

ポラスシリコンの発光スペクトルの経時変化

薄膜・表面物性 / 馬場研究室 江成 雄一
M013505 ENARI, Yuichi

目的

シリコンは間接遷移型半導体で通常は発光しないが、低次元化(細線状, 点状)すると、直接遷移が起こるようになり、高い効率でフォトルミネッセンス PL が生じる。シリコンをフッ酸中で陽極酸化すると、表面に小さな穴があき、ナノメートルサイズの Si の柱や粒が残され、ポラス(多孔質)シリコン PS が生成する。しかし、結晶サイズが小さいと環境からの影響が大きく現れる。本研究では、陽極酸化で作製した PS の PL スペクトルを測定した。そして、PL スペクトルに生じる時間的な変化を微結晶の形状変化として考察した。

実験

試料片は p 型 Si (100)表面, 比抵抗 $6 \sim 10 \cdot \text{cm}$ のウェハーから切り出した $10 \times 24 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の大きさのもので、裏面に電極として Al をスパッタ製膜し、それを高融点ワックスで保護した。この試料片を陽極とし、白金板を陰極として、テフロン製の反応槽中で $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の表面領域を陽極化成した。溶液は $\text{HF}(46\% \text{wt}) : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ を用い、電流密度 $10 \sim 160 \text{ mA/cm}^2$, 時間 $3 \sim 20$ 分, 温度 $15 \sim 50$ などの条件で行った。陽極化成中に発生する水素の気泡を取り除くため、反応槽は超音波洗浄器中に設置し、溶液を加振励起した。試料は、化成後にエタノールでリンスしたのち、室温の大気環境に放置した。

PL は GaN 半導体レーザー(波長 409 nm , 出力 5 mW , ビーム径 0.5 mm 以下)で励起させ、光ファイバーを通してモノクロメータ(相馬光学, S-10)に導き、光電子増倍管(浜松フオトニクス, H7732-10)で強度を測った。下のデータは、15 において 80 mA/cm^2 , 化成時間 15 分で作製した試料に関するものである。発光強度やスペクトルは場所によって多少異なるので、観察場所は光学顕微鏡ステージの上で固定され、直径 $100 \mu \text{ m}$ 程度の領域の発光を集光して 60 分 ~ 5 日間の経時変化を観察した。なお、発光スペクトル強度の波長分布は、Kr ランプの $2000 \sim 500 \text{ K}$ におけるスペクトルを黒体輻射と仮定して較正してある。

結果と考察

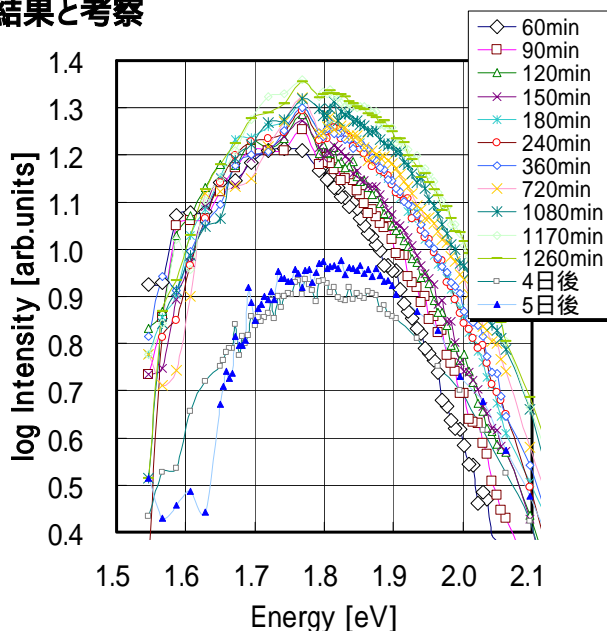


図 1. 発光スペクトル分布の時間変化

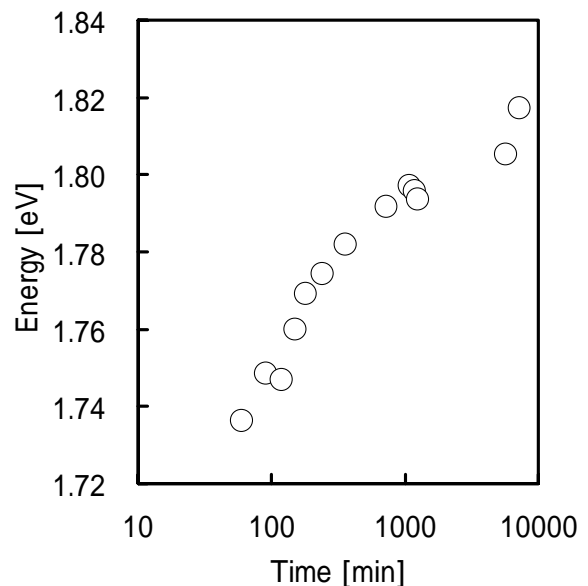


図 2. 発光のピークエネルギーの時間変化

PL 発光のスペクトルはほぼ対称なガウス分布をしており、 $\pm 0.01\text{eV}$ 程度の精度でピーク位置を決定できる。ピークのエネルギーは化成後 60 分で 1.74eV (713nm) であり、概ね一定に増加しながら 5 日後に 1.82eV (681nm) となった。また、強度としては最初、数時間にわたって増えたが、その後減少した。シリコン微粒子のバンドギャップは形状にもよるが、サイズが小さくなるとともに大きくなる[1]ことが量子サイズ効果としてわかっている(図 3)。図 1 の発光スペクトルを粒子サイズの分布として書き直すと図 4 のようになる。作製直後に大きさが 4.2nm 程度あった Si の微粒子が、数日後には 3.5nm 程度になったことがわかる。

