

ナノ結晶シリコンの電氣的・光学的性質

分光解析グループ

松本 貴裕

概要

電気化学的にシリコン基板をエッチングする方法で作製したナノ結晶シリコンのサイズ分布を、X線小角散乱法によって求めた。これらのナノ結晶サイズ分布は、従来行われていた透過電子顕微鏡観察ならびに光学的Raman評価によって求められていたサイズ（3 nm）よりも非常に小さく、1.5から2nmのナノ結晶集合体であることが示された。また、吸収スペクトルの測定において、透過光および反射光を正確に評価することによって、吸収端近傍に光学的フォノンの吸収・放出過程が関与したスペクトルピークが出現することを見いだした。このスペクトルピークは、シリコンナノ結晶が量子サイズ効果を有した間接遷移型半導体である直接的証拠を与えるものであると同時に、今まで曖昧に決定されていたシリコンナノ結晶のバンドギャップエネルギーを正確に決定する手法を与える。粒径ならびにバンドギャップエネルギーが定められたナノ結晶シリコンに対して発光スペクトルを測定すると、1.6nmの粒径で発光の緩和過程が急激に変化することを示すことが出来る。これは、発光過程が、量子サイズ効果を帰因としたものから表面励起緩和状態を起源としたものに転移することで説明することが出来る。

1 はじめに

現在のエレクトロニクス技術を支えているシリコン半導体は間接遷移型であり発光効率が非常に低いため、OEICおよび表示材料等に使用されている発光デバイスにはGaAs、GaN等、発光効率の高い直接遷移型の化合物半導体が用いられている。しかし、これらの化合物半導体は、(1)材料の安定性、(2)酸化膜の質、(3)資源の豊富さ、(4)集積回路作製技術、という点においてシリコン半導体と比較して劣るため、室温で強く光るシリコン半導体の出現が待望されていた。このような背景のもと、近年、シリコン半導体を微結晶化することによって生じる量子サイズ効果を利用して強い発光を実現しようという試みが活発になってきている。特にポーラスシリコンは、(1)シリコン基板を電気化学的にエッチングするという簡単な方法で図1に示すようなシリコンのナノメートル構造を作製することができる、(2)発光効率がGaAs半導体に匹敵する[1]、(3)エッチング条件をコントロールすることによって赤から青にいたる発光を得ることができる、等の点から非常に魅力的な新規発光材料として注目を集めている[2]。しかしながら、どうしてこのよ

うな強い可視発光がシリコン半導体から得られるのか現在でも不明であり、その発光メカニズムを解明するために世界中で様々な研究が行われている。

この問題を困難なものにしている大きな理由に、図1で示したようにシリコン微結晶の形状および大きさが様々であることその他、その表面が水素で終端されているため、ケイ素化水素分子が示す物理的性質も混在し、その現象が複雑になっていることが挙げられる。また、微結晶のサイズが小さくなるにつれて、全原子数に占める表面原子数の割合が大きくなるため、量子サイズ効果に対する表面の効果が必然的に強くなる点もメカニズムの解明を困難なものとしている。特にポーラスシリコンの場合、表面を終端している水素の原子数がシリコン原子数と同程度となるため、これら2つの効果に水素原子がどのように関与するかを知ることは非常に重要となる。

我々はこれらの問題点を解決するために、まず初めに、シリコン微粒子の粒径を正確に評価することを試みた。従来、微粒子の粒径評価手法として、透過電子顕微鏡観察ならびに光学的Raman分光法等が用いられてきたが、これらの手法は、(1) 2nmよりも小さなサイズを正確に評価できない、(2) 正確で確立された粒径評価方法ではない、等の問題点を有する。

今回、我々は、ナノ結晶シリコンの粒径分布を、現在の粒径評価手法の中でもっとも精度が高い、X線小角散乱法によって求めることを行った。この結果、これらのナノ結晶粒径分布は、従来の評価手法である透過電子顕微鏡観察ならびに光学的Raman測定法

