発光のピーク波長が短波長側にシフトしていることである。試料 4,5,6 でも同様の傾向が見られる。なお、注入イオンが Si のみの試料と C のみの試料それぞれの 700°Cアニール後の結果を見ると、C イオンは波長 400nm~550nm にピークがあり、Si イオンは波長 600nm にピークがあった。このことから、注入した Si イオンによるナノ結晶と C イオンナノ粒子が個々に発光起源となっていると考えられる。試料 1~6 いずれのスペクトルをみても複数のスペクトルが重なったような広いピークを持っていることから、そのように考えることが出来る。また、SiC 結晶のバンドギャップは結晶構造によって異なり、2.3eV~3.2eV であることから、波長約 400nm 又は 550nm 付近かそれより短波長で発光すると考えられる。これらのことから、少なくともイオン注入及び空气中 700°Cのアニールでは、バンドギャップエネルギーが 3.0~3.2eV である結晶形 4H、6H の SiC は形成されていないと考えられる。波長 550nm 付近にピークを持つ結果が幾つか見られることから、バンドギャップエネルギーが約 2.7eV である結晶形 3C のものは形成されていないとは言いきれない結果となった。注入イオンの一部が SiC ナノ結晶を形成している可能性が考えられるため、赤外分光等の手法によって確認をする必要があると考えられる。

なお、700nm 近辺のピークが殆ど見られないことから、先に述べたアニール前の試料における 700nm をピークとする発光は、イオン注入のダメージによる欠陥が原因となる発光である可能性が高いと考えられる。

2-7-6 空气中 1000℃でアニールを行った試料の測定結果

次に、試料 1～6 を空气中 1000℃でアニールした試料についての測定結果を示す。

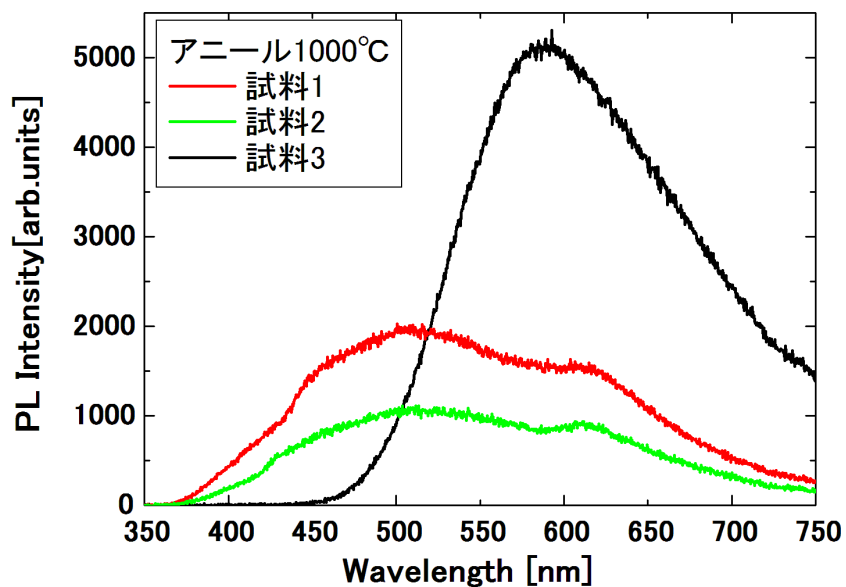


図 2-17 試料 1,2,3 の空气中 1000℃アニール後の測定結果

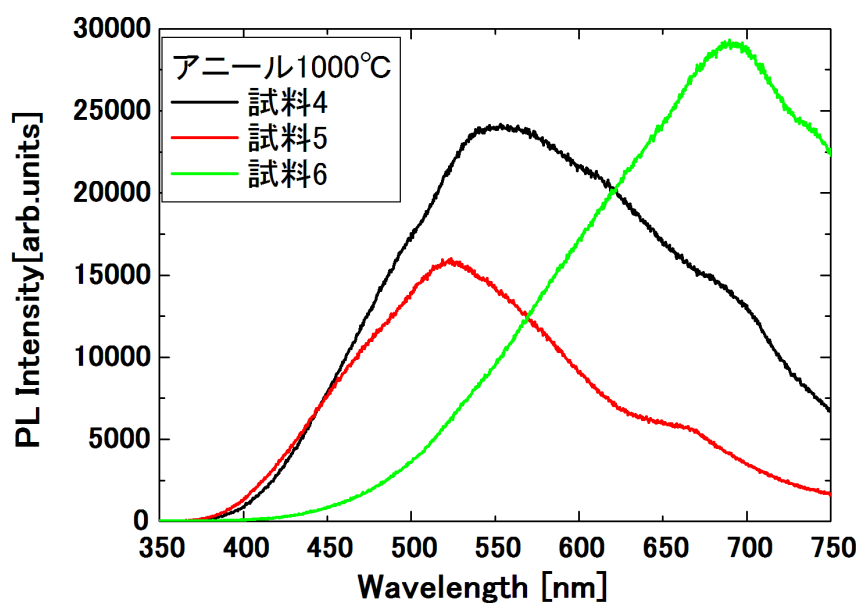


図 2-18 試料 4,5,6 の空气中 1000℃アニール後の測定結果

これらの結果についても、やはりイオン注入量による発光強度の違いが見て取れる。注入量の多い試料から強い発光が得られているが、試料 2,3 はイオン注入量が少ないこともあり特に発光が弱かった。この結果を受けて、今後はイオン注入量を 5.0×10^{16} 以上でイオン注入を行うこととした。

また、C に対し Si 比率が高い試料 3 と 6 では、長波長側に強いピークが見られた。Si 単体のピークに比べると短波長ではあるものの、これらのピークは Si イオン注入量が多いことによる影響であると考えられる。

2-7-7 Si イオンと C イオンを注入した試料について

Si イオンと C イオンを様々な比率で注入した試料を作製し、それらの発光特性の評価を行った。その結果、全体としてイオン注入量が多い試料ほど強い発光を示す傾向が確認されたことで、イオン注入によるナノ結晶の形成がなされていると考えられる結果となった。また、イオン注入の総量にそれほど差が無いにもかかわらず、2-5,2-6 節で述べた試料に比べ発光強度が大きいことから、複数回のイオン注入という作製手順事自体も試料に影響を与えている可能性が考えられる。

なお、この試料 1~6 については、測定の際レーザーを当てる位置による発光強度の変化が殆ど起こらなかった。つまり、イオン注入の際のムラが少なかったということになる。これについては、複数回のイオン注入によって均質化が起こったか、あるいは注入の際の装置の調整が改善された等、幾つかの要因が考えられる。今後作製する試料についてもこのムラが少ない状態を続けるべく、要因について考察をしていく必要があると考えられる。

2-8 まとめ

本章では、熔融石英基板にイオン注入を行い、PL測定により発光特性を評価することで作製条件との関連を考え、新しい発光素子へ発展の足がかりとした。

まず、熔融石英基板に Si イオン注入を行った試料を作製した。

注入エネルギー80keV で熔融石英基板に Si イオンを注入し、25分間の空气中アニールを行い、その試料について発光特性評価を行った。

イオン注入量 2.0×10^{17} ions/cm² の試料、イオン注入量 2.5×10^{17} ions/cm² の試料それぞれで、アニールを行っていない試料からの発光を確認出来た。また、アニールを行った試料と比べた結果、アニールの有無によって発光強度が変化していることも確認出来た。

アニール温度別の評価では、注入量 2.0×10^{17} ions/cm² の試料では 1250°C の試料から最も強い発光が得られ、1300°C の試料から最も弱い発光が得られた。注入量 2.5×10^{17} ions/cm² の試料では 1150°C の試料から最も強い発光が得られ、1100°C の試料から最も弱い発光が得られた。これはナノ結晶の凝集等の影響が考えられる。

また、注入量 2.0×10^{17} ions/cm² の試料では、ピーク波長が 450nm~470nm 付近であり、注入量 2.5×10^{17} ions/cm² の試料ではピーク波長が 950nm 付近であった。今回の結果と過去の結果を比較したところ、注入量の上昇により発光ピークが長波長側にシフトする傾向が見られた。

これらの結果から、同じ材料を用いても異なる発光波長を得ることができ、それらの作製条件を制御することで特定の波長で発光する素子の開発につながる結果が得られたと言える。

続いて、Ge イオン注入試料を作製した。

注入エネルギー350keV で熔融石英基板に Ge イオンを注入し、窒素中アニール後に空气中でアニールをするという二段階アニールを行った試料を作製し、その発光特性の評価を行った。その結果、空气中アニールのみの試料に比べ、発光強度が増したことから、二段階アニールの効果を確認することが出来た。また、Ge イオン注入試料は Si イオン注入試料に比べて低温でのアニールが有効であると考えられる。アニール条件は空气中窒素中共に 700°C でアニールを行う場合が最も強い発光を得ることが出来た。イオン注入量については注入量が多いほど発光が強くなるが、発光のピーク波長にはほとんど影響が無いという結果が得られた。これは注入イオンが違うことによって、作製条件とナノ結晶形成の関係が異なるからであると考えられる。

Ge イオン注入試料の結果からも、アニールが発光に与える影響について様々なデータを取得することが出来た。

更に、熔融石英基板に Si イオンと C イオンを注入した試料を作製した。
2 種類のイオンを同じ深さに注入出来るように注入エネルギーを設定し、Si イオン注入後に C イオン注入を行った。その後空气中 700℃又は 1000℃でアニールを行った。

試料の発光特性については、全体としてイオン注入量が多い試料ほど強い発光を示す傾向が確認された。このことから、Ge イオン注入試料の場合と同様、イオン注入によりナノ結晶構造による発光であると考えられる。また、イオン注入の総量にそれほど差が無いにもかかわらず、Si 又は Ge イオンのみを注入した試料に比べ発光が強い結果となった。このことから、複数回のイオン注入という作製手順そのものが発光に影響を与える可能性があることが判明した。

今後も引き続き様々なイオン注入条件で熔融石英基板に対しイオン注入を行った試料を作製していく予定である。今回の結果を受けて、注入するイオンの種類やエネルギー、注入量のパラメータ設定を様々に変える他、同種のイオンでも複数回の注入ないし複数種の注入エネルギーによるイオン注入分布の広範囲化等、作製条件を更に変化させナノ結晶の形成と発光特性の関連性を確立していくことは、今後も引き続き目標とすべきである。

第3章 イオン注入法及び二次元フォトリック結晶を用いた光導波路の作製と評価

3-1 はじめに

フォトリック結晶には、1次元のもの、平面上に周期的に円孔が配列された2次元のもの、それを高さ方向へ周期的に配置した3次元のものがある[2]。このうち、本研究室では2次元のフォトリック結晶を用いた光学素子として、光導波路の作製を行ってきた。図のようにフォトリック結晶の内側に意図的な欠陥部分を作製することで、フォトリック結晶構造には伝搬できない光が、欠陥部分を通して伝搬する。こうすることで、フォトリック結晶部分を横方向クラッド、欠陥部分を横方向のコアとして扱うことが出来る。そして、イオン注入法による Si イオン注入で高屈折率領域を形成し、それを縦方向コアとする。

このように、フォトリック結晶とイオン注入法により3次元的に光を閉じ込めることで光導波路を作製することを目的としている。本章では、この光導波路の測定系の検討を行い、評価法についても述べる。

3-2 フォトリック結晶

フォトリック結晶とは、屈折率の異なる材料を光の波長程度の周期で配置したナノスケールの周期構造である。この中では、光子が屈折率の周期性を感じ、光子に対するバンド構造として PBG が現れる。これは、光を波として見た時、平坦な誘電体多層膜におけるブラッグ反射の理論から説明できる。例えば図 3-1 のように屈折率 n_H 、厚さ d_1 の層と、屈折率 n_L 、厚さ d_2 の層が一方方向に周期的に配置された構造を考える。但し、 $n_H > n_L$ である。波長 λ が図の方向に入射したとき、特定の条件下で光が伝搬しないことがある。

ここで、 λ が半波長条件(1-1)を満たすとする。

$$\frac{\lambda}{2} = n_1 d_1 + n_2 d_2 = \frac{\lambda_0}{2} \quad (1-1)$$

この時、界面で多重反射が生じるが、基準面 A で見た時それらの反射波は位相差無しとして見なせる。そして、周波数が大きい時には A から見た反射率は 1 となり、波は図の右方向には伝搬しない。

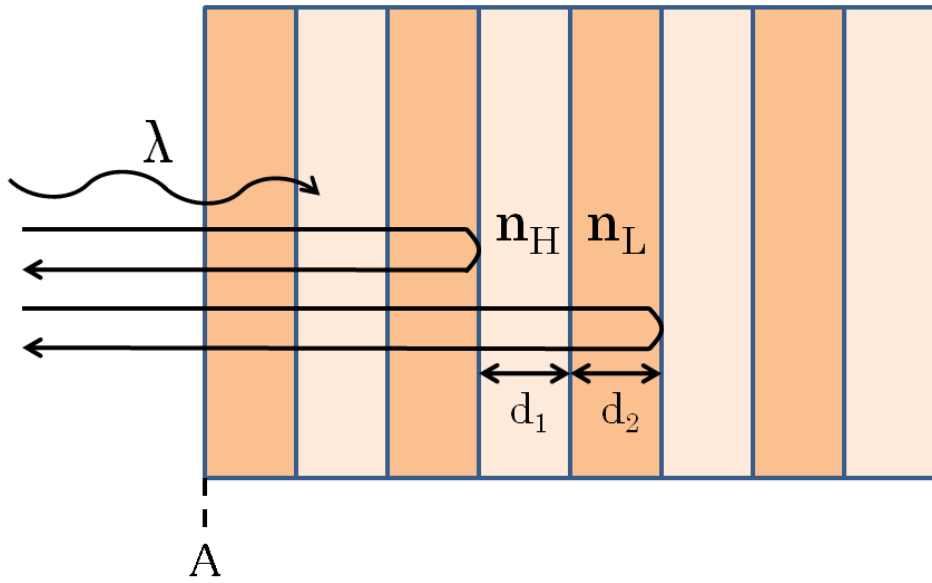


図 3-1-1 1次元周期構造

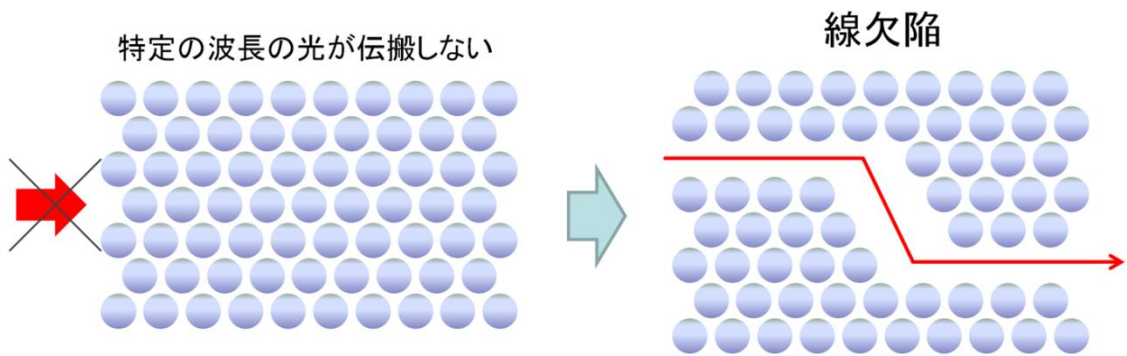


図 3-1-2 フォトニック結晶導波路の概念図

このような PBG をあらゆる方向に持たせることで光を完全に閉じ込めることが出来る。そして図 3-1-2 のように線欠陥を作ると、そこに光が導波する。このようにして放射損失のない急峻な曲がり導波路が作製可能と考えられる[16]。

