

多孔質シリコンの可視発光特性

三好正毅*, K.-S. Lee,** 青柳克信

Visible Luminescence Properties of Porous Si

Tadaki MIYOSHI, Kyu-Seok LEE, and Yoshinobu AOYAGI

Time-integrated and time-resolved luminescence spectra of porous Si have been measured. The time-resolved luminescence spectra show a red shift as the delay time increases. The decay curve is non-exponential and its rate depends upon the excitation intensity. These properties are similar to those observed in amorphous Si:H. Thus it is concluded that the luminescence is associated with states which are analogous to the band-tail states in amorphous Si:H. These states are probably conduction and valence sublevels in Si microstructures.

1. はじめに

半導体の微細構造を作製すると、量子閉じ込め効果によって電子エネルギーが上昇することが知られており、GaAsの量子井戸やガラス中のCdS等の半導体微粒子において、発光ピークの高エネルギー側へのシフトが観測されている。最近、Siを陽極酸化することによって作製した多孔質Siが可視領域の発光を示すことが報告され¹⁾、多孔質Siの種々の光学的性質が調べられている²⁾。多孔質Siの発光機構として量子閉じ込め効果が提唱されているが、Si表面の付着物が発光に関与している可能性も否定できない³⁾。そこで、発光機構に関する知見を得るために、発光の過渡特性を測定した。

2. 実験方法

Si ($p=1.7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 抵抗率 $9.8 \Omega \text{cm}$) の陽極酸化は、フッ化水素酸 47% 溶液: エタノール: 純水 = 2: 1: 1 の溶液中において、白金を陰極として電流密度 10mA/cm^2 で 5 分間行い、その後、同溶液中でエッチングを行った。エタノールを混入することによって、陽極酸化中の Si 表面へのアワの付着が抑えられ、試料の均質性がよくなる。発光測定は 2 種類の装置を用いて行った。連続光源としてヘリウム・カドミウムレーザー (金門電機 CD 3085 R, 波長 325nm , 出力 8mW) を用い、発光測定装置としてユニソクの USP-500 を用いた。レーザ

ービームは試料面に対して約 50 度の角度で入射させ、試料からの発光は試料面に垂直な方向から観測した。発光は、光ファイバーによって分光器に導き、分光後、光電子増倍管で電気信号に変え、フォトンカウンタ、コンピュータ、プロッタによってスペクトルを測定した。パルス光源として窒素レーザー (Laser Photonics LN 120, 波長 337.1nm , パルス幅 0.3ns) を用いた場合は、発光測定装置として、ゲート (最小時間幅 5ns) 付のマルチチャンネル検出器 (Princeton Instruments D/SIDA-700) を用いた。Fig. 1 はヘリウム・カドミウムレーザーを、他の図は窒素レーザーを用いて測定した。

3. 実験結果と考察

光学顕微鏡観察によると、陽極酸化後の Si は表面がスポンジ状になっている。Fig. 1 に、エッチング前(a)と 30 分間エッチングした後(b)の試料の発光スペクトルを示す。これらの試料は、同一条件で測定した。エッチングによって、ピーク波長が短波長側にシフトしている。また、発光強度も増大し、エッチング前の約 4 倍の強度になっている。エッチング時間が 5 秒~30 分の範囲では、発光強度はエッチング時間にあまり依存せず、30 分を超えると発光強度が低下する。したがって、陽極酸化中に試料表面に付着した非発光物質 (または低発光物質) がエッチングによって除去される効果が、主として強度の増大に寄与し、エッチングによる構造の微細化の効果は小さいと考えられる。エッチングを長時間行くと、発光に関与する構造が部分的に消失するため、発光強度が減少すると考えられる。ピーク波長は、エッチング時間に

* 短波長レーザープロセッシング流動研究員 (山口大・工)

** 国際フロンティア・ナノ電子材料研究チーム

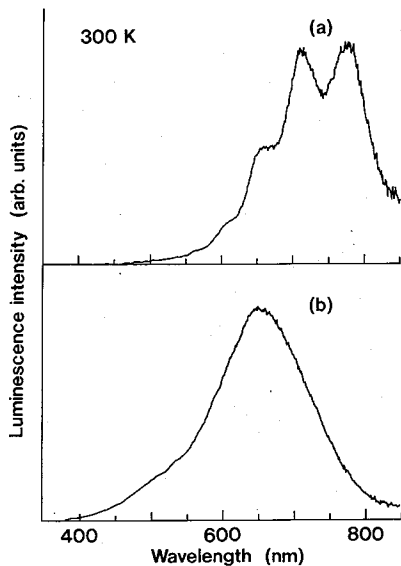


Fig. 1 Time-integrated luminescence spectra of porous Si: (a) before etching, (b) after 30 min etching. Peak intensity of curve (b) is four times larger than that of curve (a).