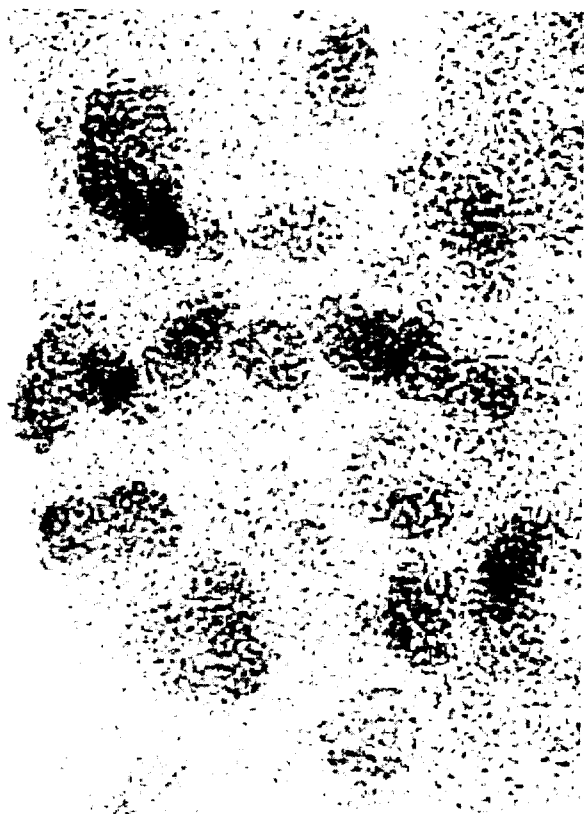


図1.シリコンナノ結晶の透過電子顕微鏡写真

によって報告されていた値 (3nm) よりも小さく、1.5から2nmのシリコンナノ結晶の集合体であることが判明した。

シリコンナノ結晶の光学的吸収スペクトルは、量子サイズ効果によるバンドギャップシフト量を定量的に評価する上で非常に重要なデータとなる。この吸収スペクトルは、透過光強度ならびに反射光強度の両者から求められるが、従来、反射の測定は軽視され、単に透過光の強度を測定することによって吸収スペクトルとして評価されてきた。今回、我々は、吸収スペクトルの測定において、透過光および反射光を正確に評価することによって、吸収端近傍に光学的フォノンの吸収・放出過程が関与したスペクトルピークが出現することを見いだした。このスペクトルピークは、

シリコンナノ結晶が量子サイズ効果を有した間接遷移型半導体である直接的証拠を与えるものであると同時に、このピークを利用することによって、今まで曖昧に決定されていたシリコンナノ結晶のバンドギャップエネルギーを極めて正確に決定することが可能となる。

このように正確に粒径ならびにバンドギャップエネルギーが求められたナノ結晶シリコンに対して発光スペクトルを測定すると、1.6nmの粒径で発光の緩和過程が急激に変化することを示すことが出来る。シリコンナノ結晶の発光過程は、粒径の微小化につれて、量子サイズ効果を帰因としたものから表面励起緩和状態を起源としたものに転移するモデルで説明できることが判明した。

2 研究の内容

2.1 ナノ構造評価

シリコンナノ結晶の量子サイズ効果を定量的に評価するためには、まずはじめに、その平均粒径および粒径分布を知ることが重要となる。これらを知る手法として、従来、透過電子顕微鏡観察ならびにラマン分光法等が用いられてきた。しかしながら、これらの測定方法は、(1) 透過電子顕微鏡観察では2nm以下のSiナノ結晶を正確に測定することができない、(2) ラマン分光法では、結晶サイズを光学的縦波フォノン (LOフォノン) のスペクトルシフト量および半値幅から結晶サイズを評価するため、粒径分布を直接測定していない、等の問題点を有する。ここでは、ナノ結晶シリコンの粒径分布を、現在の粒径評価手法の中でもっとも精度が高い、X線小角散乱法 (SAXS) によって求めることを行った。以下に、実験条件および結果について記述する。

SAXS測定は、金属材料技術研究所内にある理学電機社製 Rigaku-PSAXS-3Sを用いて行われた。用いたX線の波長はCuのK α 線0.154nmであり、試料内で散乱されたX線は次元高分解能位置検出装置を用いて測定された。

シリコンナノ結晶試料は、Si基板をHF:C₂H₅OH溶液中で電気化学的にエッチングすることによって作製される。このとき多孔度を増大 (粒径を減少) させるには、HFに対するC₂H₅OHの割合を増大させればよい。図2に、各試料に対するSAXS散乱スペクトル [ただし、図中の波数q (cm⁻¹) は $q = (4\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)$ で 2θ は散乱角] を示す。ここで、SAXS散乱スペクトルは、膜中のX線吸収率 (透過率)、検出器のバックグラウンドノイズ、スリット幅、等の補正を全て行ったデータである。多孔度が上がるにつれて相対的にSAXS散乱強度が減少するのは、エッチングが進行するにつれてポーラスシリコン中のシリコン原子数が減少しており、ひいてはシリコンナノクリスタルの粒径が小さくなっ

