

シリコンナノクリスタル可視発光デバイス

Visible-Light-Emitting Devices Using Silicon Nanocrystals

藤田 忍
FUJITA Shinobu

光励起によって“シリコン(Si)ナノクリスタル”から発光することが確認されて以来、Siの光電子回路への用途として、ナノクリスタル発光素子の実現が期待されてきた。今回、ナノクリスタルを内包した超薄膜アモルファスSi層を用い、標準的なSi素子用のプロセスを使って、発光素子を作ることに成功した。この素子からはオレンジ色の発光が見られ、室温で肉眼でも観察できる。素子動作電圧は低く、標準的なSiトランジスタで制御ができる。

Since photoluminescence was observed from silicon nanocrystals, light-emitting diodes (LEDs) using Si nanocrystals have been expected to be realized for optoelectronic devices.

We have successfully fabricated these LEDs on an ultrathin amorphous layer containing Si nanocrystals formed by simple techniques as used for standard Si devices. Orange luminescence from these LEDs was observed with the naked eye at room temperature. The operating voltage is low enough for application using a standard Si transistor.

1 まえがき

電子と正孔^(注1)を半導体中で再結合させると光が発生する。これを利用すると発光素子が作れる。電流を流すと光が発生するという点では電球と同じだが、電球よりもはるかに少ない電流で光を発生させることができ、寿命も長い。構造をくふうすると、ほぼ完全な単色光を発生させることもできる。身近なところでは、自動車のストップランプや、CDプレーヤーの光源、最近では信号機にも用いられるようになっている。ただし、半導体には、電子と正孔が再結合しやすい直接遷移型半導体と、再結合しにくい間接遷移型半導体がある。実用化されている半導体発光素子には、当然ながら大半直接遷移型半導体が使われている。

一方、ICやLSIとして広く用いられている半導体のSiは、間接遷移型半導体である。現在、電子回路と発光素子はまったく別々に作られている。もし、Siを使って発光素子が実現できれば、これらを一体化させて、非常にコンパクトな電子と光の回路が実現できる。さらにこれらを用いた平面ディスプレイが実現できる可能性もある。このような期待は、かなり以前から存在しており、さまざまなアプローチでSiの電子回路と融合可能な発光素子を作る試みがなされてきたが、いずれも成功しなかった。これに対して、最近注目してきたのが、Siの数ナノメートル(nm)サイズの微結晶(ナノクリスタル)を用いるという発想である^(注2)。ここでは、Siナノクリスタルが発光する原理と、ナノクリスタルを用いた発光素子の試作について述べる。

(注1) 結晶の結合に寄与する電子が抜けた“穴”的こと。

(注2) 電子・正孔が静電引力で弱く結合した粒子的状態。

2 Siナノクリスタルからの発光

2.1 発光する“ナノクリスタル”とは

前述のように、Si結晶中では電子と正孔は発光性の再結合をほとんど起こさない。ところが、かなり小さいサイズの結晶の中に電子と正孔を閉じ込めると、電子と正孔の電気的なクーロン相互作用が強められ、発光性再結合の確率が高められることが理論的に予測されていた。このサイズの目安は4.3 nmという値で、Si結晶中の励起子^(注2)の正味の大きさである。原子の個数でいうと数千個程度である(図1)。また、この結晶サイズが小さくなるほど電子と正孔のエネルギー差が大きくなり、結果的に発光エネルギーが大きくなるため、波長は短くなることも予測されていた。

近年、さまざまな手法でナノクリスタルの作製が試されるようになってきた。Si原料ガスを分解して凝集する方法、高エネルギーレーザでSiナノクリスタルを昇華させる方法、アモルファスSiを積層してから再結晶化する方法、Siの酸化膜中にSiのイオンを打ち込んでから加熱再結晶化する方法などである。これらの方法によって、直径2~5 nm程度のナノクリスタルが作製されている。

これらは、レーザ光で励起すると、それぞれ室温で発光(フォトルミネッセンス)することが報告されている⁽¹⁾。ただし、ナノクリスタルだけが単独に存在していても強い発光は見られず、表面が酸化されると発光強度が上がることも知られている。図2にSiナノクリスタルから発せられる光のエネルギー(ピーク値)とナノクリスタルの直径の関係について、報告されている実験値と理論値の傾向の概要を示した。

