

ナノクリスタル半導体の基礎物性と 新機能デバイスの研究開発

特集 プロジェクト研究

岡本博明*

Science and Device Technology of Nano-Crystalline Semiconductors

Key words : nano-crystalline Semiconductors ; novel optoelectronic devices

1. はじめに

ナノクリスタル半導体は、アモルファス半導体マトリックス相にナノメートルスケールの半導体微結晶粒を分散させた新種の複合系材料で、プラズマCVDなど気相成長法あるいは固相薄膜の急速結晶化などにより薄膜として作製される。このナノクリスタルは、自然の量子ドットを形成することから、サイズ効果と量子閉じ込め効果を通して、従来のバルク結晶とは顕著に異なる新しい電子物性が出現する。事実、光学的に間接遷移型であるシリコンやゲルマニウムで構成されるナノクリスタルが、直接遷移端に転移し、またその吸収端がブルーシフトしたことをにおわす実験結果が報告されている。こうした特質を利用すれば、赤外から、青色までの任意の発光スペクトルをもつ高輝度・画発光デバイスや非線形光学デバイスなどの新機能デバイスを実現することができるものと期待される。しかしながら、ナノクリスタルの結晶とそれを囲む粒界相の構造や電子構造の詳細、さらには成長法や成長条件との関連性はほとんど明らかにされていないのが現状であり、ナノクリスタル半導体を用いた新機能デバイスの開発には、これらの問題を解決することが不可欠である。本研究プロジェクトは、これらの観点より、実験的・理論的手法によりナノクリスタル半導体の基礎物性を解明し、その知見に基づいて新規な機能デバイス開発の基盤を構築することを目的として企画・

構成された。

本研究プロジェクトは、濱川圭弘・立命館大学・教授(現立命館大学・副学長)をプロジェクトリーダーとし、日本学術振興会・アモルファス・ナノ材料第147委員会(増本健委員長; 現(財)電気磁気材料研究所・所長)を通して、平成8年度日本学術振興会・未来開拓学術研究推進事業テーマとして応募、採択(5年計画)されたものである。本稿では、研究プロジェクトの組織ならびに研究内容の概要を述べるとともに、大阪大学大学院・基礎工学研究科(後述の研究コアメンバーサイトの一つ)で行われた研究により得られた成果の一端を紹介することとする。

2. 研究プロジェクトの概要

本研究計画は、ナノクリスタル半導体の作製、電氣的・光学的特性評価、結晶粒と粒界構造評価、電子構造解明、そして新機能デバイスの設計・試作からなっている。その内容と具体的方法は以下のものである。

(1) ナノクリスタル半導体の作製と基礎特性評価：IV族およびIII-V族半導体ナノクリスタル薄膜を、プラズマCVD法、スパッター法やレーザーアブレーション法などの気相成長法、あるいはアモルファス相からの急速結晶化法などによって作製する。これらの材料の光吸収およびフォトルミネッセンススペクトルを測定するとともに、結晶粒のサイズ・体積比率・結晶性や粒界相構造を電子線回折、ラマン分光や赤外吸収法により調べ、両者の相関を成長法・条件を踏まえて明らかにする。

(2) ナノクリスタル半導体の電子構造の評価：電場変調および波長微分分光法などの高精度・分解能測定技術を導入して、上記で述べたさまざまなナノクリスタル半導体の電子構造を評価する。この結果と上記評価結果とを総合してナノクリスタル半導体における光過程を解明し、新機能デバイス開発への基

*Hiroaki OKAMOTO
昭和26年12月21日生
昭和55年3月大阪大学大学院基礎工学研究科物理形専攻博士課程修了
現在、大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻電子光科学分野、教授、工学博士、半導体電子工学
TEL 06-6850-6315
FAX 06-6850-6316
E-Mail okamoto@ee.es.osaka-u.ac.jp



盤を構築する。

(3) 新機能デバイスの検討と試作：本研究での初期過程においては、波長可変薄膜発光デバイスの開発に注目する。デバイスの基本構造は、ナノクリスタル相を絶縁体相で挟んだEL構造、およびキャリア注入電極相を設けたp-ナノクリスタル-nダイオード構造である。上記基礎研究の成果を基にして、これらの薄膜発光デバイスを設計・試作し、そのデバイス特性を評価することによって、ナノクリスタル・フルカラー面発光デバイスの可能性を探求する。