ていることを示している。波数 0.2nm^{-1} 以下では、多孔度が低いものほど、散乱強度が急激に立ちあがるようになる。これは、ナノクリスタルの集合体が副構造を形成しており（ナノクリスタルがぶどうの粒とすると、副構造はぶどうの房）、粒径の大きな試料では、この副構造内の粒子にある程度、秩序性があることを示している。Siナノ結晶の分布関数および副構造（構造因子）を取り込んで実験結果を理論的にフィットすることによって、平均粒径ならびに粒径分布を求めることが可能となる。図3に、上記手続きを経て求められた、各多孔度に対する粒径分布について示す。この粒径分布から平均粒径を求めると、多孔度63%の試料ではシリコンナノ結晶の直径が 1.8nm 、79%では 1.36nm 、87%では 1.18nm と求めることが出来る。これらの値は、ATT Bell研究所のグループによってNEXAFS (Near-edge X-ray Absorption Fine Structure)で評価された値とほぼ同一の値を示し[3]、従来のTEM、ラマン分光法等を用いて求められた値、粒径が3から 2nm の粒子サイズ、よりもはるかに小さいことがわかる。

従来、簡便に用いられてきた粒径評価方法は、誤差が大きく、 2nm 以下の粒径分布を精密に決めることは不可能であり、SAXS法を用いて初めて信頼性のある粒径分布を測定することが可能となる。

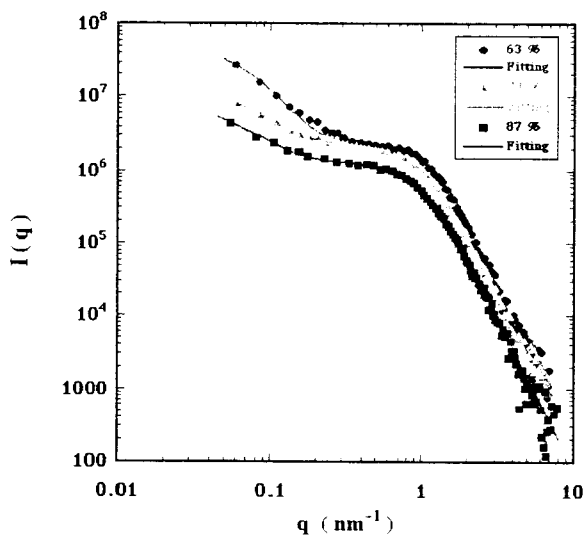


図2. 各試料に対するSAXSスペクトル

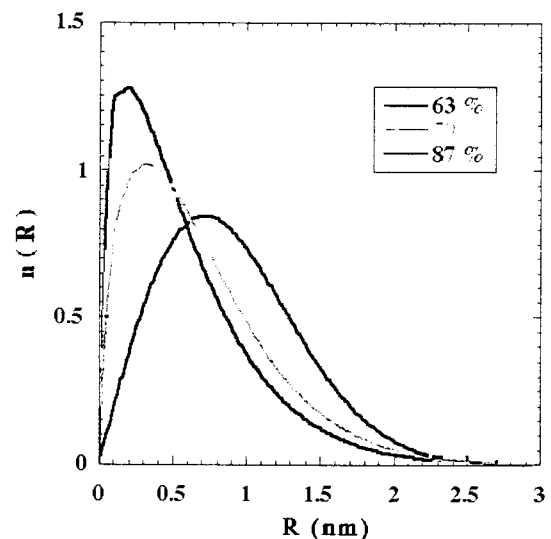


図3. 各試料に対する粒径分布

2. 2 光学的吸収スペクトル

量子サイズ効果によるバンドギャップの広がりを実量的に評価するためには、吸収スペクトルの測定が必要となる。この吸収スペクトルは、透過光強度ならびに反射光強度の両者から求められるが、反射光変化は透過光変化と比較して小さいため、従来、反射の測定は行われずに、単に透過光強度を測定することによって、シリコンナノ結晶の吸