3-3 フォトニック結晶導波路の設計

以下に本研究で作製目的としている二次元フォトニック結晶導波路の模式図を示す。

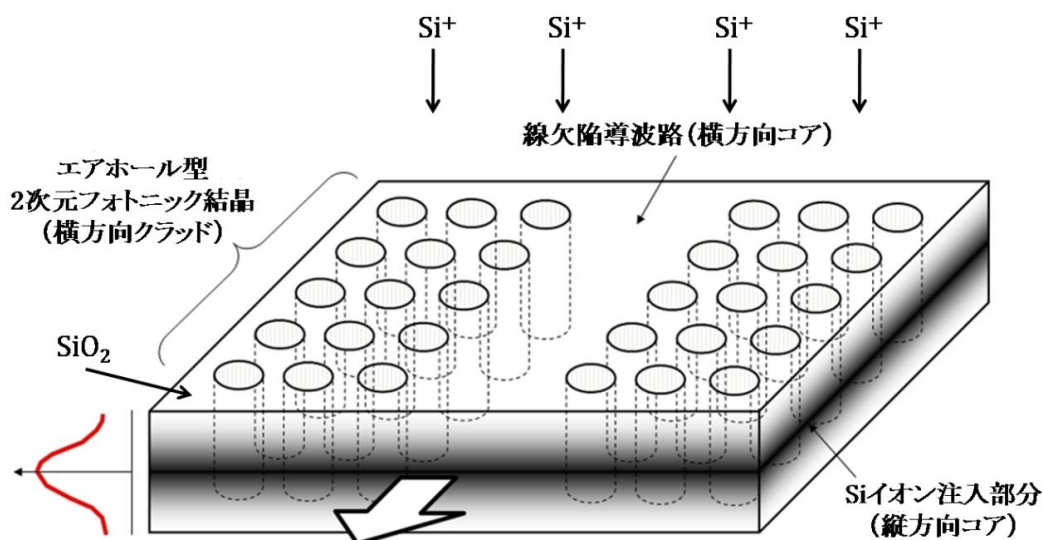


図 3-2 フォトニック結晶導波路模式図

この導波路では、フォトニック結晶部分には光が伝搬しないという性質を利用して、そこに線欠陥を作製することで導波路としている。

フォトニック結晶を作製する際、特定の周期構造に対して具体的に PBG の情報を得るには、数値計算が必要である。今回のように、フォトニック結晶の光伝搬に関する解析を行うには、FDTD(Finite Difference Time Domain)法を用いる。これは、マクスウェル方程式を時間と空間に対して差分することで、差分方程式に変換して電磁界の時間変化を解析する手法である[2]。

FDTD 法では、フォトニック結晶のバンド構造の計算ではなく、ある種の数値実験に相当するもので、バンド構造の計算によって予測されることを FDTD 法により確認することによって、実際に測定可能であることを確認する。

なお、過去の研究において試料を作製する際、本研究室所属の Amarachukwu Valentine UMENYI 氏に FDTD 法の計算結果を提供して頂き、それを基にフォトニック結晶の設計を行っていた。

設計においては、光通信で最も用いられる波長 $1.55\mu\text{m}$ を透過波長帯として、 SiO_2 薄膜上に円孔を配置した時、Si イオン注入後の SiO_2 薄膜の等価屈折率を 1.89、円孔部分の空気の屈折率を 1.0、円孔の間隔を a 、円孔の半径を r として計算を行った。作製時の誤差なども考慮し、最終的に $r/a=0.35$ が最も適切であるとして、試料作製を行うこととしている[7]。

図 3-3 は実際に作製されたフォトニック結晶光導波路パターンの SEM 像である。この図において、 $a=664\text{nm}$ 、 $2r=459\text{nm}$ となっている。

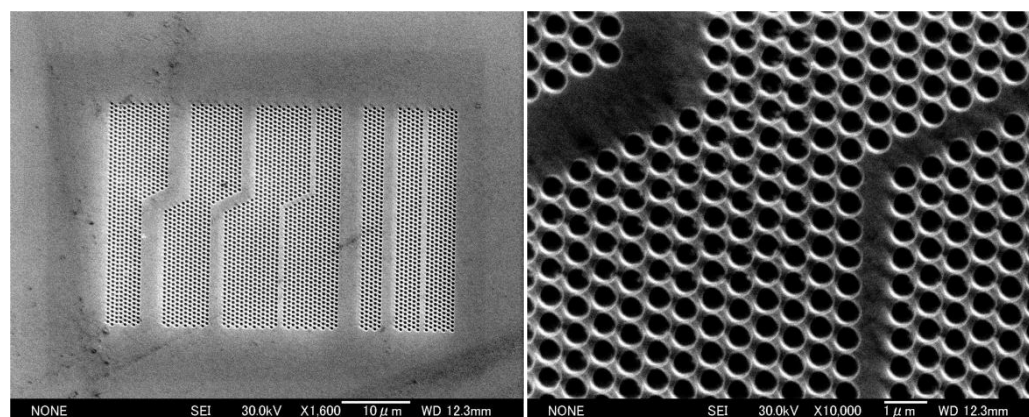


図 3-3 フォトニック結晶導波路パターンの SEM 像

3-4 研究目的

前項で述べた計算において、フォトニック結晶構造下のイオン注入部分のイオン注入深さが一定であるという仮定を置いている。過去の研究においては、試料作製法の検討は行われたが、そのイオン注入部分における屈折率分布の確認に関しては行われていなかった。また、フォトニック結晶構造自体が微小すぎることも影響して、導波が確認された際も確実にフォトニック結晶の効果であることを断定出来ていなかった[7]。そこで、本研究ではプリズム結合法を用いてまず試料のイオン注入層の屈折率分布を計測するため、その測定系の確立を目的とした。

3-5 プリズム結合法

プリズム結合法とは、屈折率の高いプリズムを用いて放射モードとなっている入射波と導波モードの位相整合を取り、導波光を励振する手法である。特徴として、二次元導波路に限らず三次元導波路でも適用可能であること、プリズムが着脱可能であり実験中に結合強さを調整できることなどが挙げられる[17]。

このような利点から、本研究における導波測定にはプリズム結合法を採用した。

3-6 等価屈折率の算出

導波を解析する際、まず導波モードとなる等価屈折率を計算し、観測された光が実際に導波モードであることを確認する。図3-4のような系を考えることで等価屈折率の導出を行い、導波モードとなる条件を導く。

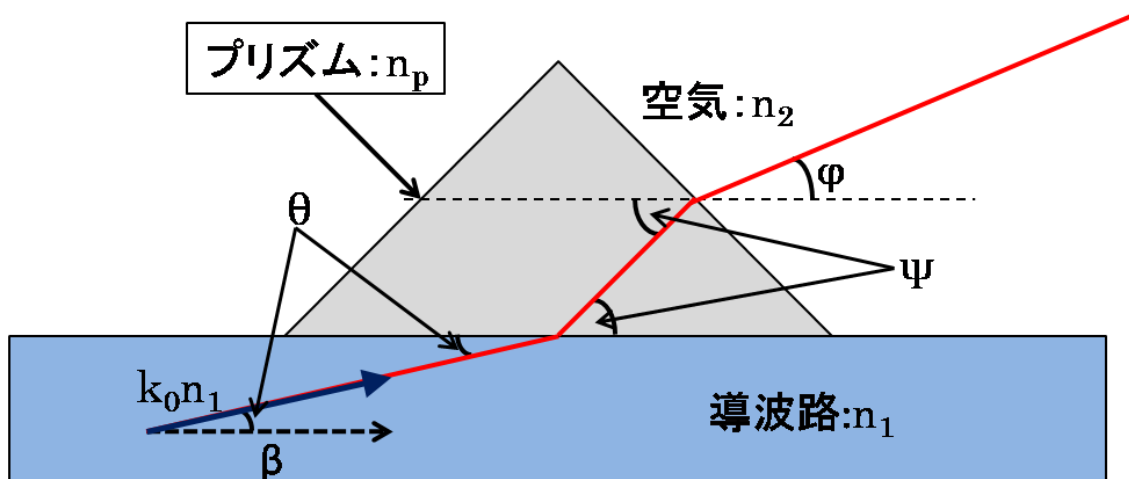


図 3-4 プリズム設置導波路における光の導波

まず、コアとして導波路の屈折率を n_1 、クラッドとして空気の屈折率を n_2 、プリズムの屈折率を n_p とする。この時、導波路での波数ベクトルは $k_0 n_1$ 、伝搬定数は β となる。次にレーザー光の導波路からプリズムへの入射角を θ 、プリズム内での出射角を ψ 、プリズムから空気への出射角を ϕ とおく。

ここで、導波路とプリズムの境界、プリズムと空気の境界それぞれでスネルの法則から、式(3-1)、式(3-2)が成立する。

$$n_1 \cos \theta = n_p \cos \psi \quad (3-1)$$

$$n_p \cos \psi = n_2 \cos \phi \quad (3-2)$$

上式より、式(3-3)が成立する。

$$n_1 \cos \theta = n_2 \cos \phi \quad (3-3)$$

図(3-3)より、式(3-4)が成立していることが判る。

$$\beta = k_0 n_1 \cos \theta \quad (3-4)$$

伝搬定数と真空中の平面波の波数との比が等価屈折率 n_e であり、式(3-5)で表される。

$$n_e = \frac{\beta}{k_0} \quad (3-5)$$

式(3-3)、式(3-4)、式(3-5)より、 ϕ を測定することで n_e が求められることが判る。

導波するための条件を考える。まず、式(3-4)より $\beta < k_0 n_1$ であることが判る。次に、式(3-4)を変形して、式(3-6)とする。

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{\beta}{k_0 n_1}\right) \quad (3-6)$$

導波する臨界角 θ_c は式(3-7)で表される。

$$\theta_c = \cos^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (3-7)$$

$\theta \leq \theta_c$ とすればよいが、そのためには式(3-6)において $\beta \geq k_0 n_2$ とすればよい。これらの条件から、導波モードとなるための伝搬定数の条件は式(3-8)となり、

$$k_0 n_2 \leq \beta < k_0 n_1 \quad (3-8)$$

等価屈折率 n_e が式(3-9)の条件を満たす時、導波モードとなる[18]。

$$n_2 \leq n_e < n_1 \quad (3-9)$$

3-7 光の導波に関する理論

3-7-1 Vパラメータとモード数

本章における導波実験は全て TE 波で行ったため、ここでは TE 波についてのみ述べることにする。

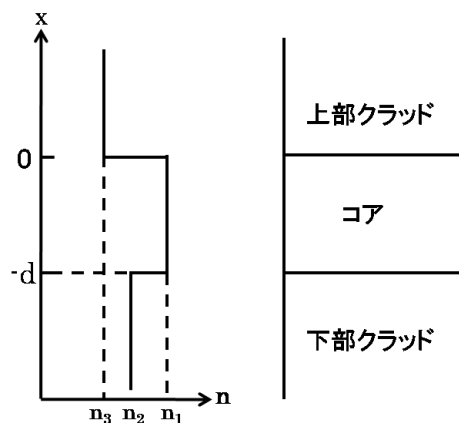


図 3-5 非対称 3 層平板導波路の屈折率分布

図 3-3 において、屈折率分布は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} n(x) &= n_3 \quad (0 \leq x) \\ &= n_1 \quad (-d \leq x < 0) \\ &= n_2 \quad (x < -d) \end{aligned} \quad (3-10)$$

但し、 $n_3 \leq n_2 < n_1$ である。この時、導波モードの場合の TE モードに対する波動方程式の解は、以下の式で表される。

$$\begin{aligned} E_y &= Ae^{-\delta x} && (0 \leq x) \\ &= A \cos \kappa x + B \sin \kappa x && (-d \leq x < 0) \\ &= (A \cos \kappa d - B \sin \kappa d) e^{\gamma(x+d)} && (x < -d) \end{aligned} \quad (3-11)$$

ここで、 β を伝搬定数として、 κ 、 γ 、 δ はそれぞれ以下の式で定義される。

$$\kappa^2 = k_0^2 n_1^2 - \beta^2 \quad (3-12)$$

$$\gamma^2 = \beta^2 - k_0^2 n_2^2 \quad (3-13)$$

$$\delta^2 = \beta^2 - k_0^2 n_3^2 \quad (3-14)$$

これらは、コア、下部クラッド、上部クラッドそれぞれの減衰定数である。また、 $k_0 = 2\pi/\lambda$ である。

次に光の伝搬方向を z 軸方向として、電磁界の z 軸方向依存性を $\exp(-j\beta z)$ と仮定すると、マクスウェル方程式は式(3-15)、式(3-16)のようになる。

$$\nabla \times E^0 = -j\omega\mu_0 H^0(x, y, z) e^{j(\omega t - \beta z)} \quad (3-15)$$

$$\nabla \times H^0 = -j\omega\varepsilon_0 n_i E^0(x, y, z) e^{j(\omega t - \beta z)} \quad (3-16)$$

このうち、TE モードに関する成分のみを取り出すと、

$$j\beta E_y e^{j(\omega t - \beta z)} = -j\omega\mu_0 H_x e^{j(\omega t - \beta z)} \quad (3-17)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} e^{j(\omega t - \beta z)} = -j\omega\mu_0 H_z e^{j(\omega t - \beta z)} \quad (3-18)$$

式(3-17)、式(3-18)より、 H_x 、 H_z 成分を、 E_y 成分を用いて式(3-19)、式(3-20)と表せる。

$$H_x = -\frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y \quad (3-19)$$

$$H_z = \frac{j}{\omega\mu_0} \cdot \frac{\partial E_y}{\partial x} \quad (3-20)$$

コアとクラッドの境界面で接線成分が連続になるという境界条件から、式(3-21)の固有値方程式が得られる。

$$\tan \kappa d = \frac{\kappa(\gamma + \delta)}{\kappa^2 - \gamma\delta} \quad (3-21)$$

また、導波路パラメータ (V パラメータ) を以下の式(3-22)で定義する。

$$V = k_0 n_1 d \sqrt{2\Delta} \quad (3-22)$$

この Δ は比屈折率差と呼ばれる基本的パラメータで、以下の式(3-23)で定義される。

$$\Delta = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2} \quad (3-23)$$

次に、規格化伝搬定数 b を計算すると式(3-24)のようになる。

$$b = \frac{(\beta/k_0)^2 - n_2^2}{n_1^2 - n_2^2} = \frac{n_1^2 \cos^2 \theta - n_2^2}{n_1^2 - n_2^2} = 1 - \frac{\sin^2 \theta}{2\Delta} \quad (3-24)$$

式(3-24)より、式(3-25)が成り立つ。

$$2\Delta = \frac{\sin^2 \theta}{1 - b} \quad (3-25)$$

式(3-23)、式(3-25)より、式(3-26)が成り立つ。

$$V = \frac{1}{\sqrt{1-b}} \left(\tan^{-1} \sqrt{\frac{b}{1-b}} + \tan^{-1} \sqrt{\frac{b+a}{1-b}} + n\pi \right) \quad (3-26)$$

この a は屈折率分布の非対称性を表すパラメータであり、式(3-27)で定義される。

$$a = \frac{n_2^2 - n_3^2}{n_1^2 - n_2^2} \quad (3-27)$$

式(3-26)において、 $b=0$ となる時 $V=n\pi$ であり、 V パラメータがそれ以上小さい領域では存在しなくなる。この点をカットオフと呼ぶ。

以上の法則から、 V 値が与えられた時の導波路に存在可能な導波モード数 M は、式(3-28)で表される。

$$M = \left[\frac{2}{\pi} V \right] + 1 \quad (3-28)$$

この関数 $[x]$ はガウスの括弧式で、引数 x を超えない最大の整数を表す[18]。

3-7-2 導波モードからの屈折率と膜厚の算出

$x=0, x=-d$ の境界において、 E_y と dE_y/dx が連続であるという境界条件から、3-6-1で定義した κ 、 γ 、 δ を用いて式(3-29)の特性方程式が得られる。

$$\kappa d = \tan^{-1} \frac{\gamma}{\kappa} + \tan^{-1} \frac{\delta}{\kappa} + m\pi \quad (3-29)$$

m はモード次数 ($M=0,1,2,\dots$) である。

ここで、 TE_0 モードと TE_1 モードについて考える。

TE_m モードの時の各定数を κ_m 、 γ_m 、 δ_m とすると、式(3-30)、式(3-31)が成り立つ。

$$\kappa_0 d = \tan^{-1} \frac{\gamma_0}{\kappa_0} + \tan^{-1} \frac{\delta_0}{\kappa_0} \quad (3-30)$$

$$\kappa_1 d = \tan^{-1} \frac{\gamma_1}{\kappa_1} + \tan^{-1} \frac{\delta_1}{\kappa_1} + \pi \quad (3-31)$$

