

直線偏光照射下で作製したポラスシリコンの光学異方性

Optical anisotropy in porous silicon layers made by polarized-light-assisted etching

小山 英樹

Hideki Koyama

兵庫教育大学 生活・健康系教育講座 〒673-1494 兵庫県加東郡社町下久米 942-1
Department of Practical Life Studies, Hyogo University of Teacher Education, Yashiro, Hyogo 673-1494

E-mail: koyama@life.hyogo-u.ac.jp

It is reported that light-emitting porous silicon (PSi) layers subjected to photoelectrochemical or photochemical etching with polarized light exhibit significant optical anisotropy in terms of luminescence polarization as well as refractive index. The anisotropy in luminescence polarization is found to be determined by the competition between electrochemical and photochemical dissolution reactions. PSi samples prepared under the prevalence of the former reaction generally show larger anisotropy and smoother surface, and therefore are favorable for device applications.

1. はじめに

ポラスシリコン (PSi) のナノ構造は完全にランダムではなく、巨視的な異方性を持っている。その異方性の方向を決定する要因の一つは陽極化成電流の流れる方向である。そのため、通常の試料では、PSi 層の厚さ方向の屈折率は表面に平行な方向の屈折率よりも高くなっている[1]。同様な異方性が発光特性においても観測されている[2]。Givant ら[3]は、陽極化成電流を基板表面に平行な方向に流し、面内異方性を有する PSi 層を作製した。

PSi の異方性の方向を決めるもう一つの要因は、結晶方位である。これは PSi 中の微細孔が<100>方向に進む傾向があるためである[4]。そのため、たとえば面方位が(110)の Si ウエハーを陽極化成すると、表面に平行で互いに直行する[001]方向と[1 $\bar{1}$ 0]方向とでは、前者の方が屈折率が高くなる[5,6]。このような面内異方性を有する PSi 試料は、波長板や偏光ミラー/フィルターなどの機能性光学素子への応用が期待される[7]。また、この異方性を位相整合に応用した第二高調波発生の試みもなされている[8]。

ところが、以上の二つとは全く異なるメカニズムによる異方性の形成が Polisski ら[9]により報告された。彼らは(100)面の Si ウエハーを陽極化成中、試料に直線偏光を照射することを試みた。その結果、作製された PSi 層のフォトルミネッセンス (PL) は、励起光の電場 E_{exc} が化成中の照射光の電場 E_{etch} と垂直なときに直線偏光度が高く、平行なときに直線偏光度が低くなるという異方性を示した。PSi の PL が励起光と同方向に直線偏光性を有する現象は偏光メモリー効果として知られており[10-13]、微視的な構造異方性が関係しているものと考えられている。そこで Polisski らは、 E_{etch} と同方向を向いた細長い Si 微結晶が選択的に光化学的溶解反応を起こして等方的になり、その結果 E_{etch} とは垂直な方向に発光異方性が現れるものと解釈した。一般に陽極化成中あるいは陽極化成後に光照射処理し、高い発光効率を有する PSi 試料は、直線偏光度の低い PL を示すことが知られているが[9,12]、この傾向も Polisski らのモデルで説明可能である。しかし、このモデルの正当性を保証する十分な

実験データはまだ報告されていない。また、デバイスへの応用上重要な屈折率異方性の有無も確認されていない。

この直線偏光照射による異方性形成は、照射光の偏光方向を変えるだけで異方性の方向を変えることができる点が大きな特徴である。そのため、電流の方向や基板の結晶方位により異方性の方向が決定される初めの2つの方法よりも自由度が高く、応用上有利と考えられる。本研究は、この直線偏光照射法による異方性の形成について、そのメカニズムの解明 (Polisski らのモデルの検証) と酸化による安定化、および屈折率異方性の定量的評価を行うことを目的としている。