吸収スペクトルとして取り扱われてきた。しかし、反射光の測定は、間接遷移型半導体の吸収係数を正確に評価するためには、特に重要となる。その重要性は、バルクのSi基板（厚さ50ミクロン）を測定することによって示すことが出来る。図4に透過および反射を考慮したバルクSiの吸収スペクトルを示す。青線は $(\text{吸収係数})^{0.5}$ であり、赤線は青線を微分した線〔 $(\text{吸収係数})^{0.5}$ を微分した線〕を示す。この図より、吸収係数を平方根することによって直線になることがわかる。また、赤線に明確な2つのピークが現れる。この2つのピークは、バルクシリコンのバンドギャップに共鳴した横波光学フォノン（TOフォノン）が関与した吸収係数のステップ的变化に帰因する。（ステップを微分することによってピークが出現する。）このとき、透過光のみを測定してもこれらのピーク構造は現れないことから、実験的に、反射率変化を測定することは非常に重要であることがわかる。

そこで、上記バルクSiの測定と全く同じ条件で、平均粒径1.8nmのSiナノ結晶の吸収スペクトルを測定すると、図5に示すように、シリコンナノ結晶のバンドギャップが量子サイズ効果を受けて、1.1eVから1.4eV付近に広がっている様子が示される。次に $(\text{吸収係数})^{0.5}$ （青線）を微分すると、その微分曲線（赤線）に従来観測されていなかった、半値幅がおおよそ200meV程度であるブロードなピークが出現する。

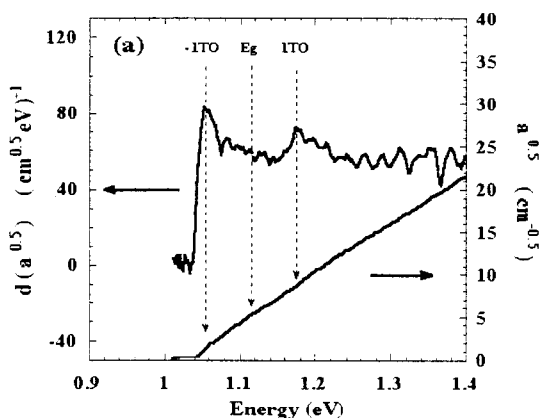


図4. バルクSiの吸収・微分スペクトル

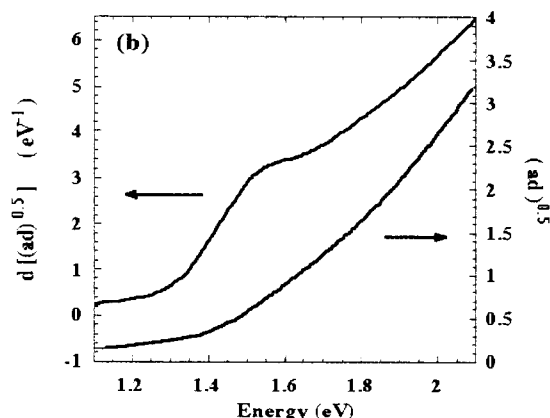


図5. Siナノ結晶の吸収・微分スペクトル

粒径を変化させたSiナノ結晶の吸収スペクトルを測定し、このブロードなピークスペクトルを抜き出して、粒径依存性を評価した結果が図6である。図6の(a)ならびに(b)は、粒径が1.8nmならびに1.36nmのSiナノ結晶について吸収スペクトルを測定し、ピークを抜き出した結果である。これらのスペクトルは、いずれも高エネルギー側に裾をひき、かつ、このスペクトルは、粒径が小さくなるにつれて高エネルギー側にシフトすることがわかる。この高エネルギー側に裾を引くスペクトルは、バルクSiにおけるシャープな2つのTOフォノンピーク（-TOと+TO）が、ナノ結晶の粒径分布により不均一に広がり、重なり合って形成されたもの、と考えることが出来る。この高エネルギー側に裾を引く

スペクトルは、図6の点線で示すように、2つのスペクトルの中心が114meV離れた、不均一幅が200meV程度のガウス分布関数で精度良くフィティングすることが出来る。この結果が示す重要な点は、2つのピークエネルギーの中間値を読みとることによって、粒径分布を有するSiナノ結晶のエネルギーギャップを正確に決定することが可能となる点である。

以上の結果は、Siナノ結晶が2nmのサイズにおいても間接遷移型半導体的性質を有していることを示すと同時に、不均一（粒径）分布を有するSiナノ結晶のバンドギャップを正確に決定する手法を与える、という意義を有している。