式(3-31)÷式(3-30)より、式(3-32)を導く。

$$\frac{\kappa_1}{\kappa_0} = \frac{\tan^{-1} \frac{\gamma_1}{\kappa_1} + \tan^{-1} \frac{\delta_1}{\kappa_1} + \pi}{\tan^{-1} \frac{\gamma_0}{\kappa_0} + \tan^{-1} \frac{\delta_0}{\kappa_0}} \quad (3-32)$$

この式の変数は伝搬定数内に含まれる n_e であるため、この式を解くことで等価屈折率を求めることが出来る。本研究では二分法を用いたプログラム計算によって算出した。

そして、式(3-32)から求めた等価屈折率を式(3-30)へ代入することにより、その時の膜厚を求めることが出来る。

3-8 測定に用いる試料の作製

本研究では、イオン注入基板に対してプリズム結合法を適用する前段階として、より簡単に作製の容易なポリメチルメタクリレート(PMMA:Polymethyl methacrylate) (MicroChem Corp.製 950PMMA)導波路に対してプリズム結合法を適用し、実際に等価屈折率を算出することで、測定系の検討を行った。

以下に試料作製手順を示し、図 3-6 に試料作製の概略を示す。

1. 熔融石英基板(19.5mm×19.5mm×1mm^h)をアセトン洗浄後、表面に PMMA を塗布し、スピンドーター(ミカサ株式会社製 1H-D7)にて 1350rpm で 30 秒間スピンドートした。この時膜厚は 6.5 μ m となるようにした。
2. スピンドート後、ドライオーブン(井内社製 DO-300)を用いて 120 $^{\circ}$ C で 2 分間ベークした。

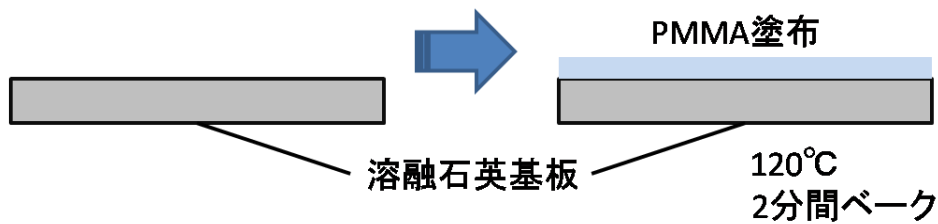


図 3-6 試料作製の概略

3-9 伝搬可能なモード数の算出

作製した試料について、実際に観測可能なモード数を算出する。PMMA をコア、石英基板を下クラッドとし、波長 589.3nm における石英基板の屈折率を 1.458、PMMA の屈折率は 1.518 とした。この値はアッペの屈折計による実測である。この時、式(3-22)、式(3-28)より以下の計算となる。

$$V = \frac{2 \times 3.14}{632.8 \times 10^{-9}} \times 6.5 \times 10^{-6} \times \sqrt{1.518^2 - 1.458^2} = 27.26$$

$$M = \left[\frac{1}{3.14} \times 27.26 \right] + 1 = 9$$

よって、伝搬可能なモード数は 9 となった。

導波モードの条件に利用するコアとクラッドの屈折率を表 3-1 に記載する。

表 3-1 導波モード条件に利用する屈折率

	コア(PMMA)	クラッド(石英基板)
屈折率	1.518	1.458

3-10 測定系

PMMA を塗布した試料の導波特性の測定系を図 3-7 に示す。

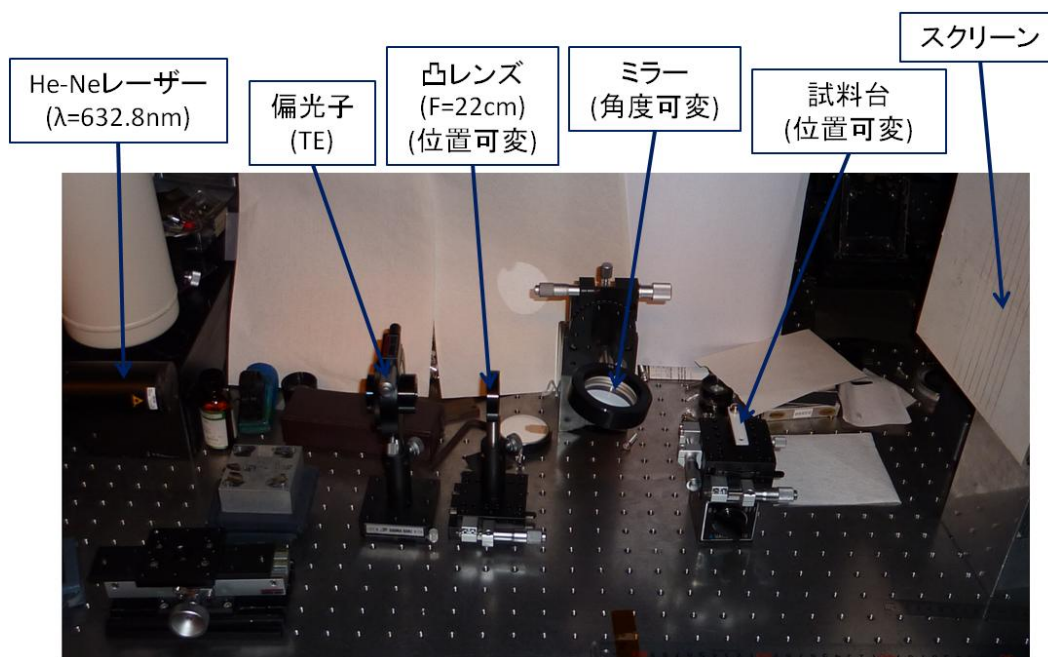


図 3-7 導波特性の測定系

この測定系に試料とプリズムを配置した時の模式図を図 3-8 に示す。

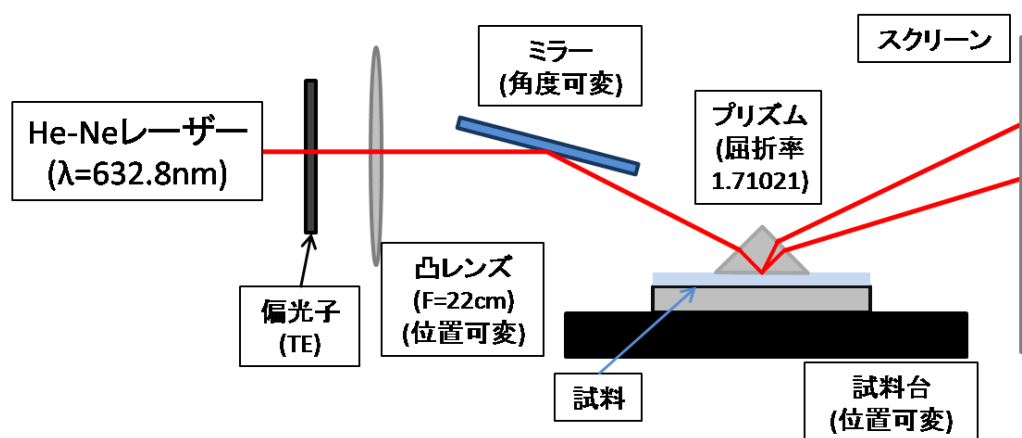


図 3-8 試料とプリズム 1 個を配置した際の測定系

波長 632.8 nm の He-Ne レーザ(独国ラソス社製 LGK7628)からレーザー光を照射する。まず偏光子を通して TE 偏波に偏光し、レンズの焦点をプリズムと試料の境界面に合わせ、ミラーとプリズムを通して試料にレーザー光を集光し、PMMA 層に入射させた。この光をプリズムによって取り出し、スクリーン上に映すことで、導波モード時に観測可能なモードラインの観測を行った。

また、入射角調整のためミラーは角度可変であり、ミラーの角度による焦点距離変化に対応するため、レンズも左右に可変で、試料台も上下左右に可変である。

使用したプリズムの屈折率は波長 632.8nm において **1.71021** である。

3-11 導波モード評価の結果

3-11-1 測定結果

図 3-8 の系で測定した PMMA 導波路の結果、モードラインを確認することが出来なかった。この時の様子を図 3-8 に示す。

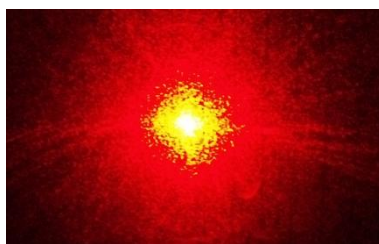


図 3-9 図 3-8 での測定結果

このようになった要因として、プリズムと試料の間に空気層が出来てしまい、そこで光の散乱が起こってしまったためと推測した。そこで、プリズムと試料の間にマッチング液を塗布することでこの空気層を埋めることにした。

3-11-2 マッチング液を使用した場合の結果

まず、マッチング液として、FUSED SILICA MATCHING LIQUID CODE 50350(CARGILE LAB. Inc. 製) を使用した。マッチング液の屈折率は波長 632.8nm において 1.4571 である。測定結果を図 3-10 に示す。



図 3-10 マッチング液を使用した場合の測定結果

図 3-10 を見ると、モードラインが 3 本見えていることが判る。この時、下から順に TE_0 モード、 TE_1 モード、 TE_2 モード...として、それぞれのモードにおいて 3-6 節の式から等価屈折率を算出した。その結果を表 3-2 に示す。

表 3-2 図 3-10 における各モードに対する透過率

モード	TE_0	TE_1	TE_2
等価屈折率	1.454	1.454	1.450

表 3-2 と表 3-1 から、全てのモードで導波モードになっていないことが判る。こうな
った原因として、マッチング液の屈折率が低かったことが考えられる。そこで、今回使
ったマッチング液、PMMA、石英基板に比べて屈折率の高いマッチングジェルを使用
することにした。

3-11-3 マッチングジェルを使用した場合の結果

ここで用いるマッチングジェルは SMART GEL OCK-451(Nye Lubricants Inc.製)で
ある。マッチングジェルの屈折率は、波長 589.3nm において 1.5182 である[9]。

測定結果を図 3-11 に示す。

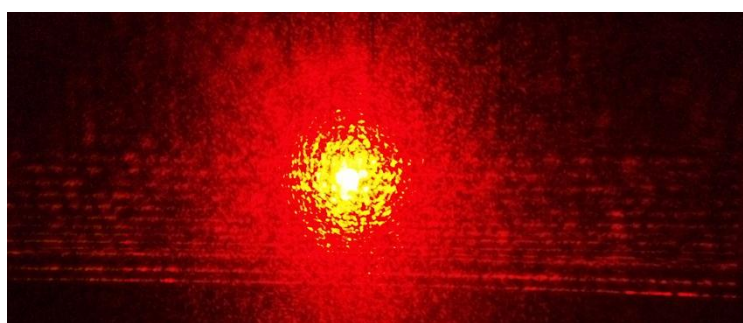


図 3-11 SMART GEL OCK-451 を使用した場合の測定結果

図 3-11 から、モードラインが 13 本確認出来た。これについても、下から TE_0 モー
ド、 TE_1 モード、 TE_2 モード・・・として、それぞれのモードにおいて 3-5 節の式から等
価屈折率を算出した結果を表 3-3 に示す。

表 3-3 図 3-11 における各モードに対する等価屈折率

モード	TE_0	TE_1	TE_2	TE_3	TE_4	TE_5	TE_6
等価屈折率	1.511	1.506	1.499	1.500	1.497	1.493	1.489
モード	TE_7	TE_8	TE_9	TE_{10}	TE_{11}	TE_{12}	
等価屈折率	1.488	1.479	1.476	1.466	1.460	1.460	

表 3-3 と表 3-1 より、13 個全てのモードで導波モードであることが確認出来た。し
かし、3-9 節で算出したモード数よりも多いモードラインが観測された。これは、マッ
チングジェルの層が厚かったためにコアの役割を担ってしまい、測定系で前提としてい
た導波路とは違う形の導波路が形成されてしまった可能性が考えられる。これを防ぐた
めに、測定系の検討を行った。

3-12 測定系の検討

検討後の測定系を図 3-11 に示す。

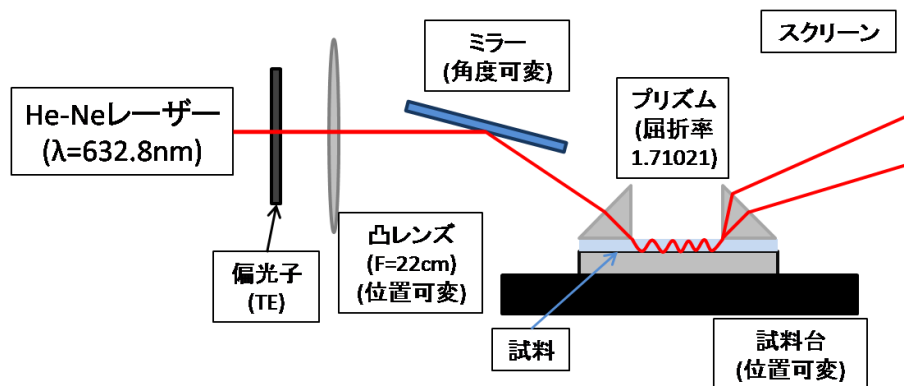


図 3-11 試料とプリズム 2 個を配置した際の測定系

図 3-8 からの変更点は、プリズムを 2 つ用いたこと、導波路作製に用いる基板のサイズが $11.5\text{mm} \times 24.5\text{mm} \times 1\text{mm}^t$ に変更したことの 2 点である。光をプリズムによって取り出す構造であることに変わりはないが、光が入射するプリズムと出射するプリズムを分け、その間に空気層を作る。この部分にはマッチング液が存在しないため、それが導波路のコアになることを防ぐことができると考えた。

なお、使用するプリズムはともに同一のもので、屈折率は波長 632.8nm において 1.71021 である。

3-13 測定系変更後の評価結果

3-13-1 マッチングジェルを用いた場合の結果

図 3-11 の測定系で、SMART GEL OCK-451 を使用した時の結果を図 3-12 に示す。



図 3-12 SMART GEL OCK-451 を使用した時の測定結果

図 3-12 を見ると、モードラインが出現しているようにも見えるが、不鮮明であるた

めモードラインであることが判断出来なかった。そこで、マッチング液をより屈折率の高いヨウ化メチレンに変更して評価を行った。

3-13-2 ヨウ化メチレンを用いた場合の結果

3-13-1の結果から、マッチング液をヨウ化メチレン（関東化学株式会社製）に変更した。このヨウ化メチレンの屈折率は1.737である。

この時の結果を図3-13に示す。

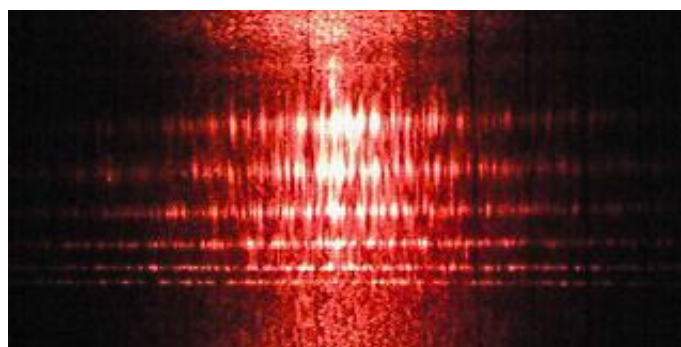


図 3-13 ヨウ化メチレンを使用した時の測定結果

図3-13から、モードラインが6本確認出来た。よってモードラインを下からTE₀モード、TE₁モード、TE₂モード…として、各モードに対する等価屈折率を算出した。その結果を表3-4に示す。