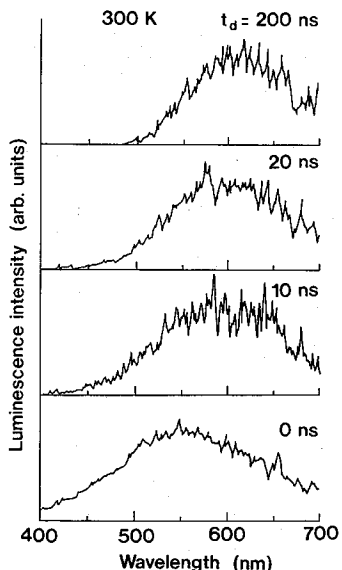


Fig. 2 Time-resolved luminescence spectra of porous Si after 30 min etching. Peak intensities are normalized.

依存して短波長側にシフトする。このシフトについては後ほど考察する。

エッチング前のスペクトルにおいては、多数のピークが観測される。これらのピークは、寸法が量子化された微粒子におけるエネルギー準位に対応していると Suemune ほか⁴⁾は主張している。しかし、これらのピークは、平行平板の薄膜試料においてよく観測される干渉効果によるものであり、量子化された準位に対応するものではないと考えられる。なぜなら、試料面に対する発光の観測方向（角度）を変えると、ピーク位置が変化するからである。また、エッチング後の試料では、多数のピークが観測されなくなるが、これは、エッチングによって表面が荒れ、干渉効果がなくなるためである。

Fig. 2 に 30 分間エッチングした試料の発光の時間分解スペクトルを示す。測定器のゲート幅は 20 ns である。時間の経過と共にピーク波長が長波長側にシフトしている。Figs. 3 と 4 に発光の過渡特性を示す。Fig. 4 は、測

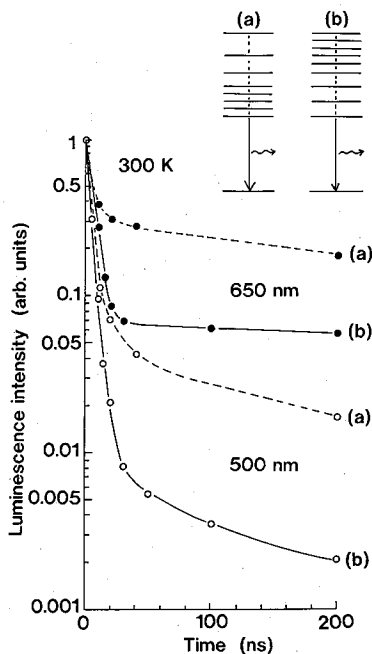


Fig. 3 Luminescence intensities at 500 nm and 650 nm of porous Si (a) before and (b) after 30 min etching as a function of time. Circles represent the experimental data and curves were drawn through data points as guides to the eye. Intensities at $t = 0$ ns are normalized. The inset shows the scheme of luminescence: (a) before etching, (b) after etching.

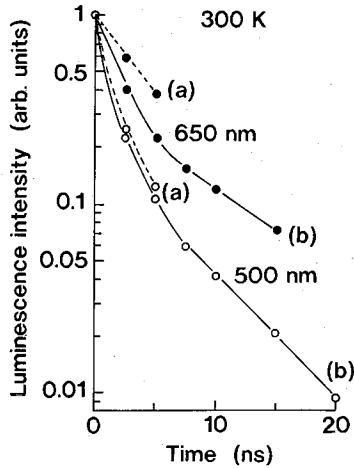


Fig. 4 Same as Fig.4 for initial decay.

定器のゲート幅を 5 ns にして測定を行ったものである。曲線(a) (破線) がエッチング前の試料のデータ、曲線(b) (実線) は 30 分間エッチングした試料のデータである。発光強度は、初期には急激に (時定数 5 ns 以下) 減衰するがその後はゆるやかに (時定数 200 ns 以上) 減衰する。初期減衰の時定数は、Gardelis ほか⁵⁾の結果とほぼ同様である。初期減衰は発光の短波長側で速くなり、エッチングによっても速くなる。図には示していないが、励起強度を上げたときも速くなる。