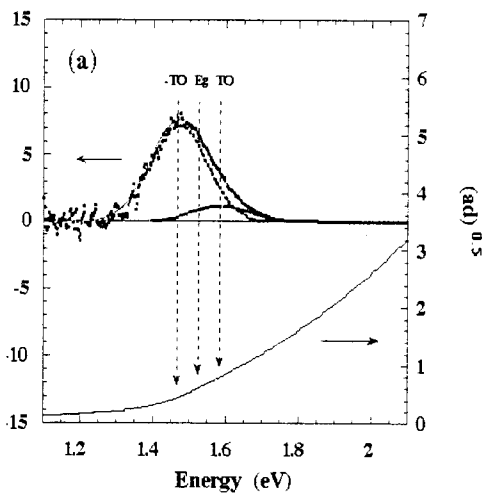


図6(a). 1.8 nm径のTOフォノンピーク

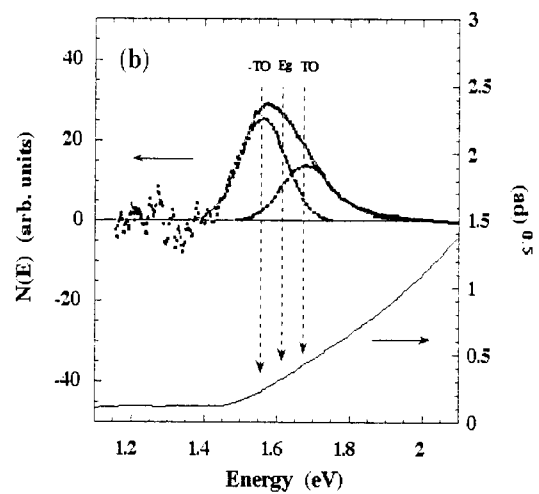


図6(b). 1.4 nm径のTOフォノンピーク

上記方法で得られたエネルギーギャップを平均粒径に対してプロットすると、図7を得る。この図より、粒径に対するエネルギーギャップの広がり、有効質量近似計算で得られている $1/L^2$ の依存性から大きくはずれ、 $1/L$ の依存性を示すことがわかる。第一原理計算の結果は $1/L$ の依存性を与えるが、これらの示す理論曲線（平均粒径に対するエネルギーギャップ）は実験結果よりもかなり高いエネルギー値を与える[4, 5]。この理由は現在のところ明らかではないが、実験試料のナノ構造と、計算モデルの相違によるものと考えられる。すなわち、理論では、モデルとして、表面を完全に水素終端した単一のSiナノ結晶を取り扱う。一方、ここで評価している試料は、図1の電子顕微鏡写真が示すように、ナノ結晶が凝縮したような状態になっている。ナノ結晶同士のエネルギー相関が、どの程度エネルギーを下げるかは現在のところ明らかではないが、ここで得られた実験値と理論値の相違は、今後解決すべき問題である。

2. 3 発光スペクトル

Siナノ結晶の発光メカニズムの解明は、1990年のCanhamの報告以来[6]、Si半導体における、解決すべき課題の一つとなっている。今回の研究では、各サイズのナノ結晶に対してバンドギャップエネルギーを正確に決定することが出来たため、上記課題に解答を与えることが可能となった。ここではその点について記述する。

図8に各粒径に対する発光のピークエネルギーをプロットした関係を示す。発光スペクトルは、粒径が2nmより大きいときは、単一のガウス分布を示し、そのピークエネルギーはバンドギャップエネルギーとほぼ同じエネルギーをとる。このとき、発光強度は、その効率が0.1%程度である。ところが、粒径が1.8nmから1.6nmの領域になると(0.55 nm⁻¹から0.62nm⁻¹の領域)、発光スペクトルの半値幅が急激に広がり、単一のガウス分布関数ではフィット出来ず、2つのガウス分布関数でフィット可能になる。そのため、図8の0.55nm⁻¹から0.62nm⁻¹の範囲では、2成分のピークエネルギーをプロットしている。その後、サイズが1.6nm以下(グラフでは0.62nm⁻¹以上)では、発光強度が急激に強くなり(発光効率3%程度)、発光スペクトルは、再び単一のガウス分布型関数を示すようになる。このとき、ピークエネルギーはバンドギャップより200meV程度下がった位置にシフトする。