表 3-4 図 3-13 における各モードに対する等価屈折率

モード	TE ₀	TE ₁	TE ₂	TE ₃	TE ₄	TE ₅
等価屈折率	1.501	1.497	1.489	1.481	1.477	1.464

表3-4と表3-1より、全てのモードで導波モードとなっていることが判る。また、モード数も計算した数より少ないため、これらは全てプリズム結合による導波であると考えられる。以上の結果から、マッチング液が導波路のコアのようにになってしまう問題に関しては、測定系にプリズムを2個使うことで解決でき、マッチング液にヨウ化メチレンを採用することでモードラインの観測も行えることが判った。

3-13-3 屈折率と膜厚

この結果を基に、3-7-2の方法を用いて TE_0 モードと TE_1 モードの値からPMMAの屈折率と膜厚を算出することとした。表3-5にその結果を示す。

表 3-5 表 3-4 から算出した PMMA 屈折率と膜厚

PMMA 屈折率	膜厚[μm]
1.503	4.61

この結果を屈折率及び膜厚の実測値と比較する。

屈折率の実測値は1.518である。つまり、この屈折率計算の誤差は約1%という結果になった。

膜厚については、触針式段差計(ULVAC,DEKTAK3ST)を用いて、図3-14のように表面から半分だけPMMAを剥がした基板の3点を走査し、その平均値を実測値とした。

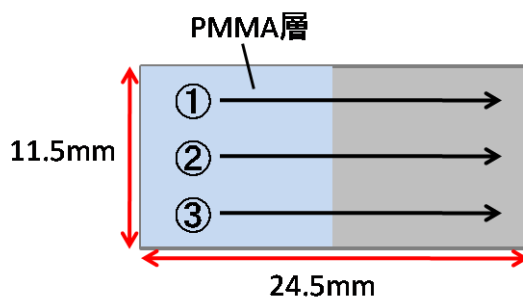


図 3-14 段差計による走査

この試料では、膜厚に若干の偏りが見られた。原因として、基板が正方形でないためにスピコート時のPMMAの拡散が偏ってしまったことなどが考えられる。この時の膜厚を表3-6にまとめる。

表 3-6 図 3-14 の膜厚測定結果

図 3-14 の番号	①	②	③
膜厚[μm]	6.07	5.48	6.38
平均膜厚[μm]	5.98		

表3-6を見ると、膜厚に関しては計算値と違う値となった。今回の測定では、モードラインが太かったためにライン毎に計る基準の高さがずれていた可能性がある。そのため、測定の際の誤差を小さくすることが課題として挙げられる。

3-14 まとめ

本章では、フォトニック結晶導波路の評価方法について検討し、プリズム結合法を用いた測定系の確立を目指した。PMMA を膜厚 $6.5\mu\text{m}$ で塗布した試料について光の導波特性を調べて、屈折率と膜厚を算出し、カタログ値や実測値との比較により、測定系の評価を行った。

まず、プリズムを試料の上に直接配置した場合には、モードラインが観測できなかったが、プリズムと試料間の空気層による影響と考え、マッチング液を用いることで、モードラインの観測に成功した。しかし、全てのモードが放射モードであった。

次にマッチング液を屈折率の高いマッチングジェルに変更して測定を行った。この場合には、全てのモードが導波モードになったが、モード数が計算値を大幅に超える結果が得られた。これはマッチングジェルが導波路のコアの役割を果たしたためと考え、測定系の検討を行った。測定系の変化によりモード数の超過は見られなくなったが、モードラインが不鮮明であったため、マッチング液をヨウ化メチレンに変更して測定を行うことによって、モードラインの観測に成功した。

この結果から PMMA の屈折率と膜厚を導出したところ、膜厚が実測値と離れてしまったが、屈折率は誤差 1%程度に収まった

これらの結果から、プリズム結合法を用いた導波路評価は可能であると言える。しかしながら、実際に成功しているのは PMMA 薄膜導波路についてのみであるため、今後は Si イオン注入基板についての評価を行い、フォトニック結晶導波路の評価へとつなげる必要がある。

3-14 今後の展望

3-14-1 プリズムカプラの使用

先に述べたように、プリズム結合法による導波路評価が可能であることを受け、それをより正確に行うため、最近本学に導入されたプリズムカプラを用いて測定を行い、導波路評価を行ってみた。

プリズムカプラとは、プリズムを用いて試料表面の屈折率や膜厚を測定する装置である。プリズムを用いて試料にレーザーを入射させるという点では先に述べたプリズム結合法と同様である。この装置では、出射光の強度を測定しながら試料を回転させながら測定を行う。その際の模式図を以下に示す。

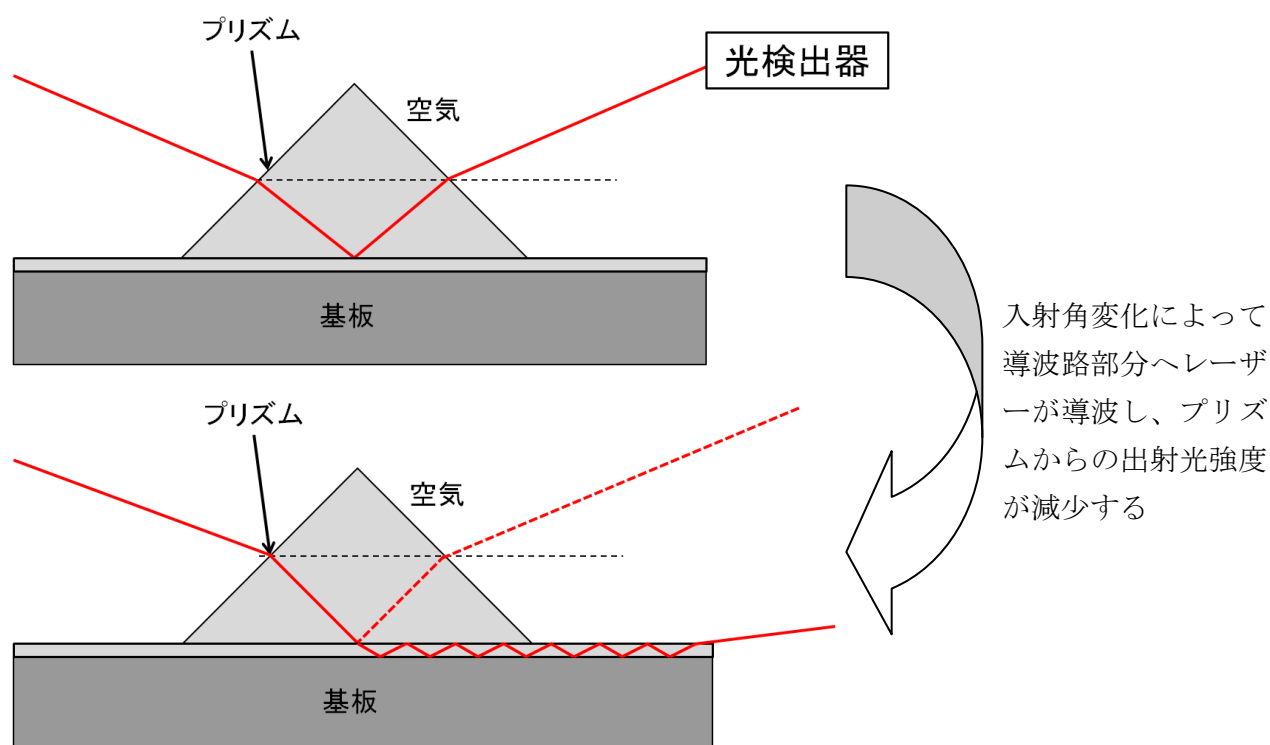


図 3-15 プリズムカプラにおけるレーザー導波模式図

通常は、入射光はプリズム底部から光検知器の方へ全反射する。しかしこの入射レーザー光はモードアングルというある一定の入射角で、図 3-15 のようにその一部が試料に導波する。その時に光検知器が感知する出射光強度が大幅に弱まる。このモードアングルのうち最初のものから、レーザー光が導波している層の透過屈折率が求められる。また、導波部分の膜厚が一定以上でマルチモードとなる場合、出射光の弱まる角度が複数存在するため、それらを用いて試料の膜厚も求めることが出来る[20]。

今回は、Metrcon 社の Metricon Model 2010 Prism Coupler を用いてイオン注入基

板の屈折率評価を行ってみた。しかしながら、装置付属のプリズムの仕様上測定可能な透過屈折率は 1.0~1.8 で、Si 基板上の SiO₂ 層に Si イオンを注入した場合の波長 1.55 μm における透過屈折率 1.89[21]は範囲外であるために現状では直接の評価が難しいと考え、まず石英基板に Si イオン注入を行った試料について評価を行った。イオン注入条件は注入エネルギー300keV、注入量 1.0×10¹⁷ ions/cm²である。こちらの試料で現在の環境でも測定可能であると考えられる。

プリズムカプラを用いて測定を試した結果を以下に示す。なお、測定波長は 1538nm とした。

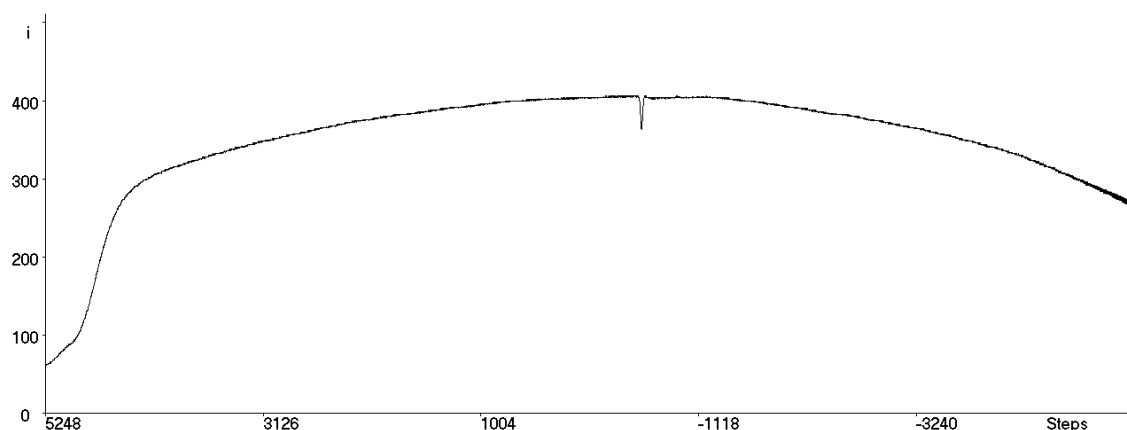


図 3-16 Si イオン注入石英基板のプリズムカプラによる屈折率測定結果

グラフの縦軸がプリズムの出射光強度、横軸が試料の角度に相当する。

図 3-16 を見ると、グラフの一点で強度が落ちていることが判る。今回測定した導波路では波長 1538nm においてシングルモードであるため、試料の膜厚に相当するイオン注入層の深さを指定する必要があった。イオン注入層の分布を考え、今回は厚さを 400nm と仮定して屈折率を導出した。その結果、屈折率の計算結果は 1.60864 となった。熔融石英基板の屈折率は波長 1538nm において 1.44 程度であるため、これはイオン注入層の屈折率と判断できる。このことから、プリズムカプラでの測定は不可能ではないと考えられる。しかしながら、現状では正確な測定とは言えないため、今後はイオン注入を複数回行って屈折率上昇層を広くした試料による測定を行うことや、プリズムをより高屈折率な試料に対して測定が行えるものに交換するなどして、プリズムカプラによる測定手法を確立していく必要がある。

3-14-2 評価のための試料作製の設計

本研究で作製しているフォトニック結晶導波路は、そのサイズが非常に小さいこと等から、フォトニック結晶導波路自体の導波確認が極めて難しく、本章でも評価法や測定系についての検討を行ってきた。そこで、本研究室所属の Amarachukwu Valentine UMENYI 氏による提案で以下のような導波路を作製することを考えた。なお、設計は全て Amarachukwu Valentine UMENYI 氏によるものである。

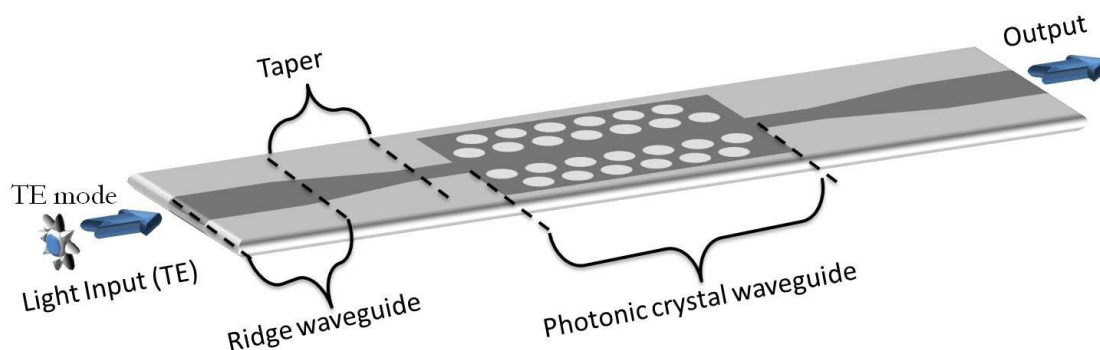


図 3-17 フォトニック結晶導波路評価用試料の概略図

この図を見ればわかるように、フォトニック結晶導波路の両側に、導波光を入射させるための導波路を作製する。このような導波路を用いることで、現在では測定できていないフォトニック結晶導波路による導波を確認することが可能になると考えられる。

具体的な作製手順や研究法については今後検討しながら進めていく形となるが、この方法によってフォトニック結晶導波路の導波確認が可能となれば、フォトニック結晶導波路の評価法確立への大きな前進であると言える。

第4章 ZnO/Si系光電素子の特異な光起電力特性

4-1 はじめに

近年クリーンエネルギーを推進する政策の一環として、ここ日本においても自治体による太陽電池パネル設置費用の補助や国による発電電力の買い取り制度の検討などが始まっている。諸外国においても太陽光発電や風力発電を促進する様々な制度が整備されていて、現代社会において発電に化石燃料を用いないクリーンなエネルギー源が求められていることは自明である。

我々の研究室においても酸化亜鉛 (ZnO) という安価で資源豊富な材料を用いた太陽電池に関する研究を進めてきた。この ZnO は優れた電気的特性を持つとともに n 型半導体としての役割を持ち、pn 接合型太陽電池の n 型半導体層兼電極として用いることが出来るため、現在太陽電池の表面電極として多く用いられている ITO (Indium tin Oxide) の代替材料として高い注目を集めている。

本研究室において、ZnO/Si 系太陽電池に関する研究を行う過程で通常の太陽電池とは光起電力特性の異なる素子が作製された[22]。この素子は小さな光強度において出力がピークを持つという特性を持っているため、太陽電池の光強度依存性低減等への応用が考えられる。

4-2 研究目的

本章では、ZnO/Si 系光電素子の特異な光起電力についてその原因究明を目的とする。この光素子は、太陽電池と同じ構造を持ちながら本来の太陽電池とは異なる光起電力特性を持つという特徴がある。一般的な太陽電池では、光強度の増加に対して短絡電流は比例し開放電圧は曲線を描いて増加する。しかしながら、本研究における光素子は、図 4-1 のように光強度が低い部分で解放電圧がピークを持つという特異な光起電力特性を持つ。この特性はこれまでにないものであるため、まずはその検証及び原因究明を目的として研究を行った。