2. 実験方法

(1) 試料の作製

Si 基板は n 型 (100) 0.05 ~ 0.5 Ωcm と p 型 (100) 0.01 ~ 0.02 Ωcm の 2 種類を使用した。これらの基板を 55%HF: C₂H₅OH = 1:2 ~ 1:3 の溶液中、2.3 ~ 30 mA/cm² で 10 ~ 30 分間陽極化成を行った。異方性形成のため、n 型の試料に対しては陽極化成中、p 型の試料に対しては陽極化成中もしくは陽極化成後に直線偏光照射を行った。いずれも光源はライトガイド付ハロゲンランプ (150W) で、偏光板を用いることにより直線偏光を得た。なお、試料の深さ方向の均一性確保と発光効率向上[14]のため、遮断波長 660 nm のシャープカットフィルターを通して光照射を行った。試料表面での照射光強度は約 2 mW/cm² である。

一般に、PSi を空気中で光励起すると、その PL は不安定で著しく劣化することが知られている[15]。異方性評価に必要な安定性を得るため、本研究で用いた試料に対してはすべて電気化学的な酸化を施している[16]。陽極酸化処理は 0.1M H₂SO₄ 水溶液中、2.3 ~ 10 mA/cm² で 4 ~ 60 分間行った。

(2) 発光特性の評価

PL のスペクトルおよび異方性の測定には、直線偏

光で波長 488 nm の Ar⁺レーザーを励起光源として用いた。これを入射角約 14° で試料に照射し、試料表面に垂直な方向の発光スペクトルを測定した。励起光の偏光方向 (E_{exc}) が入射面に垂直なので、PL の直線偏光度に対する入射角の影響は無視できる。異方性の評価の際には、偏光板 (アナライザ) を使用し、 E_{exc} に平行な偏光成分の強度 I_{\parallel} と垂直な偏光成分の強度 I_{\perp} を測定した。直線偏光度は

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (1)$$

で与えられる[17]。試料をその表面に垂直な軸の回りに 360° 回転して直線偏光度を測定し、異方性を評価した。また、屈折率異方性は、 E_{exc} と E_{etch} が平行および垂直のときの I_{\parallel} と I_{\perp} のスペクトルを測定し、その干渉波形の周期を比較することにより評価した。

3. 結果と検討

(1) 陽極化中に偏光照射した試料の PL 異方性

代表的な試料の PL スペクトルを Fig. 1 に、PL の異方性を Fig. 2 に示す[18,19]。異方性のデータは、各発光エネルギーでの直線偏光度を E_{exc} の方向の関数としてプロットしたものである。Fig. 2 からわかるように、基板が n 型であるか p 型であるかにかかわらず、 E_{exc} が E_{etch} に平行なときに最も高い直線偏光度が得られている。これらの 2 つの試料は E_{etch} が [011] 方向に平行になるように偏光照射を行っているが、 E_{etch} がこれとは別の方向であっても E_{exc} が E_{etch} に平行なときに直線偏光度が最大になることを確認した[19]。

なお 図で 90° と 180° の方向に現れている小さなピークは酸化に起因するものである。実際、陽極酸化をさらに進めるとこれらのピークが増大し、その結果異方性が低下した[18]。これらのピークは、熱酸化し

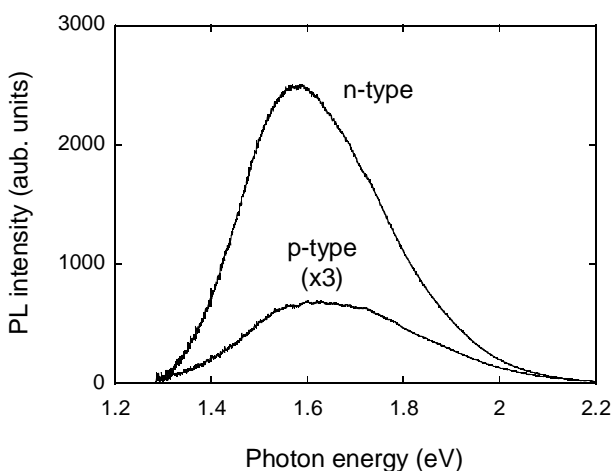


Fig. 1. Unpolarized PL spectra of PSi samples formed on n-type and p-type substrates by anodization under polarized illumination. The anodization was performed at 30 mA/cm² (n-type) and 20 mA/cm² (p-type) for 30 min. The PSi samples were then slightly oxidized electrochemically to improve stability against laser irradiation.