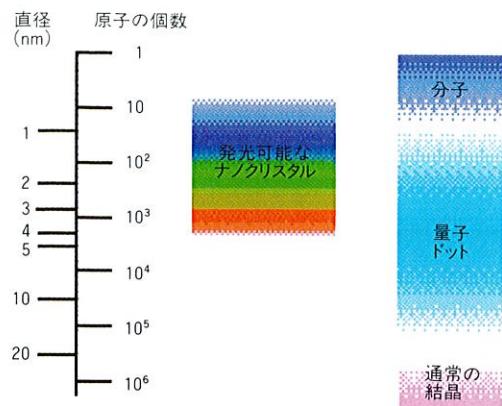


図1. 発光可能な微結晶の直径と原子の個数
励起子のサイズよりも小さくなると、発光しやすくなる。サイズ縮小とともに、結晶から分子に移り変わる。

Size regimes of silicon nanocrystal capable of light emission

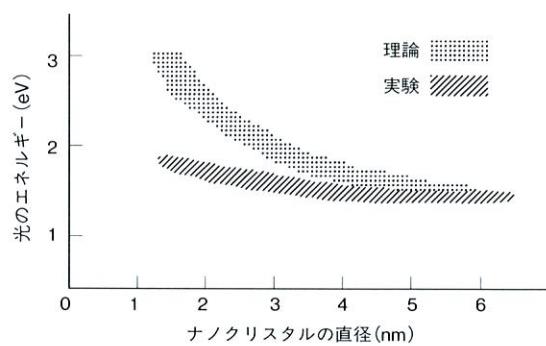


図2. Si ナノクリスタルの直径と発光エネルギー(ピーク値)の関係
報告されている値を傾向の概要として示している。実験値では理論値よりもサイズ依存性が小さい。

Dependence of peak photon energy emitted from silicon nanocrystals on nanocrystal radius

Si の通常の結晶中で電子と正孔が結び付いた場合、発光のエネルギーは 1.1 eV 程度で赤外域である。ナノクリスタルの場合、それよりもかなり大きくなり、発光波長は可視域となる。理論値は、計算の土台となるモデルによって違があるが、おむねサイズの二乗に反比例すると考えられる。しかし、図2 でわかるように、実験値は理論的な予測から外れて、サイズに対する依存性が弱くなっている。この理由は、ナノクリスタルとその周囲の酸化膜などの間にある界面の影響ではないかと考えられている。構成している構造の体積が小さくなるにつれて、当然ながら界面の影響が強く現れるのである。

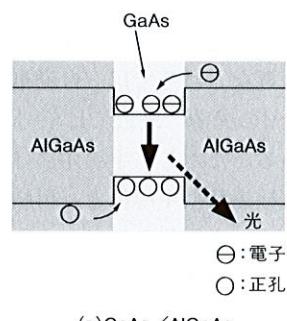
2.2 ナノクリスタル発光素子はなぜ難しいか

さて、このように光励起で効率良く発光するナノクリスタルが作り出されているが、肝心の発光素子を作るのは容

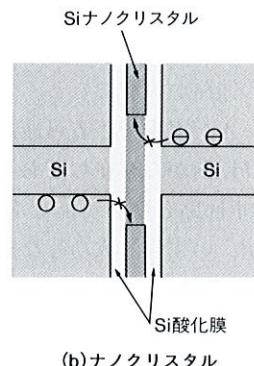
易ではない。ナノクリスタルが含まれる層に大きな電圧および電流を加えて発光を見た例はあるものの、それらは発光素子とは呼びがたい。では、なぜ発光素子は難しいのであろうか。

図3(a)に示したのは、典型的な発光素子用の半導体材料であるガリウム砒(ヒ)素(GaAs)をアルミニウムガリウム砒素(AlGaAs)で挟んだ構造の電子と正孔のエネルギー模式図である。上側の線は運動可能な電子の最低エネルギーを、下側の線は正孔の最低エネルギーを示している。この図では、電子は下へ行くほど、正孔は上に行くほどエネルギーが低く安定である。ほとんどの電子と正孔はこの線上に沿ってエネルギーが低いほうへと流れしていく。AlGaAs の内部を流れる電子と正孔は GaAs 内部よりもエネルギーが高いので、GaAs のほうへ流れ込むとする。その結果、電子と正孔は GaAs の内部に閉じ込められ、そこで効率良く発光性の再結合を起こすことができる。

一方、図3(b)のナノクリスタルには、AlGaAs のような、適当に電流が流れ、かつ電子および正孔の閉込めに都合のよいパートナーが存在しない。ナノクリスタルは絶縁膜である酸化膜に包み込まれた構造となっている場合が多い。光励起の場合、酸化膜は透明で光をよく通し、光励起で発生した電子と正孔は、酸化膜で閉じ込められたため、効率良く発光性再結合を起こすことができる。ところが電流を流して発光させる場合、絶縁体を通して電流をナノク