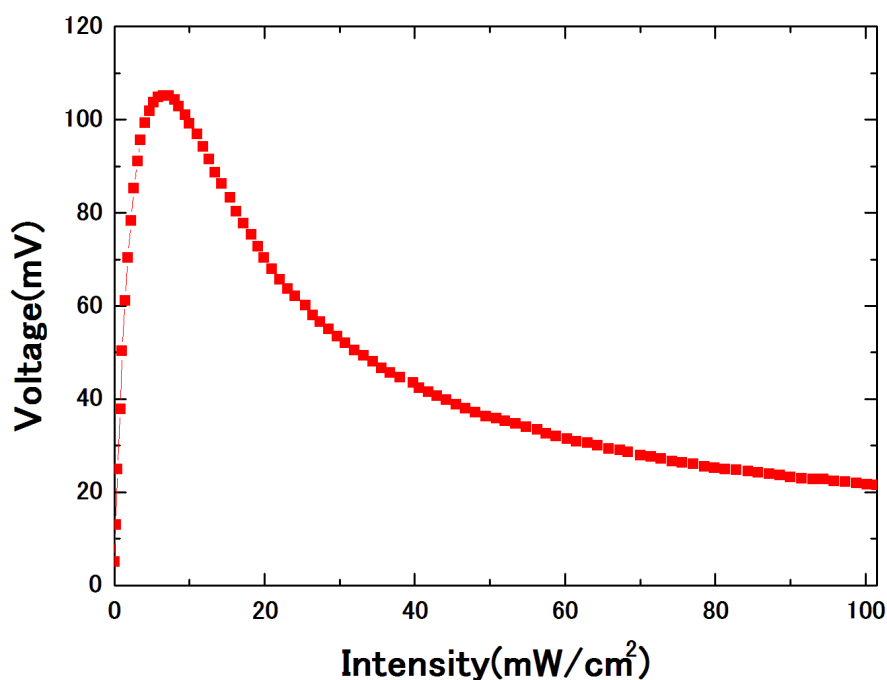


図 4-1 本研究における ZnO/Si 系光電素子の出力特性

グラフの横軸が光強度、縦軸が開放電圧である。

4-3 太陽電池について

4-3-1 pn 接合型太陽電池の発電原理

太陽電池は、光の作用により生成された電子と正孔が分離することにより起電力を生じる。その中で、素子の構造が pn 接合となっているものを pn 接合型太陽電池と呼ぶ。

pn 接合に、バンドギャップ E_g より大きなエネルギーを持つ光を当てると、光吸収が起こり価電子帯の電子が励起され、電子と正孔の対生成が起こる。その概念図を図 4-2 に示す。

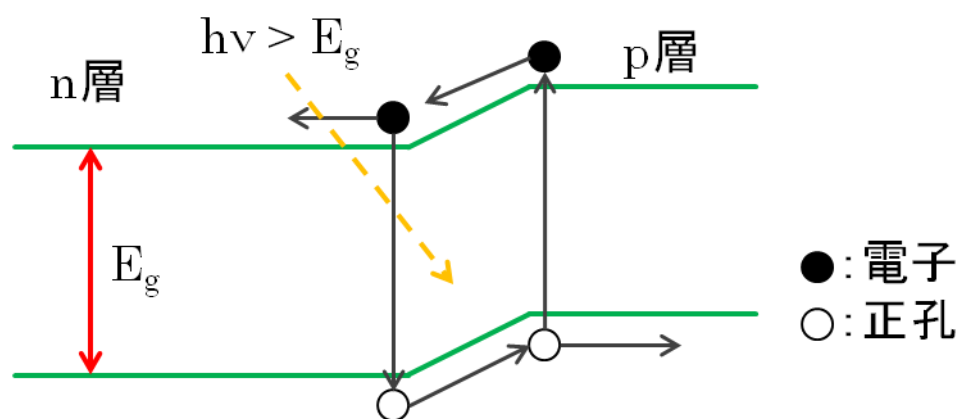


図 4-2 : pn 接合太陽電池の構造

これらの電子及び正孔は接合部に形成されている拡散電位差に起因する電界によって、電子が n 層、正孔が p 層へ流入する。

この時、両端を短絡しておくと、入射した光強度に比例した短絡電流が流れる。また、両端を開放した場合、バンドギャップ E_g に応じた開放電圧が現れる [23]。

4-3-2 ショットキー型太陽電池の発電原理

太陽電池には、先に述べた pn 接合型の他にも構造の異なるものがいくつか存在する。その内の一種がショットキー型太陽電池である。

金属と半導体を接触させると、pn 接合のようにエネルギーバンドの屈曲が起こり、界面に空乏層が形成される。ここに光を照射することで、pn 接合型太陽電池と同様電子と正孔の対生成が起こり電圧が発生する [23]。

本研究では、試料のアルミニウム(Al)電極と n 型 Si 基板がショットキー接合となりショットキー型太陽電池として機能してしまっている可能性も考え、実験を行った。

4-3-3 太陽電池の光強度特性

一般的な太陽電池は、光強度（日射エネルギー）が増加すると出力が上がるという特性がある。その一例を図 4-3 に示す。

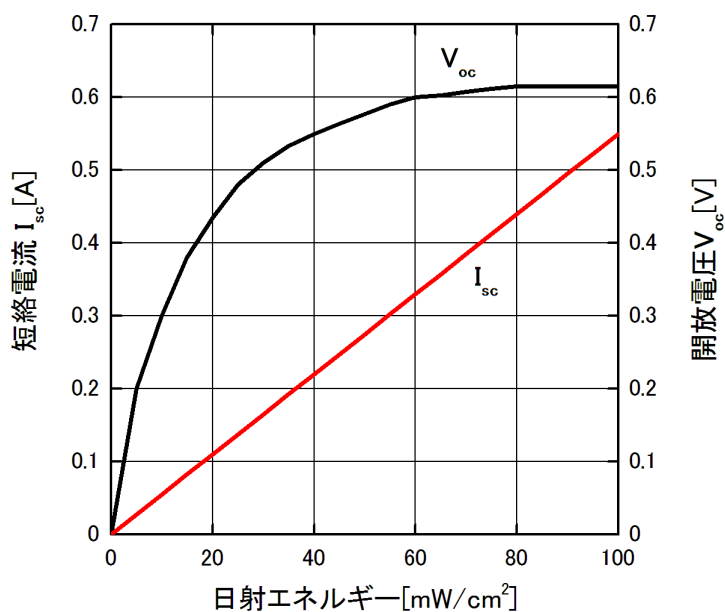


図 4-3 太陽電池の日射エネルギーに対する開放電圧と短絡電流の一例[24]

図に示す通り、太陽電池の短絡電流は日射エネルギーに対し直線的に増加する。開放電圧は、日射エネルギーの増加に対し急激に立ち上がり、ある強度に到達すると一定値となる。増加の傾向に違いはあるものの、一定の強度までは日射エネルギーの増加に伴い開放電圧と短絡電流はともに増加していく。

4-4 ショットキー接合について

金属と半導体を接触させたとき、それが整流性を示す場合の接合を、ショットキー接合と呼ぶ。この金属-半導体間接合の障壁は、金属の仕事関数 Φ_m と、半導体の電子親和力 X_s 、または、仕事関数 Φ_s の差で決められる。

n型半導体から金属への電子流に対する障壁は $(\Phi_m - \Phi_s)$ であり、金属から半導体への流れに対する障壁は $(\Phi_m - X_s)$ である。この接合に順方向、すなわち金属に対して半導体を負に電圧 V_a を印加すると、半導体から金属への電子流に対する順方向障壁は $q(V_d - V_a)$ になる。一方、逆方向電子流に対する障壁 $(\Phi_m - X_s)$ は、一次近似モデルでは印加電圧や半導体のドーピング量で変化しない。したがって、 $(\Phi_m - X_s)$ が金属 - 半導体の組み合わせに固有の障壁である。

この時、 $\Phi_m > \Phi_s$ ならば障壁の高さは印加電圧により変化し、n型半導体に対し整流性が現れることになる。 $\Phi_m < \Phi_s$ ならばオーム性（非整流性）となる。p型半導体と金属の接合に関してはこの逆となる。

しかし、n型、p型半導体に対する実験結果は、このような界面準位の効果を見逃した単純なモデルと一致するとは限らない。[25]

4-5 試料作製

4-5-1 光素子の構造

本研究で作製した光素子の基本構造を図 4-4 に示す。

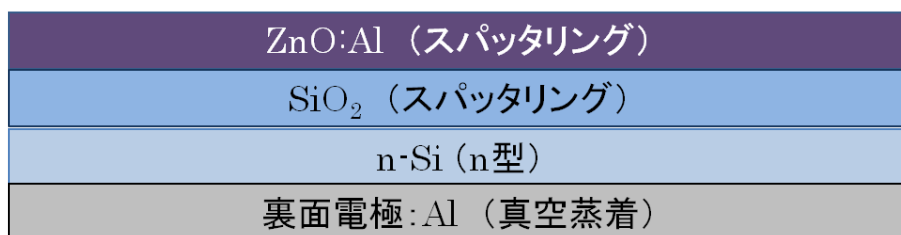


図 4-4 ZnO/Si 系光電素子の構造

n 型 Si 基板に裏面電極としてアルミニウム (Al) 層を真空蒸着法によって成膜し、Si 基板の上に SiO₂ 層をスパッタリング法にて成膜、その上に透明電極として酸化亜鉛 (ZnO) と Al を共スパッタした ZnO:Al 層を成膜した。

4-5-2 高周波スパッタリング法

ここで、試料作製に用いる高周波(RF: Radio Frequency)スパッタリング法について述べる。図 4-5-1、図 4-5-2 にその概略図を示す。本研究における試料の成膜には、RF スパッタリング装置(ULVAC:SH-350SE)を使用した。

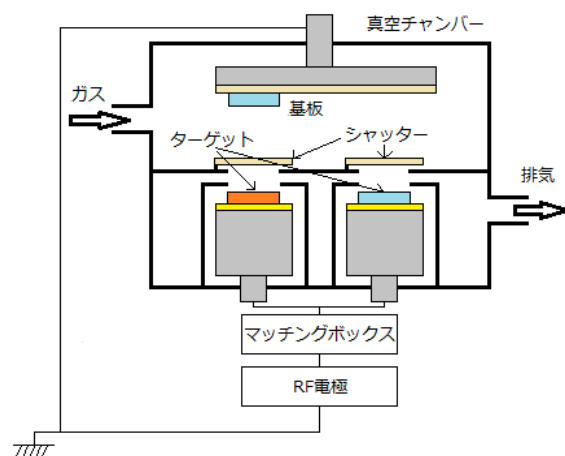


図 4-5-1 RF スパッタリング装置の概略

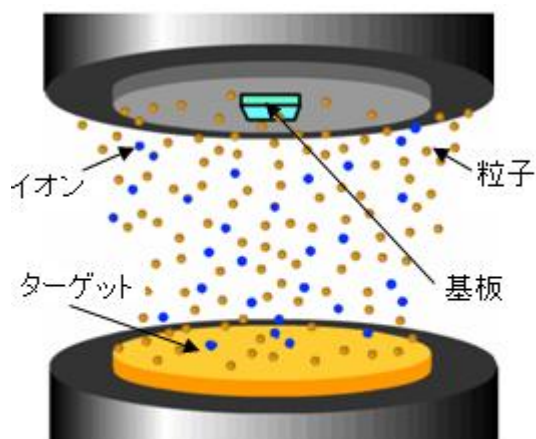


図 4-5-2 スパッタの概略

装置内部を真空にした後に不活性ガスを注入し、電界を作りガスをイオン化して、タ

ターゲットに衝突させることで、ターゲットの原子を弾き出して基板上に付着させる。この現象をスパッタと言ひ、これを利用して基板上に薄膜を生成する技術がスパッタリング法である。その中の1つに、高周波スパッタリング法がある。この方法の利点として、高周波電源によって絶縁物を成膜出来ることが挙げられる。直流の電源を用いると、絶縁物の表面には流入イオンによる正電荷が溜まってしまい、放電が停止し、スパッタが停止してしまう。しかし高周波電源を使用することで、絶縁物の両面間のキャパシタンスを通して高周波電流が流れるため、結果として絶縁物のスパッタが可能になる[26]。

また、以下の図 4-5 のようにターゲット上に Al ワイヤなどの材料を配置することでそれらを共スパッタすることも可能である。

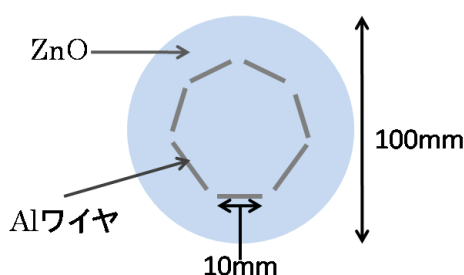


図 4-6 ターゲットの様子

4-5-3 スパッタリング条件

表 4-1 に今回作製した試料の ZnO:Al 層、SiO₂ 層の成膜条件を示す。

表 4-1 成膜条件

ターゲット	ZnO	SiO ₂
RF 電力[W]	75	200
導入ガス	O ₂	Ar
ガス流入量[sccm]	15	10
真空度[mtorr]	10	
基板加熱[°C]	300	

4-5-4 試料作製手順

本研究における光素子の作製手順を以下に示す。図 4-7 はその模式図である。

1. フッ酸処理を施した 19.5mm×19.5mm の n-Si 基板の裏面に Al を真空蒸着した。
2. 蒸着後、基板をマッフル炉(デンケン社製 KDF-S70)にて 500°C で 5 分間アニールを行った。
3. SiO₂ 層と ZnO:Al 層をそれぞれスパッタリング法により成膜した。
4. 成膜後、マッフル炉にて 450°C で 60 分間、窒素(N₂)雰囲気中でアニールを行った。

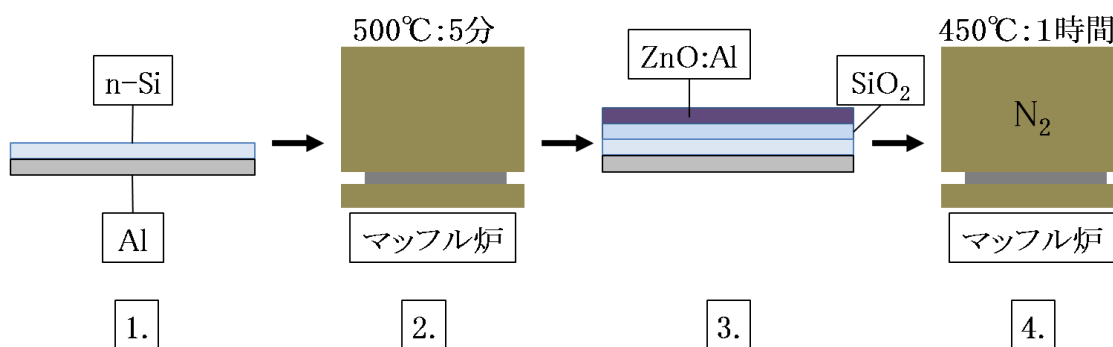


図 4-7 試料の作製手順

4-6 出力特性の評価

4-6-1 測定方法

以下に本研究における ZnO/Si 系光電素子の光強度に対する出力特性の評価方法について述べる。

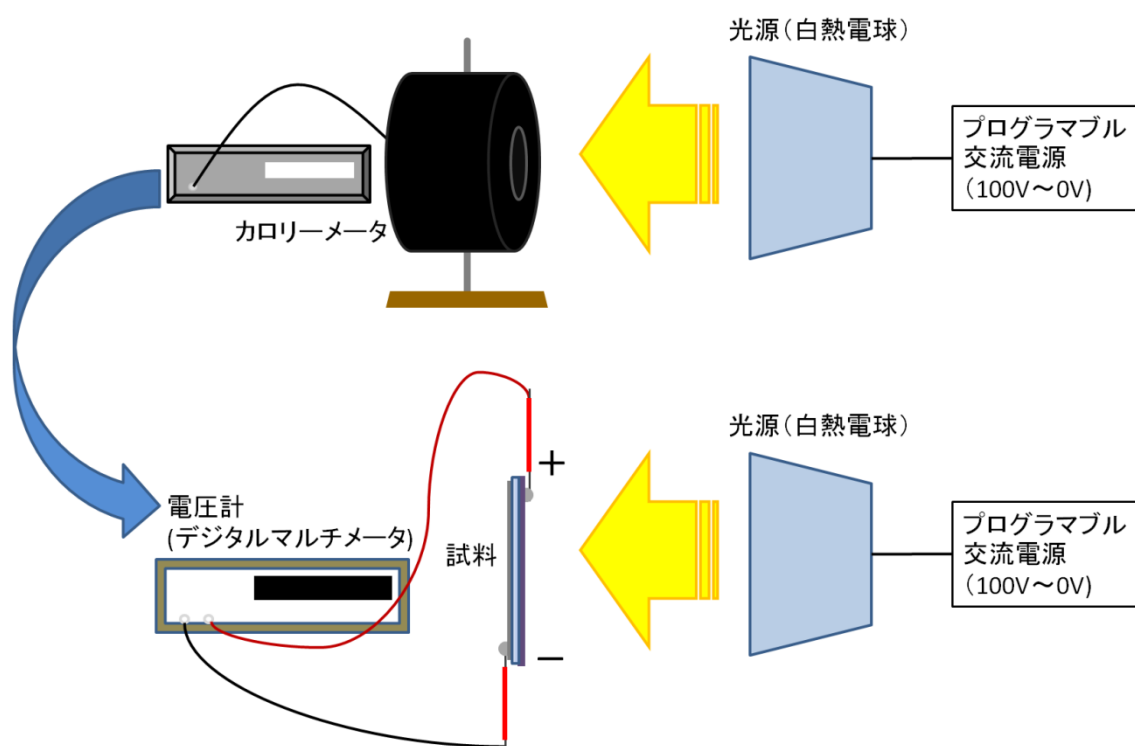


図 4-8 測定系の概略図

試料での測定前に、プログラマブル交流電源を 100V~0V と変化させ、各電力に対する光強度をカロリメータで測定して記録した。

その後、試料の ZnO:Al 層側を+、裏面の Al 層を-としてそれぞれにリード線を取り付け、電圧計に接続し、プログラマブル交流電源によって光強度を変化させ、各光強度に対する起電力を測定し、評価を行った。