上記の研究計画を遂行するにあたって、プロジェクトリーダー濱川圭弘教授を中核とする立命館大学・慶応義塾大学(米沢富美子教授)サブグループ、コアメンバーである筆者を代表とする大阪大学・岐阜大学(仁田昌二教授)サブグループ、ならびに同じくコアメンバーである広島大学・広瀬全孝教授らのサブグループからなる研究組織が構成された。それぞれ、「ナノクリスタル半導体新機能デバイスの設計および電子構造の理論解析」、「ナノクリスタル半導体の発光機構解析および発光・受光デバイスの設計」、ならびに「ナノクリスタル半導体の構造解析」を主に担当することとなっているが、これに制約されることなく各々の研究サブグループにおいて上記(1)～(3)の研究計画を独自のアプローチ法で遂行し、全グループ間での意見交換・討論などを通じて、全体計画の目標達成に向けての横断的・有機的連携プレイを行っている。

3. 大阪大学における研究成果の紹介

本章では、大阪大学大学院・基礎工学研究科の筆者の研究室で担当している「ナノクリスタル半導体の発光機構解析および発光・受光デバイスの設計」に関連した研究成果の一端を紹介する。

3.1 ナノクリスタルSi(nc-Si)薄膜の基礎特性

nc-Si薄膜は、透明電極付ガラス基板上にプラズマCVD法で堆積したポロンドープ微結晶Si薄膜をベースに、これを陽極化成して作製している。このnc-Si薄膜では、He-Cdレーザの325nmラインを用いた紫外光励起により室温においてピークエネルギー約1.7eV、半値全幅0.3～0.4eVのガウシアン型のブロードワイドな形状を示すPL(フォトルミネッセンス)が観測される。¹⁻⁴⁾ 陽極化成後のnc-Si薄膜の断面TEM像から、2～5nm前後のナノクリスタルがアモルファスマトリックス中に分散さ

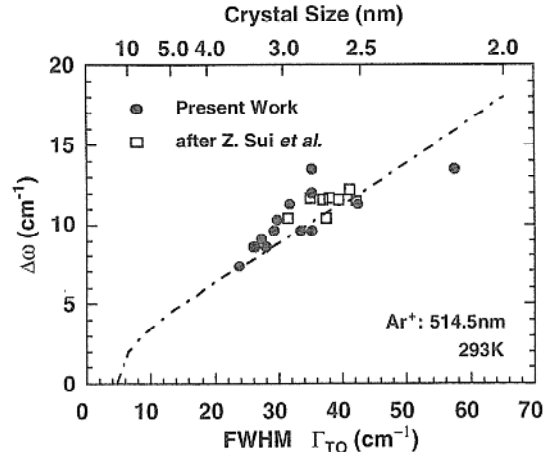


図1 TOモードのラマン散乱スペクトルの半値全幅(Γ_{TO})と中心波数のシフト量($\Delta\omega_{TO}$)。上横軸は、モデル計算結果から求めたナノクリスタルの平均粒径。白四角は、SuiらのPorous Siの測定決定。

れていることが確認されている。一方、このような微小な結晶粒のラマン散乱スペクトルは、非対称形で、結晶SiのTOフォノンの中心周波数からダウンシフトならびに半値幅の増加した形状となり、このようなラマン散乱スペクトルの形状変化を結晶粒のサイズの減少によるフォノンの閉じ込め効果によるものとするモデル⁵⁾に従えば、ラマン散乱スペクトルの形状から、結晶粒のサイズが概算できることになる⁶⁾。図1に本研究のnc-Si膜ラマン散乱スペクトルの中心周波数のシフト量と半値全幅の相関を示しているが、ここで見積られたナノクリスタルの平均粒径は2.0-4.0nmであり、先のTEMの断面観測から得られた結果とほぼ一致している。

3.2 nc-Siの電子構造 —エレクトロレフレクタンス法による評価⁷⁾—

nc-Siの発光機構を解明し、これに基づいて新規な発光をデバイスを実現するためには、電子構造、単純にはバンドギャップがどうなっているかを知ることが必須となる。これを調べる手段として、従来、光吸収スペクトルやPL励起スペクトルが用いられており、バンドギャップは粒径に依存して、2.2eV(大粒径)～3.4eV(小粒径)程度であるとされてきた。本研究では、結晶半導体の電子構造解析における強力な武器である電場変調分光法を適応して、nc-Siの電子構造に関するより精密な情報を獲得することを試みている。図2に、平均粒径の異なる3つの代表的nc-Si試料の室温エレクトロレフレクタンス(ER; 電場変調反射)スペクトルを示している。粒