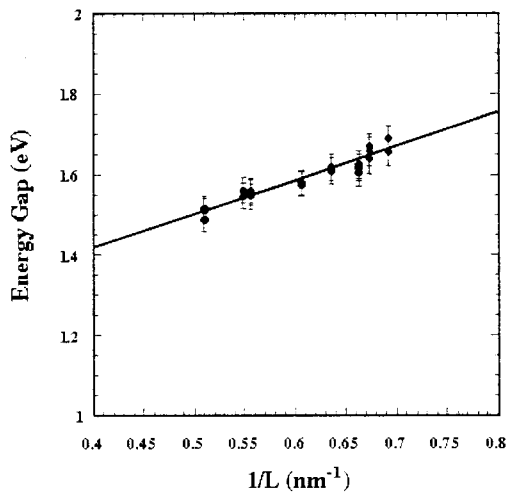


図7. 粒径に対するエネルギーギャップ

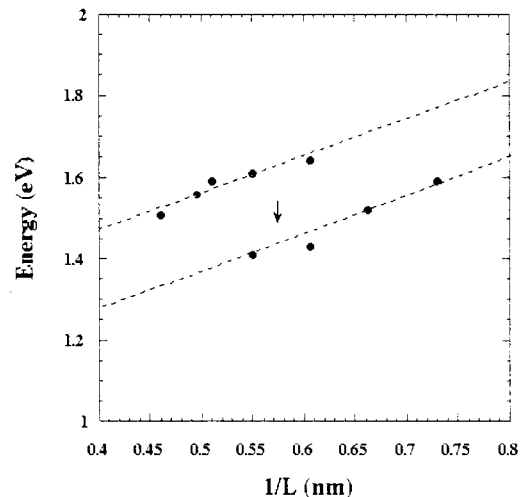


図8. 粒径に対する発光ピークエネルギー

3 議論

2章で得られた発光ピークエネルギーの粒径依存性は、“量子サイズ効果が発光の起源”とする従来の考え方では説明不可能であり、発光には2つのプロセスが関与しているこ

とを示している。則ち、シリコンナノ結晶の発光過程は、“粒径の微小化につれて、量子サイズ効果を帰因としたものから表面励起緩和状態を起源としたものに転移する”。

図9は、2章で得られた吸収ならびに発光の実験結果を半定量的に説明するモデル図である[7]。図は、バルクSi半導体が量子サイズ効果によって、価電子帯ならびに伝導帯のバンドギャップエネルギーを Δ だけ広げて行く様子を示している。このエネルギー Δ は、吸収の実験結果より、粒径Lの逆数に比例して広がっていく。ところで、我々の第一原理計算では、量子サイズ効果によるエネルギー状態（図中のSi nanocrystal状態）の他に、バルクSiの伝導帯から400meV程度上方に、励起緩和状態が存在することを示唆している。これは、水素終端されたナノ結晶表面に、励起された電子が捕獲され、安定に存在する状態があることを意味する。このため、量子サイズ効果によって、伝導帯のエネルギーが徐々にブルーシフトしていく過程において、励起状態の安定位置が、ナノ結晶内から表面に突然変化することを示している。具体的に実験結果に沿って説明すると、粒径が2nmよりも大きな場合には、光吸収ならびに発光はナノ結晶内で起こり、ナノ結晶のバンドギャップエネルギーを反映した発光エネルギーになる。このとき、Siナノ結晶は、間接遷移型半導体的性質を有しているため、発光効率は低い。ところが、粒径が小さくなり、伝導帯のエネルギーが、表面の励起緩和状態（図中のsurface relaxed state）のエネルギーを越えるようになると、励起された電子は、Siナノ結晶内に閉じ込められた状態から、表面に捕獲された状態に転移する。このとき、粒径が小さくなるにつれて、エネルギー緩和は大きくなるため、吸収に対して発光のピークエネルギーは、低いエネルギー値を取る（ストークスシフトする）ようになる。ミクロ的に見ると、発光は、表面に捕獲された電子とSiナノ結晶内に閉じこめられた正孔がつかさどる状態、である。このような状態では、発光確率を決定している選択則（k選択則）が成り立たなくなるため、量子サイズ効果が支配する大きな粒径の示す発光確率よりも、その確率が高くなることが定性的に期待される。発光効率の定量的評価は今後の課題である。