4-6-2 測定結果

4-5-4 の手順で作製した試料の評価を行った結果を図 4-5 に示す。
縦軸が出力電圧、横軸が光強度であり、今後示す全てのグラフも同様である。

この試料の作製は 4-5-4 の手順通りである。

以下には、4-5-4 で記述しなかった条件のみ記載する。

基板：n 型 Si

SiO₂ 成膜時間：5sec

ZnO:Al 層成膜時間：90min

裏面 Al 蒸着：有

共スパッタ材料：Al×7 本

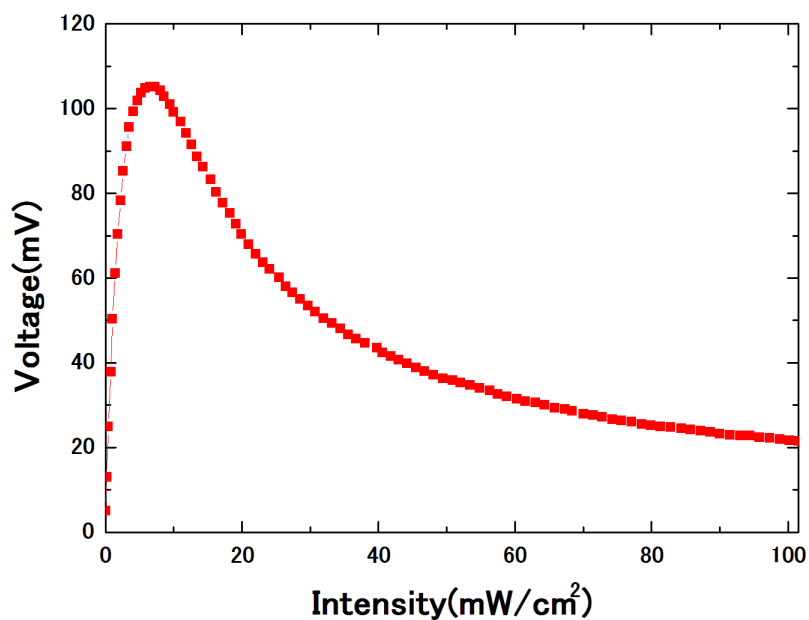


図 4-9 ZnO/Si 系光電素子の出力電圧

図 4-9 に示す通り、光強度が下がるにつれ徐々に起電力が上昇し、ある点をピークとして急激に減少するという太陽電池とは異なる特性が得られている。

そこで、4-5-4 で述べた作製条件を基準として様々な条件で試料を作製し、出力特性の評価を行った。

4-6-3 Al 蒸着後アニールの有無による特性の変化

本来の作製法では Al の蒸着後にアニールを行うが、それを行わない試料を作製し評価を行った。結果を図 4-10 に示す。なお、その他の作製条件は統一した。

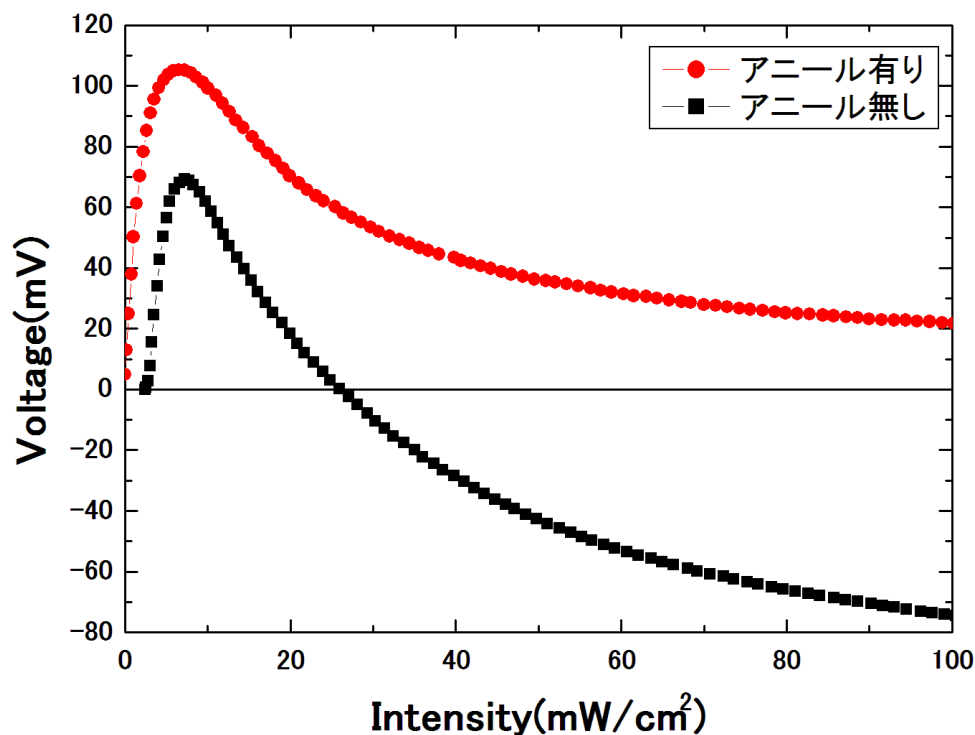


図 4-10 Al 蒸着後アニールの有無による比較

図 4-10 より、アニール無しの試料は、アニール有りの試料に比べてピーク電圧が低かった。また、アニール無しの試料については、測定範囲内において電圧の正負が逆転している。Al 電極のアニールについては、Si 基板と Al 電極をオーミック接触にするために行ったものであるが、アニールの有無にかかわらず特異な光起電力特性が得られていることから、Si 基板と Al の接触面が本当にオーミック接合となっていることを確かめる必要があると言える。

4-6-4 ZnO:Al 層成膜後アニール時の N₂ 導入の有無による特性の変化

本来の作製法では ZnO:Al 層の成膜後に N₂ を導入してアニールを行うが、それを行わずに空気中でアニールした試料を作製し、出力の比較を行った。なお、その他の作製条件はすべて統一した。結果を図 4-11 に示す。

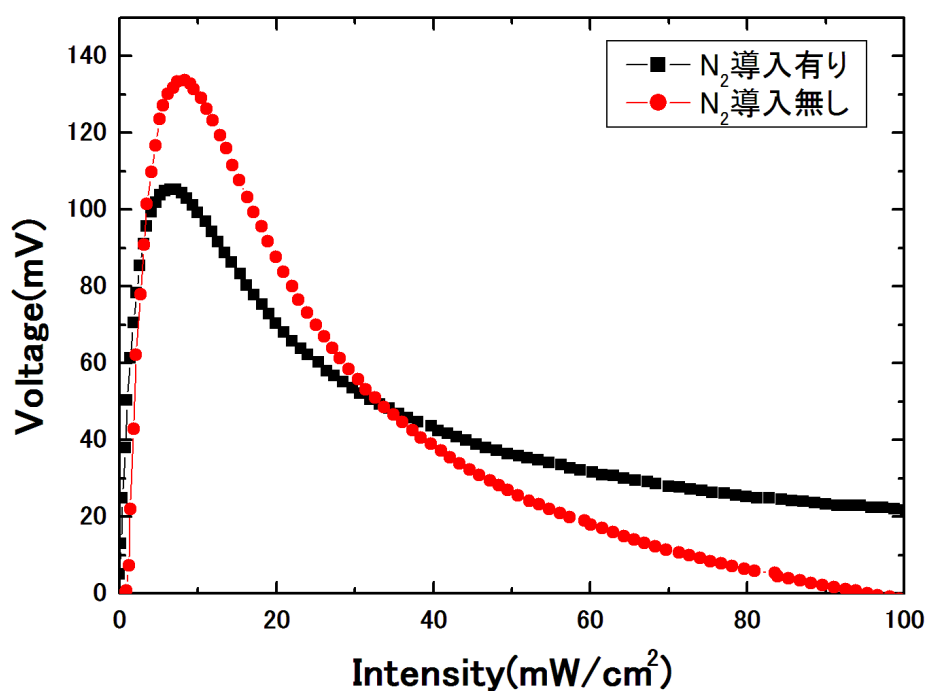


図 4-11 N₂ 導入の有無による比較

結果を見ると、空気中でアニールした試料ではピーク電圧が増加している。

空気中でのアニールによる影響としては、酸素によって試料表面が酸化し導電性が下がったことなどが一因として考えられる。

4-6-5 測定範囲の拡張

前記の 4-6-4 で作製した N_2 を導入せずにアニールを施した試料を用いて、測定範囲を 100mW/cm^2 から 1000mW/cm^2 へと拡張して、出力特性の評価を行った。

この時、測定系や光源の変更は行わずに、光源と試料の距離を調整することで、より強い光の照射を行うこととした。その結果を図 4-12 に示す。

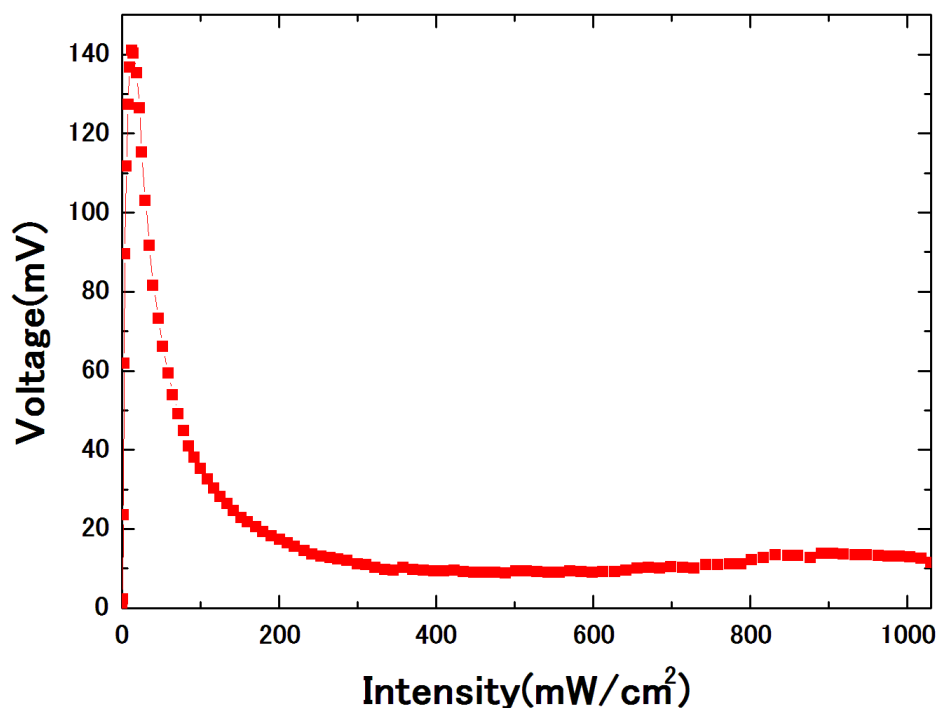


図 4-12 照射強度の拡大時における出力特性

照射強度を 100mW/cm^2 より強くした場合、出力電圧の減少が緩やかになっていき、ある値でほぼ一定になるという特性が得られた。

出力の上がり方は別として、開放電圧がある一定になるという部分においては通常の太陽電池と同様であり、構造も太陽電池同様であるため、この光素子は太陽電池と共通な発電原理を持つ可能性があると考えられる。

4-6-6 ZnO:Al 層の成膜時間による特性の変化

ZnO:Al 層の成膜時間を 180min として、その特性を評価した。なお、その他の作製条件は統一した。結果を図 4-13 に示す。

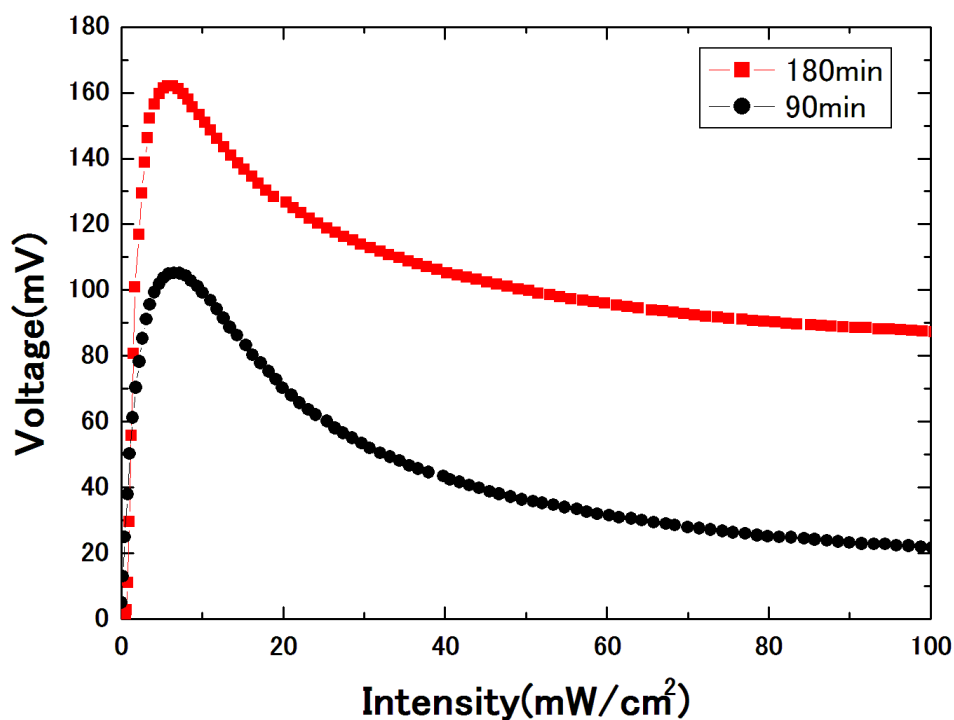


図 4-13 ZnO:Al 層の成膜時間による特性の比較

図 4-13 より、成膜時間が長い試料で出力電圧が高くなった。作製条件の違いから、発電に寄与する ZnO:Al 層が厚くなったことによる出力増加と考えられる。また、グラフの形状やピークとなる照度も類似しているため、試料の膜厚によって出力特性の制御が可能であると考えられる。

4-6-7 Al 本数別の出力特性の変化

試料作製時に共スパッタする Al の本数を変えたものを作製し、評価を行った。結果を図 4-14 に示す。その他の作製条件は統一した。グラフ上のピークが判別し難いため、表 4-2 に示す。