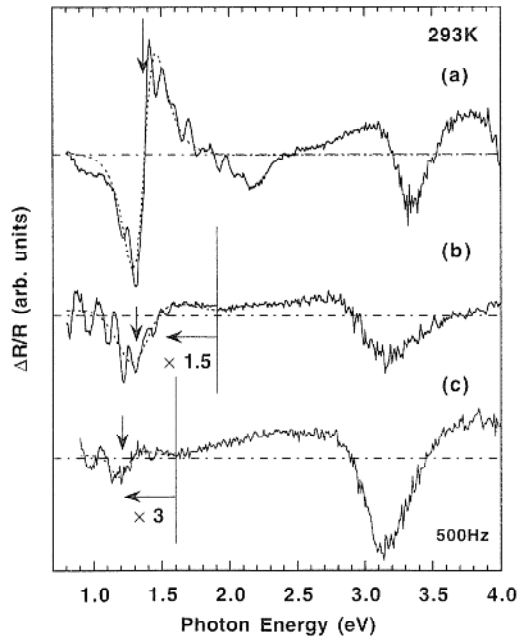


図2 平均粒径の異なる nc-Si 薄膜のエレクトロレフレクタンス ($\Delta R/R$) 信号 ((a); $< 2\text{ nm}$, (b); 2.5 nm , (c); 3.0 nm). 測定温度は 293 K であり, 図中の波線は信号波形をシミュレートした結果, また, 矢印はこれにより決定された光学遷移端エネルギーを示す.

径が 3 nm と比較的大きい場合には, 3.1 eV 近傍に結晶 Si で見られる高エネルギー域バンド間遷移 ($\Gamma-\Gamma$) に起因すると思われる信号が観測されるとともに, 間接遷移端 ($\Gamma-X$) に相当した $1.1\text{ eV}\sim 1.2\text{ eV}$ エネルギー領域にも弱いながらも構造が認められる. 粒径が, 2.5 nm そして 2 nm 以下に減少するに従って, この 1.1 eV 近傍レスポンスが, 明瞭な構造を現わし, 粒径減少と共にブルーシフトし, また信号強度も粒径の大きい場合に主要であった 3.1 eV 構造を越えるものとなっている. さらに, この実験での測定条件下ではそれほど明確ではないが, 2.2 eV 近傍にも新たな光学遷移端構造が観測されている.

nc-Si において始めて観測された $1.1\text{ eV}\sim 1.4\text{ eV}$ 近傍の光学遷移端構造は, スペクトル特性やその粒径依存性から, バルク結晶 Si における間接遷移端 ($\Gamma-X$) が, 系の空間的スケールの減少に誘起された伝導帯端 (X) 電子状態の波数ドメインでの拡がりに基づく間接的から直接的光学遷移への変貌を強く示唆するものであり, また, 上記のブルーシフトは量子サイズ効果の現れであると解釈することができる. 2.2 eV 近傍の光学遷移端構造に関しては, 結晶 Si の $\Gamma-L$ バンド間・間接遷移に対応したもの, あるいは, nc-Si を取り巻くアモルファス Si マトリッ

クスに起因したものと推測が成り立つが, 現在の所, これらのいずれかを否定も肯定もするだけの実験的根拠は得られていない. 3.1 eV 近傍に見られる高エネルギー域バンド間遷移端は, 結晶 Si における $\Gamma-\Gamma$ 直接遷移に対応付けられることに疑いはないが, nc-Si の粒径の分布や内部応力との関連で, 定量的議論を行える域には達してはいない. nc-Si の発光機構を解明しそれを制御することによって新規な発光デバイス実現に向けての正当なアプローチは, 本研究で世界で初めて観測された光学遷移端 (単純にはバンドギャップ) と発光特性との相関を検討することである.

3.3 nc-Si の発光特性 — フォトフルミネッセンスとエレクトロルミネッセンス⁸⁾ —

粒径が 20 nm 以下の nc-Si を発光活性層とした薄膜発光ダイオード (LED) を試作した. 薄膜 LED は, p 形 nc-Si 層上に Al 電極を直接蒸着したガラス/SnO₂/nc-Si/Al 構造である. この薄膜 LED の 293 K における発光スペクトル (EL) と同測定温度における nc-Si の PL スペクトルを併せて図 3 に示している. PL では, 主要発光バンドが約 1.7 eV 近傍にあ

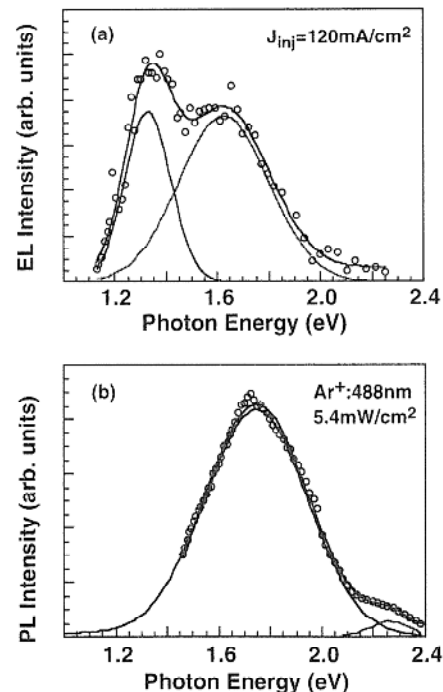


図3 測定温度 293 K における nc-Si 薄膜からの EL (a) および PL (b) スペクトル. EL スペクトルは, 注入電流密度 120 mA/cm^2 , PL スペクトルは, 励起波長 488 nm , レーザ強度約 5.4 mW/cm^2 で測定を行った. 実線は, 各スペクトルをガウス分布近似した結果である.

