

n型不純物とp型不純物を同時ドーピングしたSiナノ結晶の発光特性

福田真俊^A、藤井稔^A、林真至^A
神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻^A

Photoluminescence from P and B co-doped Si nanocrystal/borophosphosilicate glass multi-layer films

M. Fukuda^A, M. Fujii^A, S. Hayashi^A
*Department of Electrical and Electronic Engineering,
Graduate School of Engineering, Kobe University^A*

Multi-layer structures consisting of P and B co-doped Si nanocrystals (Si-ncs) and borophosphosilicate glass spacer layers were prepared and their photoluminescence properties were studied. Cross-sectional TEM observations revealed the growth of Si-ncs with narrow size distribution. The samples exhibited broad PL below the band gap energy of bulk Si crystal at room temperature. This low-energy PL suggests the growth of compensated Si-ncs. PL properties of multi-layer and single-layer samples were compared and they were found to be different. Especially, the PL intensity was largely enhanced by the formation of multi-layer structures.

1.はじめに

直径数ナノメートルのSi結晶であるSiナノ結晶は、量子閉じ込め効果によって電子状態がバルクSi結晶から大きく変化している。ナノ結晶のサイズが減少するにつれてバンドギャップが増大し、室温で可視発光を示す。Siナノ結晶の電子状態は、サイズ、形、表面状態の他に不純物のドーピングにより制御することが可能である。Siナノ結晶を構成する原子の数は数千個程度であるため、1個の不純物原子をドーピングするだけで非常に大きな不純物濃度をもつ。つまり少数の不純物ドーピングによってSiナノ結晶の電子状態を大きく変化させることができる可能性がある。

これまでに理論と実験の両面において、

不純物ドーピングによってSiナノ結晶の電氣的・光学的特性が変化することが明らかになっている[1-6]。実験においては、Siナノ結晶にPあるいはBを単独でドーピングすると、発光強度が減少することが明らかになっている[2,3]。一方、PとBを同時にドーピングすると、室温でバルクSiのバンドギャップ以下での高効率な発光を示す[4-6]。Siナノ結晶へのP,B同時ドーピングにより発光波長を変化させることが可能である。

しかしながら、P,B同時ドーピングSiナノ結晶の研究においては、マトリックスが軟化することによりナノ結晶のサイズ分布が非常に大きくなり、その結果としてドーピングされるP及びBの濃度分布が大きくなるという問題があった。これらの分布は発光特性に影響を

及ぼし、特性の議論を行う際に障害となっていた。

本研究では、サイズ分布が小さいP,B同時ドーピングSiナノ結晶を作製するため、多層膜構造の作製に着目した。Siナノ結晶を含む層と含まないスペーサー層を作製することで、Siナノ結晶のサイズ分布を減少させることが可能である。本研究では、P,B同時ドーピングSiナノ結晶層とスペーサー層からなる多層膜構造を作製し、その発光特性について研究を行った。

2. 試料と実験方法

本研究では多元同時スパッタリング装置を用いてP,Bを同時ドーピングしたSiナノ結晶を含む B_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 (BPSG)層(4 nm)と、Siナノ結晶を含まないBPSG層(10 nm)の各50層からなる多層膜を作製した。ターゲットにはSi、 SiO_2 、BSG(Borosilicate Glass)、PSG(Phosphosilicate Glass)を用いた。膜中のPおよびBの濃度はターゲットの印加電力を変えることによって制御した。同時に比較用としてSiナノ結晶を含むBPSG単層膜(500 nm)を作製した。作製した薄膜を窒素雰囲気中で熱アニールすることにより膜中にSiナノ結晶を成長させた。発光スペクトルの測定では、励起光源にHeCdレーザーの波長325 nmの発振線を用い、InGaAs diode arrayによって検出した。発光時間応答測定では波長405 nmの半導体レーザーによって励起し、近赤外用光電子増倍管によって信号を検出した。

3. 実験結果と考察

作製したP,B同時ドーピングSiナノ結晶多層膜の透過型電子顕微鏡による断面像を図1に示す。黒い斑点がSiナノ結晶であり、これ

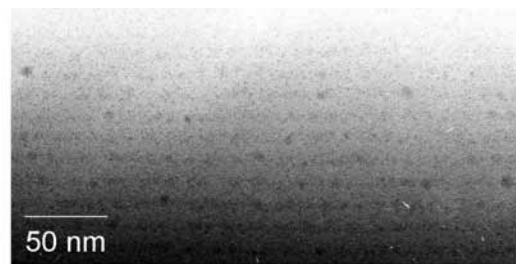


図1: P,B同時ドーピングSiナノ結晶/BPSG多層膜の透過型電子顕微鏡像。黒いスポットがSiナノ結晶であり、多層膜構造を形成している。

らが多層膜構造を形成していることがわかる。この像から得られたSiナノ結晶の平均サイズとサイズ分布は、それぞれ5.2 nm、0.98 nmであった。

図2に1200 °Cでアニールしたintrinsic及びP,B同時ドーピングSiナノ結晶の多層膜の室温での発光スペクトルを示す。intrinsicなSiナノ結晶は1.35 eVで発光を示す。PとBを同時にドーピングすることで発光ピークが低エネルギー側へシフトし、不純物濃度が最も高い試料では1.0 eVに発光ピークを持つ。