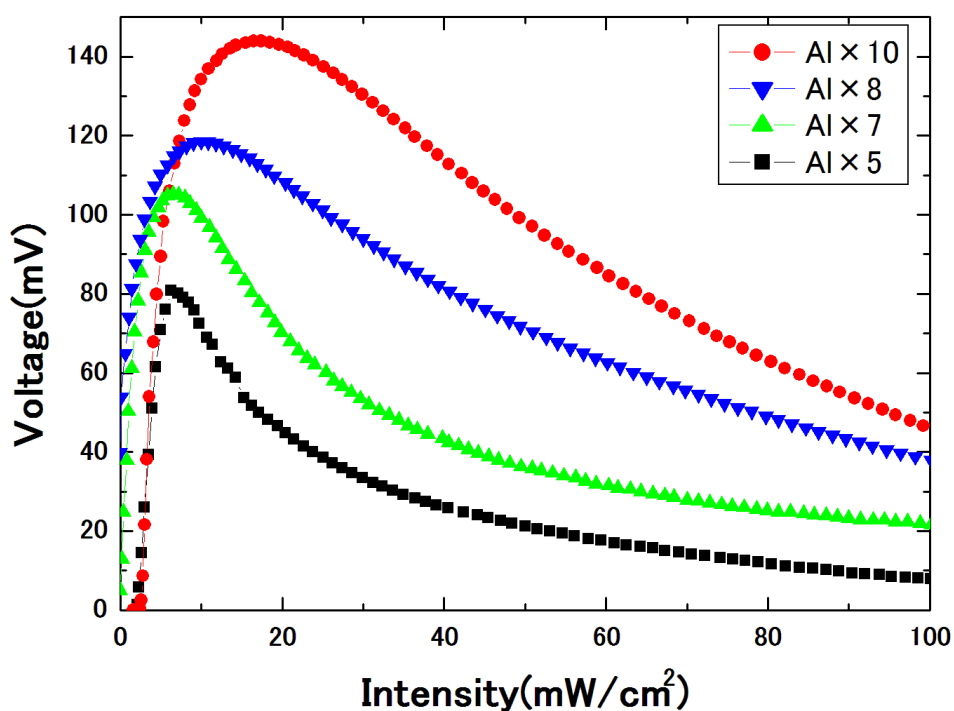


図 4-14 Al 本数別の出力電圧

表 4-2 Al 本数別のピーク電圧と照度

Al 本数	ピーク電圧[mV]	照度[mW/cm ²]
5	80.8	6.3
7	105.2	6.5
8	118.5	10
10	143.9	16.5

この試料については、ピーク時の電圧と照度について考えることとした。

図 4-14 と表 4-2 を見ると、共スパッタする Al の本数を増やしていく毎に出力電圧が増加し、電圧値がピークとなる照度が強くなる傾向となった。これらの傾向から、新 Al 含有率によってピークとなる照度が制御できる可能性があると考えられる。また、ピークからの電圧値降下の傾向も若干異なることが見て取れる。

4-6-8 SiO₂層の成膜時間別の出力特性の変化

図 4-15 に SiO₂層の成膜時間別の出力電圧特性を示す。また、SiO₂層のスパッタリングレートは 0.3nm/sec であるため、成膜時間を変えることで膜厚を制御出来る。なお、その他の作製条件は統一した。

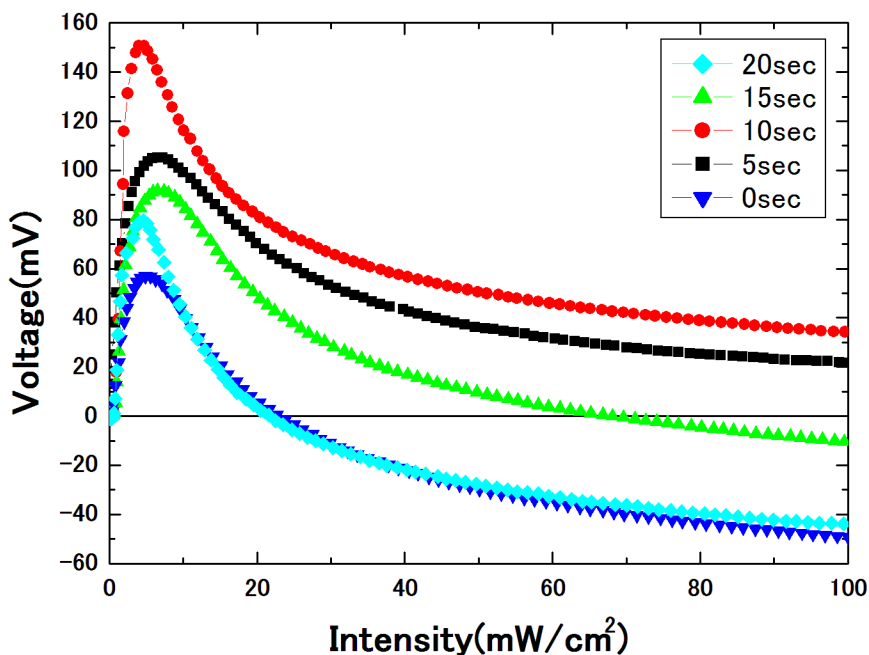


図 4-15 SiO₂層の成膜時間別の出力電圧

表 4-3 SiO₂層膜厚別のピーク電圧と照度

SiO ₂ スパッタ時間[sec]	ピーク電圧[mV]	照度[mW/cm ²]
0	57	4.9
5	105.2	6.5
10	150.7	4.7
15	91.7	6.5
20	79.5	4.6

SiO₂層の成膜時間が 10sec(膜厚 3nm)の時に電圧値が最大となり、それ以降は減少している。一方、ピーク時の照度に関してはあまり大きな違いは見られなかった。この特性は、SiO₂が pn 接合の空乏層幅に影響を与えていることが一因と考えられる。

また、SiO₂層を成膜していない試料についても特異な光起電力が発生していることから、SiO₂層とその特異性との関連性は薄いと考えられる。

4-6-9 p型基板を用いた時の出力特性

図 4-16 に作製に p 型の Si 基板を用いた場合の出力特性を示し、n 型基板を用いた試料との比較を行う。その他の作製条件はすべて統一した。

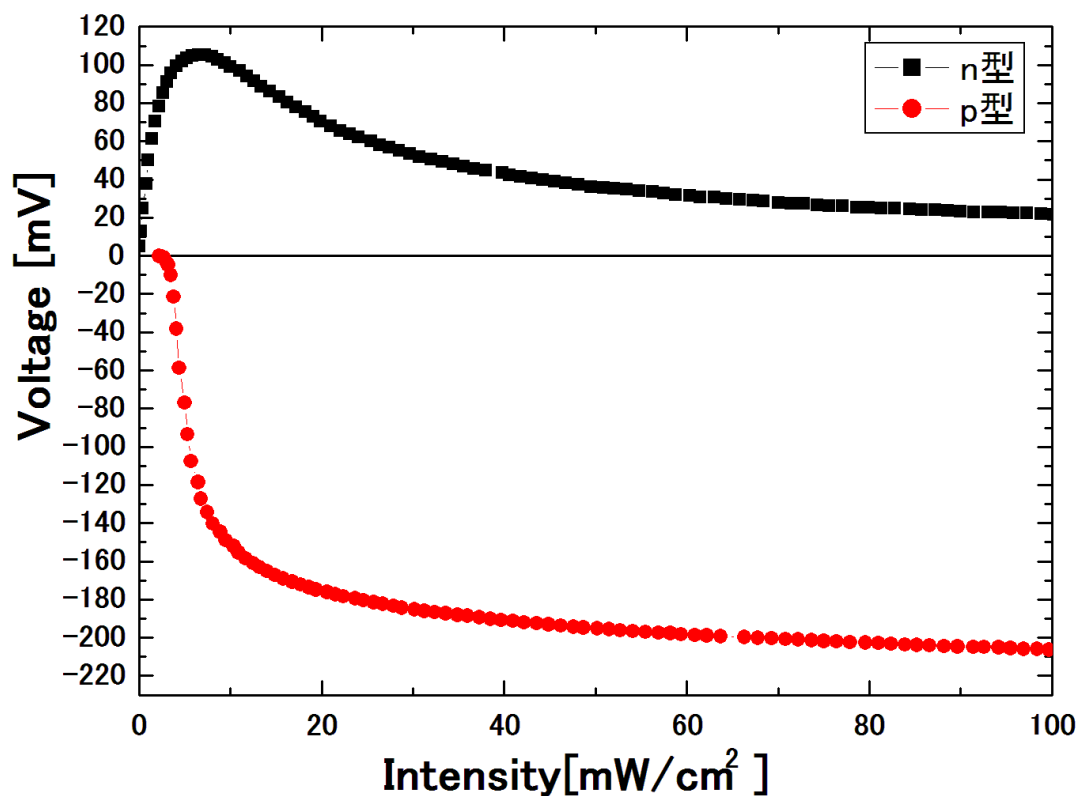


図 4-16 p 型基板を使用した時の出力特性との比較

p 型の試料については、正負が反転しているだけで、本来の太陽電池と同じ傾向を持つ出力が得られた。ZnO:Al 層は本来 n 型半導体であると考えられるため、通常の pn 接合が形成され、pn 接合太陽電池として動作していると考えられる。正負が反転しているのは基板が p 型であるためキャリアの流れが逆であることが原因であると言える。

この結果から、特異な光起電力特性を得るには n 型 Si 基板を用いる必要があることが判った。

4-6-10 裏面の Al 蒸着無し of 出力特性

試料裏面への Al の真空蒸着を行わない試料を作製し、その出力特性の評価を行った。なお、作製手順 2 の Al 蒸着後アニールと同様のアニールは行い、他の作製条件もすべて統一した。

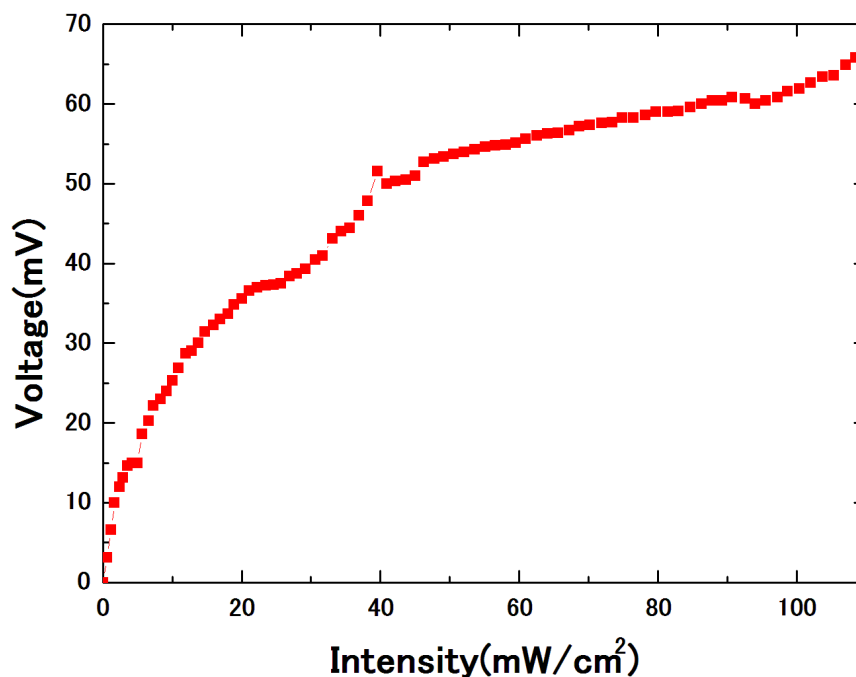


図 4-17 裏面 Al 蒸着無の出力特性

図 4-17 を見ると、照射強度の低下に伴い出力電圧も低下している。この特性は図 1-4 に示すように一般的な太陽電池のものであり、新機能デバイスとしての特性を持っていないことになる。この結果から、特異な出力特性における要因の 1 つに、Al 電極と n 型 Si 基板がショットキー接合となっている可能性が挙げられる。但し、この新機能光デバイスは本研究室における ZnO 系太陽電池と同様の構造を持っているため[22]、Si-Al 間のオーミック接合を再確認する必要があると考えられる。

4-7 オーミック接合の測定

太陽電池を作製する際、Al 電極と n 型 Si 基板をオーミック接合させる必要がある。過去の研究から、Al 蒸着後にアニールを行うことでオーミック接合を形成できるという報告がある[22]ため、本研究においてもそれを行っている。しかしながら、4-6 節で述べているように、Al 電極と Si 基板がショットキー接合となっている可能性もあることから、今回その確認のための測定を行った。測定法については、先に述べた過去の研究[22]を参考に行った。