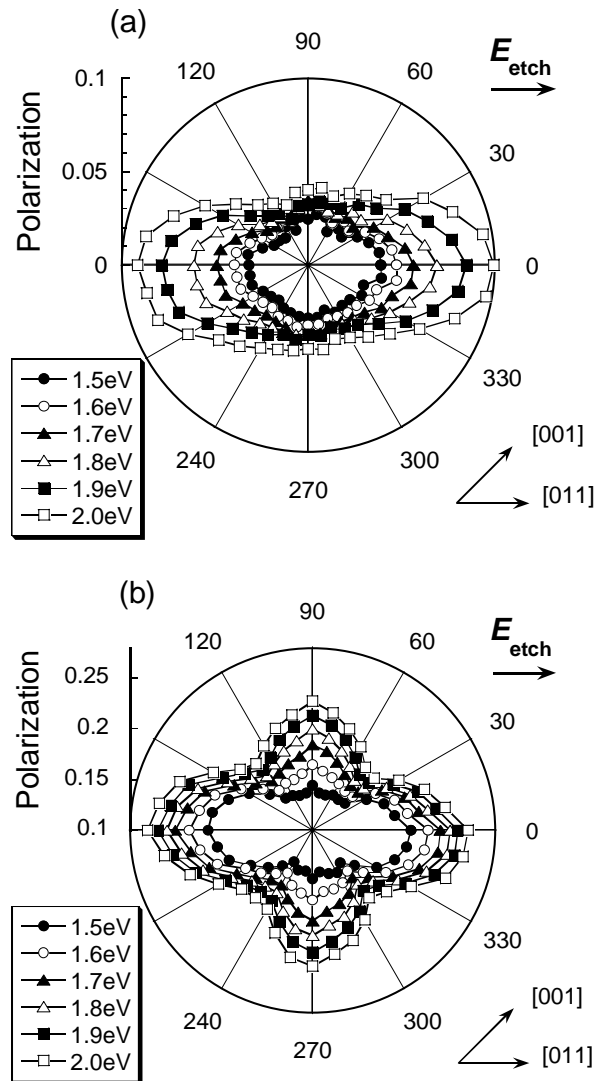


Fig. 2. Anisotropic optical response in the n-type (a) and p-type (b) PSi samples of Fig. 1 [18,19]. Degrees of linear polarization in PL at several emission energies are plotted as a function of the angle between the electric field of the excitation light (E_{exc}) and the [011] direction of the substrate. The electric field of the etching light (E_{etch}) is parallel to the [011] direction..

た PSi に見られる <110> 方向のピーク[20]と同一の起源によるものと考えられる。

ここで Fig. 2 の異方性の向きに注目すべきである。これらの試料に見られる異方性の向きは、Polisski らの結果[9]とは 90° 異なっている。つまり、彼らのモデルではこの異方性は説明できないことになる。この違いを生じた原因として、照射光強度の違いが考えられる。照射強度 2 mW/cm² に対する光電流密度は、最大でも 1 mA/cm² 程度である。これは、Fig. 2 の試料作製時の陽極化成電流密度 (20 ~ 30 mA/cm²) よりもはるかに小さい。したがって、Fig. 2 の試料は、光化学反応よりも電気化学反応が優先されるような状態でエッチングされたものと考えられる。一方、Polisski らは同程度の陽極化成電流密度に対し、2 ~ 500 mW/cm² という非常に強度の高い照射光を用いている。そのため、光化学反応の影響が現れている可能性

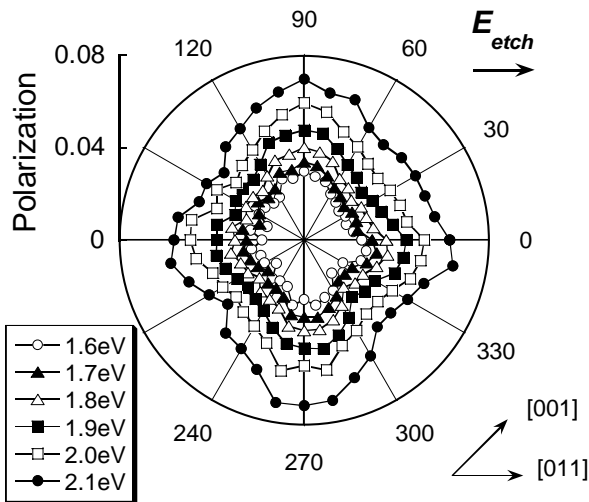


Fig. 3. Degree of polarization in the PL of an n-type sample prepared with a low anodization current density of 2.3 mA/cm².