(a) GaAs/AlGaAs



(b) ナノクリスタル

図3. GaAs/AlGaAs とナノクリスタルの電子および正孔エネルギー模式図
GaAs/AlGaAs では、うまく電子および正孔を GaAs に閉じ込められるが、ナノクリスタルの場合には困難である。

Schematic energy-diagram of electrons and holes

リスタル内部に流し込まねばならない。この場合、まず絶縁膜を非常に薄くして、トンネル現象により酸化膜内部を通過できるようにする必要がある。

酸化膜の外部は Si である場合が多い。2.1 節で述べたように、通常の Si 中では電子と正孔のエネルギー差が 1.1 eV 程度であるが、ナノクリスタル中ではそれがもっと大きくなる。したがって、電子と正孔のエネルギーの大小関係は図 3(b)に示したようになる。このため、小さな外部電圧では電子と正孔は酸化膜を通過しても、ナノクリスタル内部に入つていけないのである。そのため、電子と正孔に過剰なエネルギーをしかも効率良く与える構造をナノクリスタルの外部に作らねばならない。ここでは、それに対する一つの試みを述べる。

3 ナノクリスタル発光素子の試作

図 4 に示したような MIS(Metal Insulator Semiconductor: 金属・絶縁体・半導体結合)型発光ダイオードを試作した。I(絶縁体)層にあたるところが、ナノクリスタルを含む層である。この層は、3 nm という非常に薄いアモルファス Si を酸素雰囲気中で 700 °C に急昇温して作製したものである。ナノクリスタルはアモルファス Si が結晶化する過程で形成される。ナノクリスタルのサイズは 2~3 nm であり、周囲はアモルファス Si または酸化膜で覆われた構造となっている。

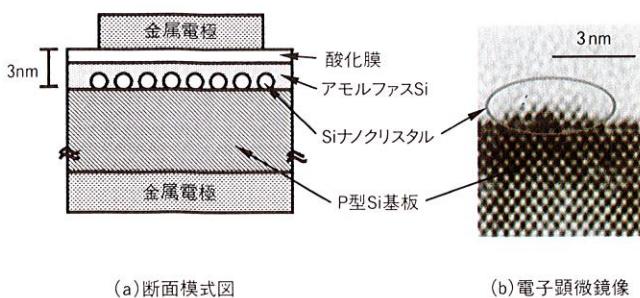


図 4. 発光素子の断面模式図とナノクリスタルの電子顕微鏡像
○印の部分がナノクリスタル。ナノクリスタルは、アモルファス Si を急昇温して形成した。

Transmission electron microscope (TEM) image of silicon nanocrystal and cross-sectional view of LED

この素子は、基本的に従来の Si 素子用のプロセスで作製できることが特長である。電流電圧特性には MIS 型ダイオード特有の整流性が見られた。逆方向に 3 V 印加したあたりで電流が急激に増大する傾向が見られ、さらに 4 V 以上加えると素子からオレンジ色の発光が観測された。図 5 に発光している素子の写真と発光スペクトルを示す。電極の側面から発光が観察されている。ピーク強度の光エネルギーは約 1.9 eV である。発光は室温で肉眼でも観察できた。本来発光しにくい材料で作製した、厚さわずか 3 nm の層から、このような強い光を出すことは驚くべき結果である。また、通常の半導体発光素子では順方向に電流を流すと発光が見られるが、今回の発光素子は逆方向で発光する特異な点も見られた。

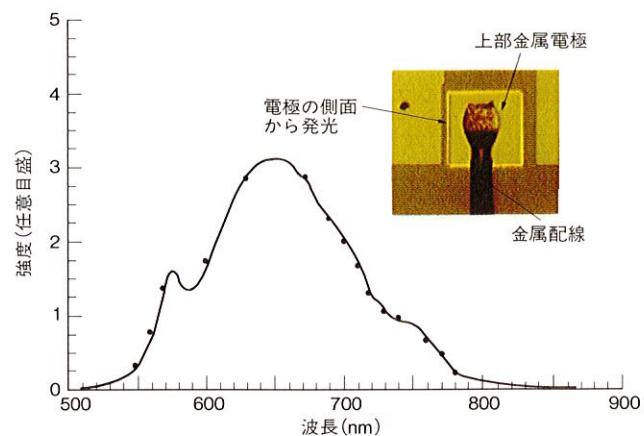


図 5. 発光の様子と発光スペクトル　金属電極の側面から目視可能なオレンジ色の発光が見られる。スペクトルのピークエネルギーは 1.9 eV。

Light emission from nanocrystal device, and spectrum of light

ギーは約 1.9 eV である。発光は室温で肉眼でも観察できた。本来発光しにくい材料で作製した、厚さわずか 3 nm の層から、このような強い光を出すことは驚くべき結果である。また、通常の半導体発光素子では順方向に電流を流すと発光が見られるが、今回の発光素子は逆方向で発光する特異な点も見られた。