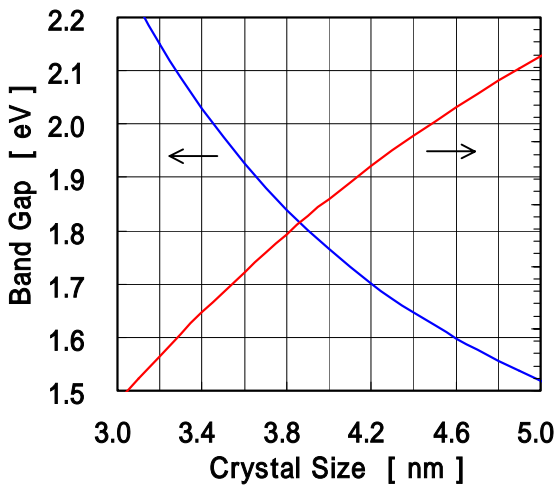


図 3. Si 微粒子のサイズとバンドギャップ

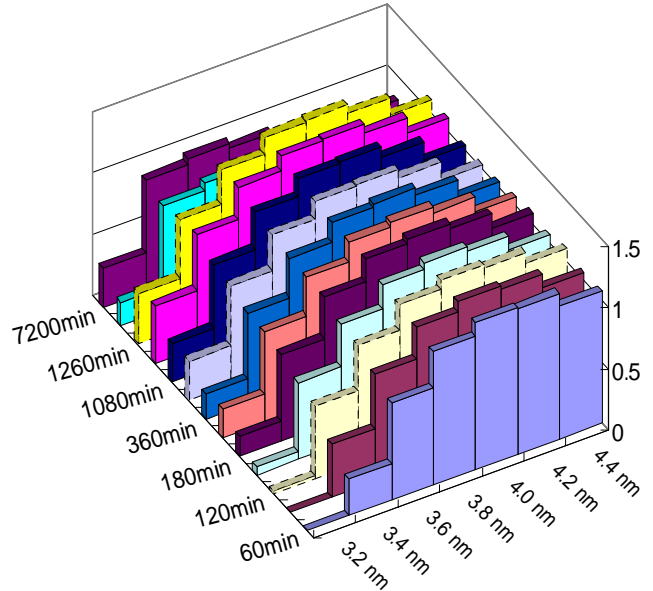


図 4. PS 内の Si 微粒子サイズの時間変化

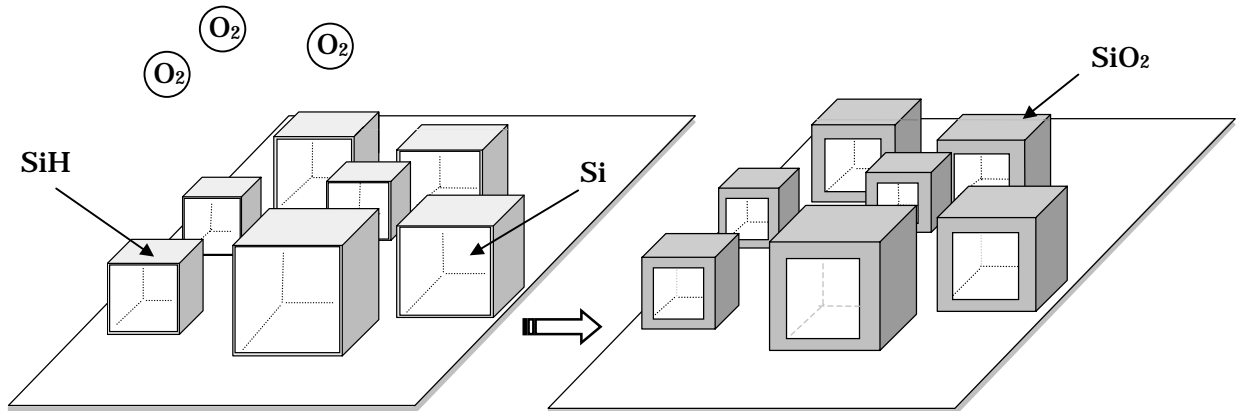


図 5 Si 微粒子のサイズが時間とともに小さくなるモデル

PL 発光の経時変化は、試料の作製条件によって、立ち上がりや劣化の早いもの、数ヶ月にわたって安定なものなどいろいろあるが、結晶粒径の変化として解析すると PS の酸化過程として表面形状などの理解が深まる可能性がある。

結論

- ・ 陽極化成で作製した PS の PL は大気中で経時変化する。
- ・ PL のピーク波長は主としてブルーシフトする。この特性は Si 微結晶の表面が酸化して粒径が小さくなることによる量子サイズ効果として説明できる。