が高い。実際、本研究において、同一の照射光強度(約 2 mW/cm²)で陽極化成電流密度を 2.3 mA/cm²に下げたところ、Fig. 3 に示すように異方性は見られなくなった。

(2) 陽極化成後に偏光照射した試料の PL 異方性

光化学反応の影響のみを調べるため、暗所での陽極化成後に直線偏光照射を行った試料の発光特性を測定した[19]。基板には p 型 Si を使用し、光照射条件以外の試料作製条件はすべて Fig. 2 (b) のものと同一である。Fig. 4 は、PL の直線偏光度の異方性 ($E_{exc} \parallel E_{etch}$ のときの直線偏光度 P_{\parallel} と $E_{exc} \perp E_{etch}$ のときの直線偏光度 P_{\perp} との比)、直線偏光度の平均値 $(P_{\parallel} + P_{\perp})/2$ 、および PL 強度を照射時間に対してプロットしたものである。まず第 1 に気がつくことは、Fig. 2 の試料と同じ時間 (30 分) の光照射では、異方性は現れていない。このことから、Fig. 2 に見られる異方性には光化学反応の影響は小さいことがわかる。

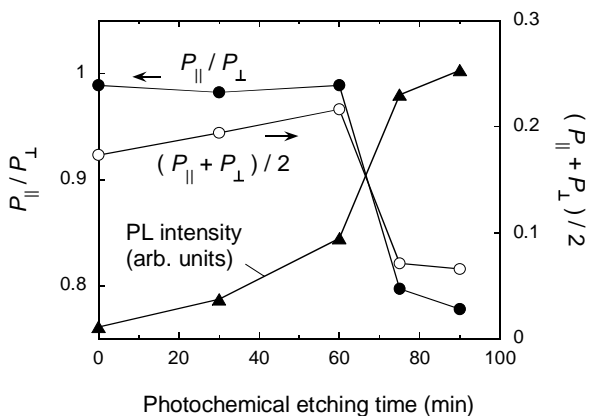


Fig. 4. Degree of luminescence anisotropy [$P_{\parallel} / P_{\perp}$], average degree of linear polarization [$(P_{\parallel} + P_{\perp}) / 2$], and PL intensity in p-type samples photochemically etched with polarized light after anodization in the dark.

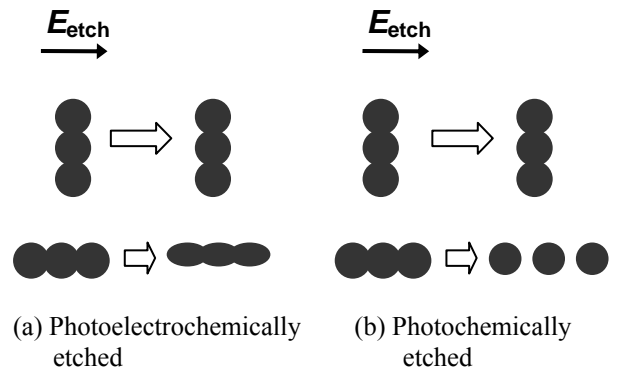


Fig. 5. Possible model which can explain the optical anisotropy due to polarized illumination in photoelectrochemically etched (a) and photochemically etched (b) PSi samples [19].