逆方向に電圧をかけると、下地の Si 基板とナノクリスタル層の間に大きな電界が生じ、通常よりも高いエネルギーの電子と正孔が生成され、それらがナノクリスタル内に注入された結果であると考えられる。4~5 V という電圧は、Si トランジスタで制御できる範囲である。このようなナノクリスタル発光素子は、これまで報告例がない。外部量子効率^(注3)は、 10^{-3} ~ $10^{-2}\%$ 程度で実用レベルから見るとまだ低い。この主な理由は、ナノクリスタルの密度が低いため、大半の電子および正孔はアモルファス Si の部分を通過してしまうことである。多岐にわたって改良の余地が存在する。しかし、このような単純な素子構造でも比較的効率良く発光するという実験結果は、Si ナノクリスタルの発光材料としての可能性を期待させる。

ナノクリスタル自体をいかに制御性良く作るかという問題に加えて、ナノクリスタル周囲の界面をいかに作るかという問題も重要である。そもそも図 2 に示した実験例は、単なる電子と正孔の閉込め理論では説明できず、界面の影響を考えざるを得ない。もちろん、単に Si と酸化膜だけでは発光しない。あくまでも電子と正孔が空間的に閉じ込められることが必要である。効率良く閉じ込め、さらに発光を促進する界面構造を探索する必要がある。

今回試作した素子では、ナノクリスタル Si の大半は、

(注3) 電気的に注入した電子・正孔のうち発光性再結合を起こして、外部放出したものの比率。

アモルファス Si で囲まれているが、これだと電子と正孔の閉じ込めが弱いとも考えられる。それとは、逆にナノクリスタル Si とアモルファス Si の界面に発光を促進する構造が存在し、それが発光効率を上げている可能性もある。このように、ナノクリスタルを発光素子に適用するためには、ナノクリスタル自体だけでなく、ナノクリスタル周囲の界面の構造も重要である。サイズが小さくなるにつれ、構成する全原子数に対して、界面に近い原子の数の割合が著しく大きくなるため、界面の影響が強まってくるのである。

また、発光素子の動作速度の問題もある。概算によると直径 2 nm のナノクリスタルを使った発光素子では、動作速度上限がせいぜい数 MHz 程度にしかならない。これでは、シリコンの電子回路の動作速度よりずっと遅くなる。電子と正孔をナノクリスタル内に注入すると、瞬時に発光性再結合が起きるような構造を作る必要がある。また、ナノクリスタルのサイズがさらに小さくなると、発光効率、動作速度ともに向上すると理論的に予測されているので⁽²⁾、さらにサイズ縮小ができれば、動作速度の問題も解決されていくであろう。その目安となるサイズは、だいたい 1 nm 程度であろうと予想される。現時点では、サイズが 1 nm のナノクリスタルを制御性良く作る技術は確立されておらず、高発光効率や高速応答の発光はほとんど確認されていない。しかしながら、ナノクリスタルの作製技術

も進歩しており、近い将来化合物半導体に迫る高発光効率・高速応答性をもつナノクリスタルが作製される可能性も十分に考えられる。

4 あとがき

Si をナノクリスタルにすることで、“発光しやすい”材料に変化させることができる。それを用いた発光素子作製の試みについて述べた。このように、Si ナノクリスタルは単なる Si とはまったく違った新しい物質と言える。この新物質を“モノ”にするために、ナノクリスタル作製技術を検討し、さまざまな基礎的データを積み上げながら研究を進めていく予定である。

文 献

- (1) 金光義彦、シリコンナノクリスタルの発光メカニズム、応用物理、65, 10, 1996, p.1061-1064.
- (2) Takagawara, T., et al. Theory of the quantum confinement effect on exitons in quantum dots of indirect-gap materials. Phys. Rev. B. 46, 23, 1992, p.15578-15581.



藤田 忍 FUJITA Shinobu, D. Eng.

研究開発センター 基礎研究所研究主務、工博。

半導体および磁性体のナノ構造を利用した素子の研究に従事。応用物理学学会員。

Advanced Research Lab.