以上まとめると、1990年以来議論されてきたナノ結晶Siの室温高効率発光の物理的メカニズムは、ナノ結晶表面に捕獲された電子と、結晶内に閉じこめられた正孔がつかさどる再結合過程であることを、実験的にまた理論的に示した。

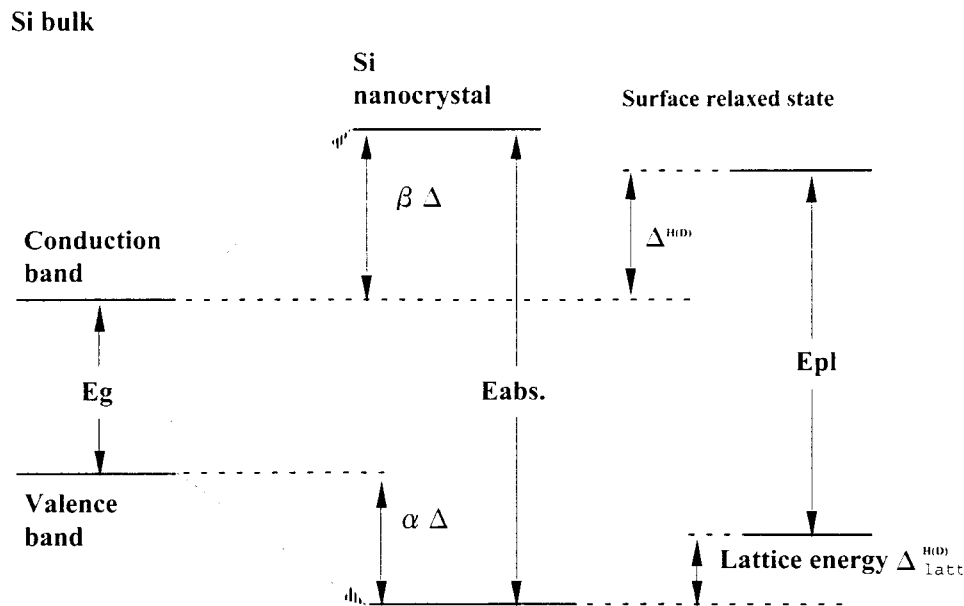


図9. 吸収および発光過程を示すモデル図

4 まとめ

ナノ結晶シリコンの粒径分布を、X線小角散乱法によって求め、1.5から2nmのナノ結晶の集合体であることを示した。ここで得られた粒径分布は、透過電子顕微鏡観察ならびに光学的Raman分光法によって、従来報告されていたサイズ、3nm、よりも非常に小さなものであることが判明した。

吸収スペクトルの測定において、透過光および反射光を正確に評価することによって、吸収端近傍に光学的フォノンの吸収・放出過程が関与したスペクトルピークが出現することを見いだした。このスペクトルピークは、以下の重要な情報を与える：(1)シリコンナノ結晶が量子サイズ効果を有した間接遷移型半導体である直接的証拠を与える。(2)今まで曖昧に決定されていたシリコンナノ結晶のバンドギャップエネルギーを正確に決定する手法を与える。

粒径ならびにバンドギャップエネルギーが定められたナノ結晶シリコンに対して発光スペクトルを測定すると、1.6nmの粒径で発光の緩和過程が急激に変化する結果を得た。これは、発光過程が、量子サイズ効果を帰因としたものから表面励起緩和状態を起源としたものに転移することで説明することが出来る。

粒径に対してエネルギーギャップを評価した実験結果（図7）と第一原理計算の相違、および発光効率の定量的評価は今後の課題である。

5 謝辞

奈良先端大学金光義彦助教授には分光測定を、日本原子力研究所鈴木淳市氏ならびに金属材料技術研究所大沼正人氏にはX線小角散乱法による粒径評価、を行っていただきました。ここに感謝の意を表します。

6 参考文献

- [1] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Liegeon, F. Muller, R. Romestein, and R. M. Macferlane, *Phys. Rev. B*, **45**, 14171 (1992).
- [2] R. T. Collins, P. M. Fauchet and M. A. Tischler, *Physics Today*, January 24 (1997).
- [3] S. Schuppler et al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2648 (1994).
- [4] T. Uda and M. Hirao, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63 Suppl. B**, 97 (1994).
- [5] M. S. Hybertsen, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1514 (1994).
- [6] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57** 1096 (1990).
- [7] T. Matsumoto, S.V. Nair and Y. Masumoto, *Bull. Mater. Sci.* **22**, 369 (1999).