Si のバンドギャップは 1.1 eV であるので、通常は可視域の発光を示さない。そこで、多孔質 Si の発光機構として、構造の微細化による量子閉じ込め効果が考えられている¹⁾。Si 微粒子の大きさを小さくすると、伝導副準位と価電子副準位のエネルギー間隔が増大し、SiO₂ 中の直径 1.5 nm の Si 微粒子の場合で 2.78 eV、直径 2.0 nm の粒子では 1.64 eV になる⁹⁾。したがって、多孔質 Si の発光は、量子閉じ込め効果によって説明できる。多孔質 Si の発光領域において、大きさが数 nm の粒状構造が、走査電子顕微鏡によって観測されている⁷⁾。エッチングを行うと、この粒状構造の大きさが小さくなり、副準位間のエネルギー間隔が増大し、発光ピークが短波長側にシフトすると考えられる。

発光の過渡特性は、非晶質 Si : H の特性に似ている⁹⁾。Tsang と Street⁸⁾は、非晶質 Si : H において、時間分解スペクトルのピークの長波長シフト、非指数関数的減衰特性、強励起時における減衰時間の短縮を観測した。彼等は、これらの結果を、伝導バンドの裾準位を経由した電子と正孔の再結合によって説明した。電子の緩和は、

裾準位間のトンネリングによるため、バルク Si に比べて緩和時間が長くなり (バルクの場合は 10⁻¹²s 程度)、時間分解ピークシフトが観測される。強励起時には、一つの電子-正孔対内の電子-正孔間の間隔よりも、他の電子-正孔対との間の平均間隔のほうが短くなるため、2 分子再結合過程が支配的になり、減衰が速くなる。非晶質 Si : H におけるバンドの裾準位に対応するものが多孔質 Si における伝導及び価電子副準位と考えられる。Si の微細構造には、種々の大きさのものがあるので、それに対応して、種々のエネルギーの副準位が分布している。

Fig. 3 中に発光過程の模式図を示す。エッチング後の試料(b)においては、構造の微細化によって、エネルギーの高い可視領域に対応する副準位が多くなり、副準位間のトンネリングが起り易くなるため、初期減衰が速くなると考えられる。一方、エッチング前の試料(a)においては、可視領域に対応する副準位が少ないため、トンネリングが起りにくく、初期減衰が遅くなる。他の副準位から空間的に離れた副準位にある電子は、他の副準位にトンネルせずに再結合するため、減衰が遅くなり、これが初期減衰の後のゆるやかな減衰をもたらす。Si 表面の付着物が発光している場合は、発光のピーク位置や減衰時間は、エッチングによって、ほとんど変化しないと考えられる。

試料を窒素または水素中で加熱 (400°C, 5 分間) すると、発光強度が数十%低下する。この結果は、Si 表面への吸着物が発光に影響を及ぼすことを示している。この結果は、Si 表面を終端していた水素の一部が加熱によって離脱し、表面に Si ダングリングボンドが生じて無放射再結合の寄与が増大することに起因すると考えられる。Tsai ほか⁹⁾は、真空中で熱処理した多孔質 Si の赤外吸収と発光を測定し、300~400°C, 5 分間の熱処理によって、Si-H₂ の振動に起因する赤外吸収ピークの減少と発光強度の減少を観測している。また、Si ダングリングボンドの生成による発光強度の低下は、非晶質 Si : H において観測されている¹⁰⁾。

4. おわりに

多孔質 Si の時間積分及び時間分解発光スペクトルを測定した。発光は、Si の微細な粒状構造から生じていると考えられ、構造の微細化による量子閉じ込め効果によって説明できる。

参考文献

- 1) Canham, L. T.: *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- 2) 越田信義: 固体物理, **27**, 152 (1992).

- 3) Xu, Z. Y., Gal, M., and Gross, M.: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1375 (1992).
- 4) Suemune, I., Noguchi, N., and Yamanishi, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L494 (1992).
- 5) Gardelis, S., Rimmer, J. S., Dawson, P., Hamilton, B., Kubiak, R. A., Whall, T. E., and Parker, E. H. C.: *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2118 (1991).
- 6) DiMaria, D. J., Kirtley, J. R., Pakulis, E. J., Dong, D. W., Kuan, T. S., Pesavento, F. L., Theis, T. N., Cutro, J. A., and Brorson, S. D.: *J. Appl. Phys.*, **56**, 401 (1984).
- 7) Nakagawa, K., Nishida, A., Shimada, T., Yamaguchi, H., and Eguchi, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L515 (1992).
- 8) Tsang, C. and Street, R. A.: *Phys. Rev.*, **B19**, 3027 (1979).
- 9) Tsai, C., Li, K. H., Sarathy, J., Shih, S., Campbell, J. C., Hance, B. K., and White, J. M.: *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2814 (1991).
- 10) Hirabayashi, I., Morigaki, K., and Nitta, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L357 (1980).