り、2.2eV付近にも弱い発光バンドが存在することが分かる。これらの発光バンドのピークエネルギーは粒径に依存しており、粒径の増大とともにレッドシフトする。さて、ELスペクトルでは、PLとほぼ同じエネルギー域(約1.7eV)に加え、1.4eV近傍にPLでは見られない発光バンドが出現している。ELとPLで共通に観測される1.7eV近傍の発光は、そのピークエネルギーと積分発光強度において同様の温度依存性を示すことから、両者は同じ発光機構に基づくものと判断される。

ELとPLの発光スペクトルの差異に関する議論はさておき、これらと3.2のエレクトロレフレクタンス(ER)測定から観測された光学遷移端との関連について検討してみる。励起キャリアの緩和プロセスが絡むため、単純な同定の妥当性には疑問が残るが、例えば、ELの1.4eV近傍発光バンドは、ERで観測された基盤吸収端とも言うべき光学遷移端構造に対応しており、また、PLでの弱い2.2eV発光バンドは、このエネルギー域近傍で見られるER信号に結び付けられそうである。さて、ELとPLで共通に観測される1.7eV近傍の発光バンドに対しては、直接的に関連付けられるER光学遷移端が存在しない。このことから、この発光バンドは、nc-Siおよびそれを包み込んだアモルファス相に起因した単純なバンド間遷移によるものではなく、むしろ、nc-Siの表面近傍に存在するであろう局在準位と関連したものであるとの想像が成り立つ。ただし、この発光バンドピークエネルギーと1.4eV近傍ER構造とは、極めて類似の粒径サイズ依存性を示すことから、1.7eV近傍の発光バンドはバルクnc-Siの電子構造を強く反映した励起・緩和そして発光プロセスに基づいていることには間違いはない。最後に、ELとPLの発光スペクトルの差異についてふれなければならない。エレクトロレフレクタンス(ER)測定の副産物として、nc-Si中には極めて高い内蔵電場が存在していることが見だされている。一般に、発光は電場によってクエンチされる傾向があり、これが、ELとPLの発光バンドにおける差異の根源になっているものと考えられ、逆にそこから、発光の起源とプロセスに関する貴重な情報が得られる可能性がある。

4. 今後の展開

本研究の成果であるエレクトロレフレクタンス法

によるバンド構造あるいは光学遷移端の直接観測を通じて、これまで、どちらかと言えば仮想的なバンド構造を基礎として議論されてきたnc-Siの発光機構を、系統的に、かつ精密に解き明かす基礎が築きあげられたと考えている。今後、残された2年間のプロジェクト計画において、nc-Siの発光特性と原子構造や電子構造との相関に関する新知見を総合して、初期の研究目標である「赤外から青色までの任意の発光スペクトルをもつ高輝度・面発光デバイス」開発に取り組んでいく予定である。また、本稿で紹介した大阪大学以外の4つの研究機関においても、それぞれ独創的なアプローチによって新規で重要な研究成果が得られており、相互のインタラクティブ研究協力により、研究開発は加速的に進展するものと期待される。本研究プロジェクトの成果は、半導体物理分野に結晶とアモルファス半導体領域を網羅した新しい学域を開くとともに、従来の半導体では達成できなかった新機能デバイス開発に発展すると期待されることから、その社会的貢献度とともに、基礎物性のみならず応用デバイスにおける関連分野への波及効果も大きいものと考えられる。

参考文献

- 1) T. Toyama, T. Matsui, Y. Kurokawa, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1261 (1996).
- 2) T. Toyama, T. Yamamoto, T. Matsui and H. Okamoto, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 452, 675 (1997).
- 3) 外山, 山本, 松井, 岡本, 第57回応用物理学会学術講演会予稿集(1996).
- 4) 小谷, 外山, 岡本, 第58回応用物理学会学術講演会予稿集(1997).
- 5) H. Richer, Z. P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commun.* 39, 625 (1981).
- 6) Z. Sui, P. P. Leong, I. P. Herman, G. S. Higashi, and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* 60, 2086 (1992).
- 7) T. Toyama, Y. Kotani, A. Shimode and H. Okamoto, 投稿中.
- 8) T. Toyama, Y. Kotani, H. Kida and H. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1498 (1998).