4-7-1 試料作製方法

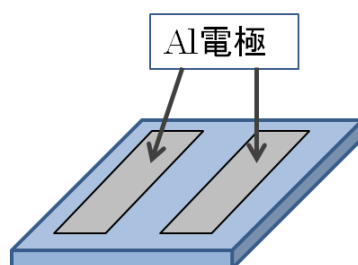


図 4-18 オーミック接合測定試料

図 4-18 のように、Al 電極が分かれるように Al の真空蒸着を行った。表面に ZnO 層は成膜していない。

4-7-2 測定系

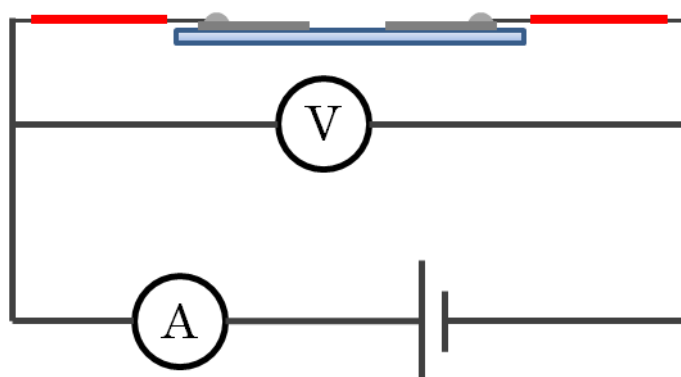


図 4-19 オーミック接合の測定系

試料にリード線を繋ぎ、上記の測定系で電流-電圧特性を取る。これが比例関係であればオーミック接合であるということになる。

4-7-3 測定結果

まず、p型基板について測定結果を示す。

アニールによる影響を確認するため、アニール前後の両方で測定を行った。

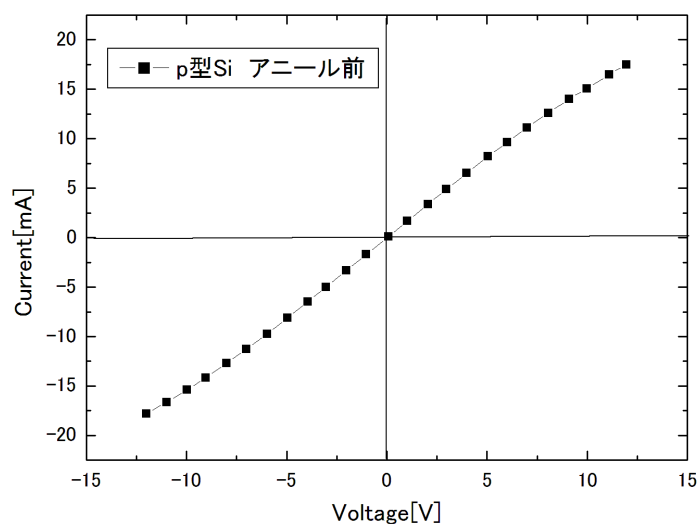


図 4-20 p型基板アニール前 I-V 特性測定結果

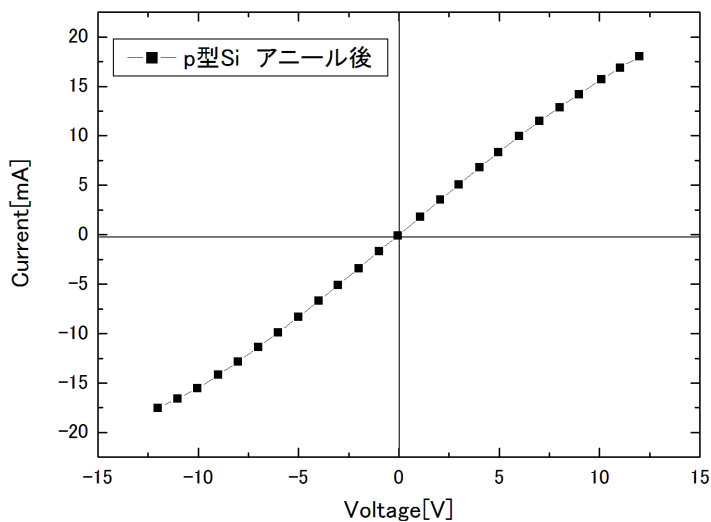


図 4-21 p型基板アニール後 I-V 特性測定結果

この結果から、p型基板に Al 電極を蒸着した場合には、オーミック接合となっていることがわかる。

続いて、n型基板での測定結果を示す。こちらも、アニール前後の特性を測定した。

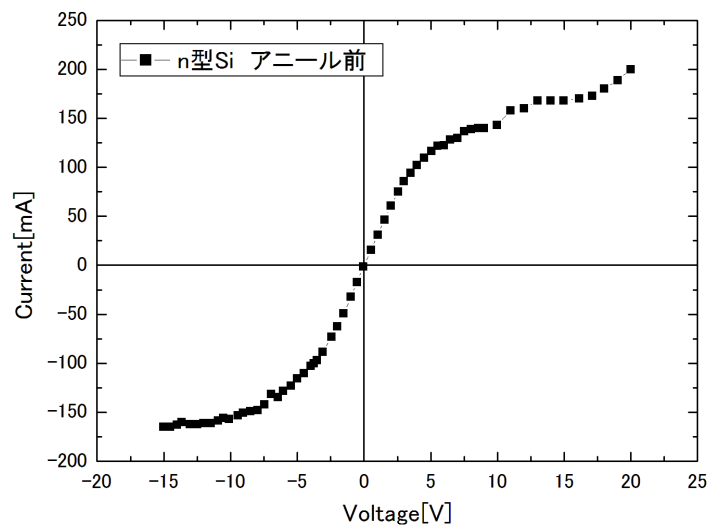


図 4-22 n 型 Si アニール前の I-V 特性測定結果

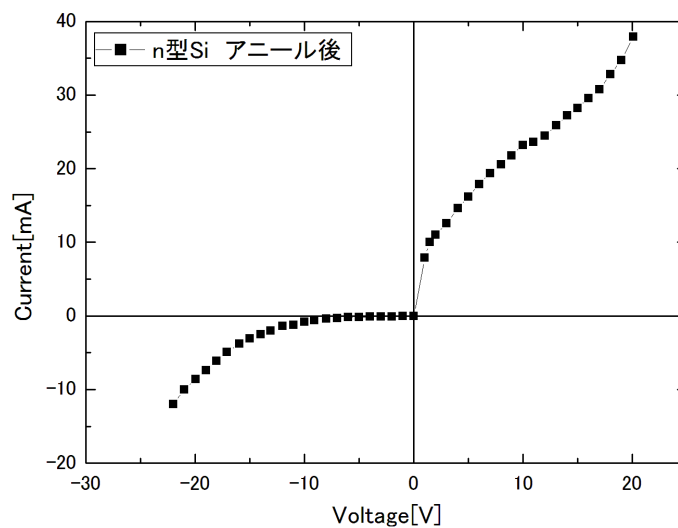


図 4-23 n 型 Si アニール後の I-V 特性測定結果

結果を見ると、n 型 Si 基板の場合では比例関係になっていないため、オーミック接合となっていないことがわかる。但し、アニール前の $\pm 2\text{V}$ 前後では比例関係と言える。しかしながら、アニール後には整流性が出ている。

4-8 Al 電極蒸着 Si 基板の光強度特性

4-7 で述べたように、本研究で作製した試料では、n 型 Si 基板と Al 電極の間でオーミック接合となっていない。そのため、これらがショットキー接合となりショットキー型太陽電池として機能している可能性を考慮して、光強度特性を測定した。

測定結果を以下に示す。なお、試料は n 型 Si 基板に Al 蒸着後、アニールを行ったものについて測定した。

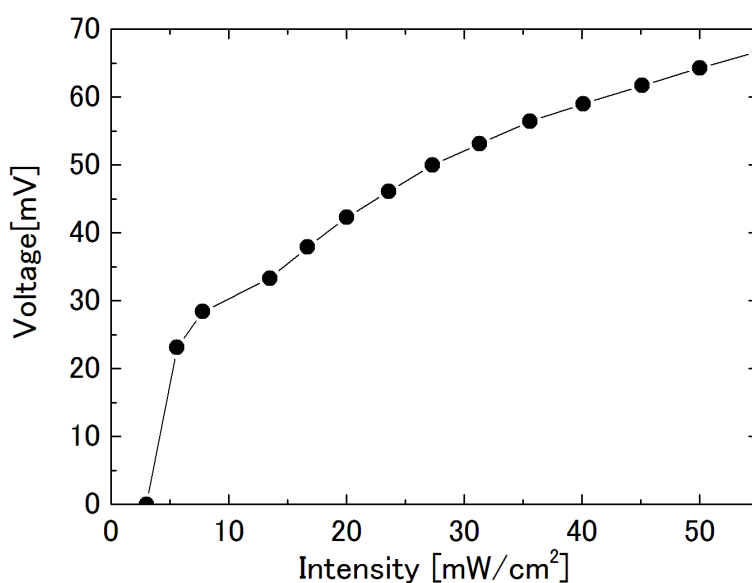


図 4-24 n-Si 基板-Al 電極の光強度特性

結果を見ると、太陽電池と類似した特性が得られた。このことから、n 型 Si 基板-Al 電極間の接触がショットキー接合となっていて、ショットキー型太陽電池として動作していると考えられる。なお、同様の実験を p 型 Si 基板に対して行ったところ、起電力が確認できなかった。つまり、p 型 Si 基板においては Al との接触面がオーミック接合となっていると考えられる。

4-9 まとめ

本章では、Si 基板裏面に Al 電極を蒸着し、表面に ZnO:Al 層及び SiO₂ 層をスパッタリングにより成膜して作製する ZnO/Si 系光電素子の特異な光起電力特性の解明について述べた。

まず、試料の作製条件として、蒸着や成膜後のアニールや、ZnO と共スパッタする Al の量、ZnO:Al 層や SiO₂ 層の膜厚、用いる Si 基板や裏面 Al 電極について条件を変化させ、特異な光起電力が発生するか、あるいは光起電力のピーク電力の変化などを測定した。その結果、p 型 Si 基板を用いた場合又は裏面電極を蒸着しなかった場合に特異な光起電力が得られず、太陽電池と同様の特性が得られていた。他の作製条件については、特異な光起電力が発生しつつもその大きさや光強度に対する特性が変化しただけであった。

以上のことから、n 型 Si 基板と Al 電極がショットキー接合となっている可能性を考え、過去の研究において行っていたオーミック接合測定を再度行った。

結果、n 型 Si 基板と Al ではショットキー接合となっている可能性が高いことが判った。一方で p 型 Si 基板ではオーミック接合となっていて、p 型 Si 基板を用いた場合には通常の太陽電池のような特性が得られていたことから、n 型 Si 基板と Al の接触面がショットキー型太陽電池として動作してしまっていることが、特異な光起電力を発生させる原因であると考えられる。ZnO-Si 間の起電力と Al-Si 間の起電力が逆向きであり、互いに起電力が発生していると考えられる。特異な出力にピーク現れたのは、逆向きの起電力が発生し始めたことにより出力が下がり始めた結果、足し合わせるとピークとして見えてしまったと考えられる。

今後は、n 型 Si 基板と Al の接触面の光吸収を見ることで、実際にそこで光電変換が起こっているかを確かめる必要があると考えられる。

第5章 結言

本研究では、Si 系材料を用いた光学素子の作製と評価に関する研究として、イオン注入法を用いて作製した発光する熔融石英基板や光導波路についての評価や、ZnO/Si 系光電素子の特異な光起電力特性の解明について述べてきた。

第1章は緒言として、研究背景及びイオン注入法について述べた。

第2章ではイオン注入法を用いて発光する石英基板を作製し、PL スペクトル測定によって発光特性を評価した。注入イオンには、Si イオン、Ge イオン、C イオンを用いた。

まず Si イオンのみを注入した試料について、注入エネルギー80keV で熔融石英基板に Si イオンを注入し、25 分間の空気中アニールを行った試料について発光特性評価を行った。結果、イオン注入量、アニール温度それぞれの違いによって異なる発光特性を得ることが出来た。作製条件によって同じ材料でも異なる発光をさせることが出来るという結果から、条件によって発光波長を制御することで、発光素子の開発につながる結果が得られたと言える。

続いて、Ge イオン注入試料について、注入エネルギー350keV で熔融石英基板に Ge イオンを注入し、窒素中アニール後に空気中でアニールをするという二段階アニールを行った試料を作製し、その発光特性の評価を行った。結果、二段階アニールの効果を確認することが出来た。また、イオン注入量が多い試料ほど発光が強くなるという結果が得られた。これはより多くのナノ結晶が発光に寄与したからであると考えられる。Ge は Si に比べて低温でのアニールでも強い発光が得られている他、二段階アニールの段階ごとのアニール条件によって発光特性が変わるという結果から、作製条件による発光特性の制御がより精密に行える可能性があると考えられる。

更に、Si イオンと C イオンを共に注入した試料についての評価も行った。この試料は、イオン注入条件を Si イオンは 150keV で注入量 $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{17}$ ions/cm²、C イオンは 75keV で注入量 $1.0 \times 10^{16} \sim 7.0 \times 10^{16}$ ions/cm² として、それぞれの比率による発光特性の違いについて測定を行った。その結果、Si イオンと C イオンの注入量の比によって発光のピーク波長が変化した。C イオンが多いほどピーク波長が短波長側にシフトしたことから、Si イオン注入による発光と C イオン注入による発光が個々に起こっていると考えられる。また、イオン注入量が多いほど発光強度が強くなる傾向が見られたことから、今後の指標としてイオン注入量 5.0×10^{16} ions/cm² 以上の注入を行うこととした。

第3章では、イオン注入と二次元フォトニック結晶を用いた光導波路について、主に評価法について述べた。プリズム結合法を用いての導波路評価について、先ずその環境を整え、評価法自体が妥当であるかを確認した。そして、プリズム結合法による評価が可能であると考えられる結果が得られた。

今後はプリズムカップラの導入を検討する他、試料を更に加工し、導波評価自体を容易にする工夫などを考え、フォトニック結晶導波路の評価を進めていく。

第4章では、ZnO/Si系光電素子について、その特異な光起電力特性についてその起源を調べた。アニール、ZnOと共スパッタするAlの量、用いるSi基板等の試料作製条件を変化させ、光起電力について測定した。その結果、p型Si基板を用いた場合とn型Si基板の裏側にAl電極を蒸着しない場合について特異な光起電力が現れず太陽電池に類似した出力が得られた。このことから、Si-Al間のショットキー接合を疑い、オーミック接合となっていることを確認するための測定を行った結果、n型Si基板においてショットキー接合が現れ、その基板に光を照射した際に太陽電池のような光起電力が現れたことから、Si-Al間でショットキー型太陽電池となってしまったことが特異な光起電力の原因と考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、非常に有意義かつ興味深い研究テーマを御提示していただき、かつ研究に必要な充実した研究環境をご提供していただいたこと、そして丁寧かつ的確にご指導くださった花泉修教授に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、専門知識や的確な助言を与えてくださり、研究に必要な知識や技術をご教授くださった他、イオン注入実験において大変多くの手助けをいただいた三浦健太准教授に深く感謝致します。

本論文を作成するにあたり、ご多忙の中審査して頂いた、伊藤和男准教授に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、常に身近な所から実験や研究生活の様々な手助けをしてくださった佐々木友之助教、技術専門職員野口克也氏に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、イオン注入装置を貸していただき、様々なご指導をいただいた日本原子力研究開発機構の関係各氏に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、FDTD 法による計算結果をご提供いただいた他、フォトニック結晶導波路の評価法について素晴らしい御提案をくださり、共に研究を行ってくださった本研究室の Amarachukwu Valentine UMENYI 氏に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、共に研究し意見を出し合い、研究の進歩に大きく貢献して下さった大学院博士前期課程1年稲田和紀氏、学部4年河嶋亮広氏に深く感謝いたします。

研究生活の中で、共に研究に励み、研究室での3年間を大変有意義なものとしてくださった花泉研究室の皆様にご深く感謝いたします。

最後に、有意義な学生生活を送るにあたり、精神的、経済的、その他様々な面で助けていただくとともに、私を支えてくださった両親をはじめ親族の方々に心より深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Kenta Miura, Takeshi Tanemura, Osamu Hanaizumi, Shunya Yamamoto, Katsuyoshi Takano, Masaki Sugimoto and Masahito Yoshikawa, "Fabrication of blue-light emission fused-silica substrates by using Si-ion implantation and high-temperature annealing" Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B263 pp.532-534
- [2] 吉野 勝美、武田 寛之 共著 “フォトニック結晶の基礎と応用” コロナ社 pp.1-5,29
- [3] “電子情報通信学会誌 Vol93” 社団法人電子情報通信学会 pp.193,217-221
- [4] ”太陽電池ハンドブック” 電気学会 pp.2,57
- [5] P.D タウンゼント、P.J チャンドラー、L.チョウ 著 雨倉 宏 訳 “イオン注入の光学的効果” 吉岡書店 pp.8
- [6] 花泉 修、小野 和孝、小川 雄一 “アニールをしない Si:SiO₂ スパッタ膜からの青色発光” Vol.J85-C No.11 pp.1036-1037
- [7] 本美 勝史 “Si 系材料を用いた発光及び光の制御に関する研究” 平成 20 年度群馬大学大学院修士学位論文 pp.6-23,29,46,52-54
- [8] Nobuyoshi Koshida, Nobuo Matsumoto, "Fabrication and quantum properties of nanostructured silicon " Materials Science and Engineering R40 (2003) pp.188-189
- [9] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046
- [10] L.Pavesal, L.Dal Negro, C.Mazzoleni, G.Franzo, and F.Prlolo, "Optical gain in silicon nanocrystals," Nature, vol,408, pp.408-440
- [11] 国府田 隆夫 終 元宏 著 "光物性測定技術" 東大出版会 pp81-83
- [12] Ryoichi Tohmon, Yasushi Shimogaichi, Hiroyasu Mizuno, and Yoshimichi ohki "2.7-Ev Luminescence in As-Manufactured High-Purity Silica Glass" PHYSICAL REVIEW LETTERS Vol.62 No12
- [13] 辻 博司 "ゲルマニウム負イオン注入による酸化シリコン薄膜からの低電圧青色発光"
- [14] 品川 晃祥 "イオン注入法を用いたフォトニック結晶導波路及び発光素子に関する研究" pp.50
- [15] Y.H. Yu, S.P. WONG and I.H. WILSON "Visible Photoluminescence in Carbon-Implanted Thermal SiO₂ Films" phys. Stat. sol. (a)168, 531 (1998)
- [16] 三木 哲也、須藤 昭一 編 “光通信技術ハンドブック” オプトロニクス社
- [17] 西原 浩、春名 正光、栖原 敏明 “光集積回路(改訂増補版)” オーム社
- [18] 國分 泰雄 著 “光波光学” 共立出版株式会社 pp.45-68,143-144

- [19] エドモンド・オプティクス・ジャパン株式会社 2008 年度版 光学部品・製品
総合カタログ
- [20] METRICON MODELS 2010 PRISM COUPLER 付録冊子
- [21] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo and F. Priolo “Optical gain in
silicon nanocrystals”
- [22] 平沢 尚紀 “ZnO/Si 系材料を用いた光機能性デバイスの作製に関する研究”
平成 21 年度 群馬大学大学院修士学位論文 pp8-9,14-15
- [23] 高橋 清、浜川 圭弘、後川 昭雄/編 “太陽光発電” 森北出版 pp.3-4、pp.51、
pp.156
- [24] ”太陽電池ハンドブック” 電気学会 pp.2,57
- [25] 酒井 善雄、高橋 清、森泉 豊栄/訳 “半導体ヘテロ接合” 森北出版 pp160-161、
pp294
- [26] 麻蒔 立男 著 “薄膜作製の基礎 第 3 版” 日刊工業新聞社 pp227-228