光照射時間が 60 分を超えると異方性が現れる。しかし、 $P_{\parallel} / P_{\perp} < 1$ 、つまり Fig. 2 の結果とは全く逆で、Poliscki らの結果[9]と同様な異方性が得られている。したがって、Poliscki らが報告した異方性は光化学反応が支配的な状況の下で形成されるものであると考えられる。なお、Fig. 4 からわかるように、異方性の発現と同時に直線偏光度の平均値は低下し、PL 強度は急激に増大する。また、試料表面が粗くなることも目視で確認された。

(3) 直線偏光照射処理による異方性形成のモデル

以上の実験結果は Fig. 5 に示すようなモデルで説明できる[19]。PSi 中の Si ナノ結晶は互いに結合し、複雑なネットワークを形成している。このうち、1 次元的に連結した部分が直線偏光 PL の起源と考えられる[21]。そこで Fig. 5 では、このような擬 1 次元構造のうち E_{etch} に平行なものと垂直なもののみを模式的に示している。Fig. 5 (a) は電気化学反応が優先的な場合を示し、Fig. 5 (b) は光化学反応が支配的な場合を示している。どちらも、擬 1 次元構造による光吸収の異方性のため E_{etch} に平行な構造が優先的にエッチングされる。しかし、Fig. 5 (a) に示すように電気化学反応が支配的な場合には、エッチング反応に必要な電流が制限されれば反応が抑制されるので、これらの構造は擬 1 次元的な形状を保ったまま試料中に残る。発光特性はこれらの優先的にエッチングされた構造に支配されるので、その直線偏光度は E_{exc} が E_{etch} に平行なとき、最も高くなる。一方、Fig. 5 (b) に示すように光化学反応が支配的な場合には E_{etch} に平行な擬 1 次元構造の多くは破碎され、独立した 0 次元状 Si ナノ結晶に変わる。その結果試料表面は荒れ、また発光特性はこれらの擬 0 次元構造に支配されるため、平均的な直線偏光度は低下し、PL 強度は増加する。発光の異方性は光化学反応の影響が少ない E_{etch} に垂直な構造により決定されるため、直線偏光度は E_{exc} が E_{etch} に垂直なときに最も高くなる。

(4) 屈折率における異方性

陽極化成中に直線偏光照射を行った、比較的薄い

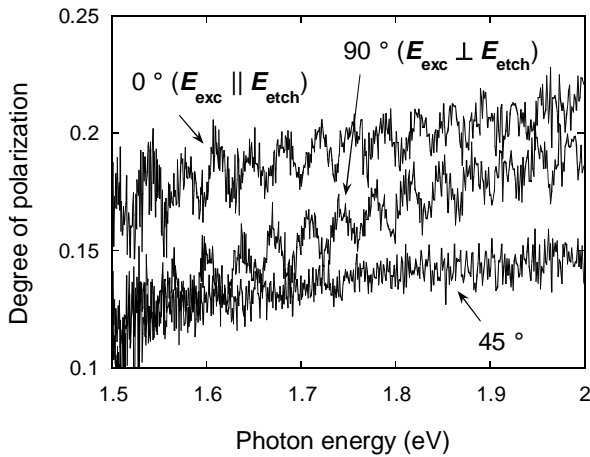


Fig. 6. Degree of linear polarization as a function of emission photon energy for three different polarization directions of the excitation light [22]. The PSi sample was formed by the anodization of a p-type Si wafer at 10 mA/cm² for 30 min. The anodization was performed under illumination with polarized light.

PSi 層において、屈折率の異方性を示す実験結果が得られた[22]。Fig. 6 は E_{exc} と E_{etch} との間の角度が 0° 、 45° 、および 90° のときの直線偏光度を発光エネルギーに対してプロットしたものである。このうち、 0° と 90° のときのデータに、PL スペクトルに見られるものと同じ周期の干渉波形が現れている。さらに、 0° と 90° のデータでは、波形の位相がほぼ 180° ずれている。このような現象は、陽極化成後に同一時間光照射し、発光異方性の見られない試料には現れていない。

この干渉波形は、式(1)における I_{\parallel} と I_{\perp} の（発光エネルギーの関数としての）干渉波形に由来するものである。 E_{exc} と E_{etch} との間の角度が 0° と 90° のときは、 I_{\parallel} と I_{\perp} の一方が常光線、他方が異常光線となり、屈折率の違いにより互いに位相がずれ、式(1)で計算される直線偏光度には干渉波形が残る。 0° と 90° の場合では常光線と異常光線が入れ替わるので、干渉波形の山と谷が逆転する。 45° の場合には両者の位相のずれは無いので、直線偏光度には大きな干渉波形は残らない。

E_{exc} が E_{etch} に対して平行および垂直のときの I_{\parallel} と I_{\perp} の干渉波形の周期から、相対的な屈折率差

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{(n_{\parallel} + n_{\perp})/2}$$

を求めた。ここで、 n_{\parallel} と n_{\perp} はそれぞれ E_{etch} に平行および垂直な方向の偏光に対する屈折率である。異なる条件で作製した4つの試料について測定したところ、 $\Delta n/n$ はすべて負で（つまり $n_{\parallel} < n_{\perp}$ ）、その大きさは1%以下であった。屈折率はPLとは異なり、主としてサイズの大きいSiナノ構造の影響を受ける。したがって、Fig. 5においては、エッチングの影響をあまり受けていない、 E_{etch} に垂直な方向を向いた擬1次元Siナノ構造が屈折率異方性を決定するため、 n_{\parallel} が n_{\perp} よりも小さくなるものと考えられる。

4. おわりに

比較的強度の低い直線偏光を陽極化成中に照射し、顕著な光学異方性を有するPSi層を作製した。また、異方性を残したまま陽極酸化により安定化することにも成功した。これらの試料のPLの直線偏光度は E_{exc} が E_{etch} に平行なときに最大になり、Polisskiらの先行研究の結果[9]とは全く異なる。両者の違いは、陽極化成電流密度と照射光強度との関係により、電気化学反応が支配的であるか、光化学反応が支配的であるかによると考えられる。電流密度を低く、あるいは光強度を高くすると後者が支配的になり、Polisskiらの試料と同様の異方性を示すものが得られる。しかし、表面の平坦性・異方性の大きさの点から、電気化学反応が支配的な条件下で作製したPSi試料の方がデバイスへの応用に適しているものと思われる。屈折率に関しても、 $\Delta n/n$ が1%以下の異方性が確認された。

謝辞

本研究は財団法人マツダ財団の助成を受けて行われた。

References

1. F. Ferrieu, A. Halimaoui, and D. Bensahel, *Solid State Commun.* **84**, 293 (1992).
2. D. Kovalev *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1585 (1995).
3. A. Givant, J. Shappir, and A. Sa'ar, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3150 (1998).
4. S.-F. Chuang, S.D. Collins, and R.L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 675 (1989).
5. O.G. Sarbey *et al.*, *Phys. Solid State* **42**, 1240 (2000).
6. D. Kovalev *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 916 (2001).
7. J. Diener *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3887 (2001); *J. Appl. Phys.* **91**, 6704 (2002).
8. L.A. Golovan *et al.*, *Appl. Phys. B* **73**, 31 (2001).
9. G. Polisski, A.V. Andrianov, D. Kovalev, and F. Koch, *Thin Solid Films* **276**, 235 (1996); G. Polisski, B. Averboukh, D. Kovalev, and F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1116 (1997).
10. A.N. Starukhin, A.A. Lebedev, B.S. Razbirin, and I.M. Kapitonova, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **18**, 535 (1992).
11. A.V. Andrianov, D.I. Kovalev, N.N. Zinov'ev, and I.D. Yaroshetskiĭ, *JETP Lett.* **58**, 427 (1993).
12. H. Koyama and N. Koshida, *Phys. Rev. B* **52**, 2649 (1995).
13. S.V. Gaponenko *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3019 (1995).
14. H. Koyama, T. Nakagawa, T. Ozaki, and N. Koshida, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1656 (1994).
15. M.A. Tischler *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 639 (1992).
16. A. Bsiesy *et al.*, *Surf. Sci.* **254**, 195 (1991).
17. A.J. Pesce, C.-G. Rosen, and T.L. Pasby, "Fluorescence Spectroscopy," M. Dekker, New York (1971).
18. H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 965 (2002).
19. H. Koyama, submitted.
20. H. Koyama and P.M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2316 (2000).
21. G. Allan, C. Delerue, and Y.M. Niquet, *Phys. Rev. B* **63**, 205301 (2001).
22. 小山英樹, 第63回応用物理学会学術講演会講演予稿集 p.1260 (2002).