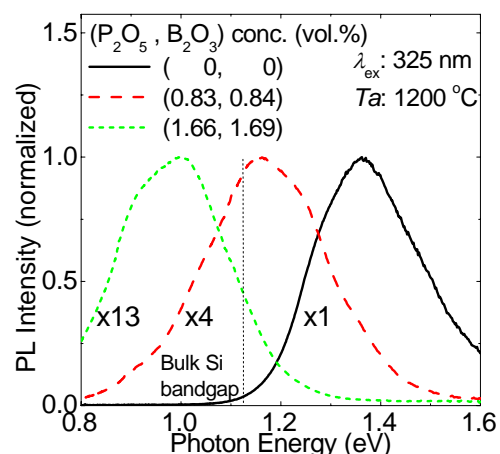


図2: P,B同時ドーピングSiナノ結晶/BPSG多層膜の発光スペクトル。実線はintrinsicなSiナノ結晶、破線と点線はP,B同時ドーピングSiナノ結晶のスペクトル。アニール温度は1200 °C。

1250 °Cでアニールした試料では0.9 eVで発光を示した。これらの試料はバルクSiのバンドギャップ以下で発光を示していることから、この発光起源は不純物ドーピングによってSiナノ結晶のバンドギャップ内に形成されたドナー準位とアクセプタ準位間の遷移であると考えられる。これらの結果から、キャリアが補償されたP,B同時ドーピングSiナノ結晶を含む多層膜が形成されたことがわかる。

次に単層膜の発光スペクトルとの比較を行う。図3に多層膜と単層膜との発光スペクトルの半値幅(FWHM)のピークエネルギー依存性を示す。intrinsicなSiナノ結晶の試料では、半値幅は多層膜のほうが小さくなっており、Siナノ結晶のサイズ分布は多層膜のほうが小さくなっていることがわかる。一方、P,B同時ドーピングSiナノ結晶では、ピーク位置が1.15 eV以下の試料においては半値幅はほぼ同じか、単層膜のほうが多層膜よりも小さくなっている。以上のことから、P,B同時ドーピングSiナノ結晶の半値幅はサイズ分布より

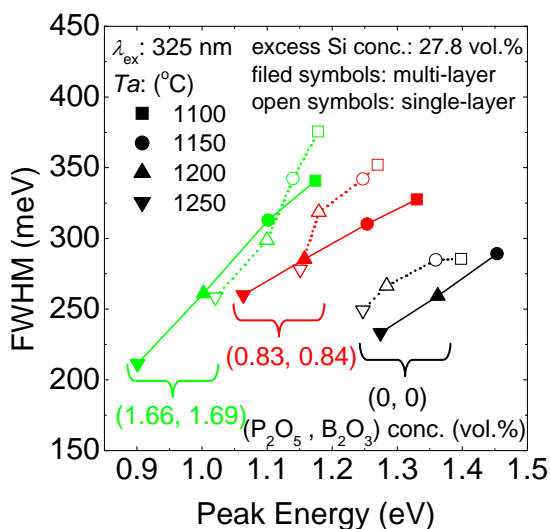


図 3: 発光スペクトルの半値幅のピークエネルギー依存性。実線は多層膜、点線は単層膜。アニール温度を 1100 °C から 1250 °C まで変化させている。

も濃度分布によって決定されていると考えられる。

図4(a)に多層膜の発光寿命を単層膜の発光寿命で割った値の検出エネルギー依存性を示す。intrinsicなSiナノ結晶ではこの値が1より大きく、発光寿命は単層膜のほうが短い。一方、P,B同時ドーピングSiナノ結晶では1より小さく、多層膜のほうが短くなっている。さらに発光強度を比較すると(図4(b))、P,B同時ドーピングSiナノ結晶の試料では多層膜のほうが発光強度が大きい。P,B同時ドーピングSiナノ結晶において、キャリアが完全には補償されていない場合には励起されたキャリアは余剰キャリアとAuger再結合することにより非発光に再結合する。つまり、発光に参与するのは完全に補償されたSiナノ結晶に限られる。したがって、図3(b)より、多層膜中においてキャリアが完全に補償されたP,B

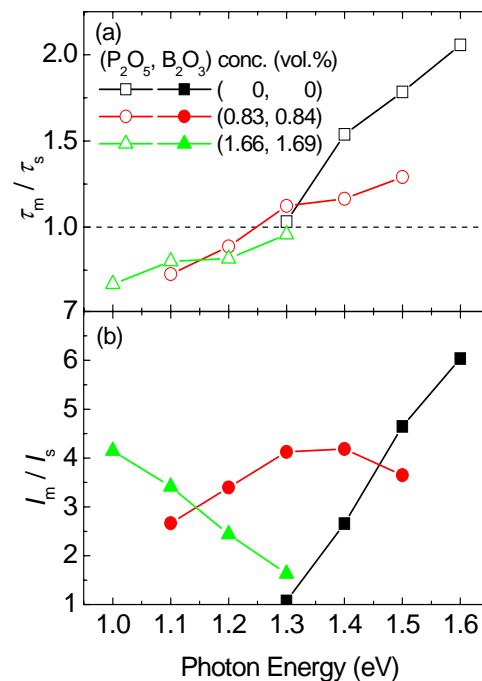


図 4:(a)多層膜と単層膜の発光寿命の比の検出エネルギー依存性。(b)多層膜と単層膜の発光強度の比の検出エネルギー依存性。

同時ドーブSiナノ結晶が単層膜中よりも数多く生成されたと考えられる。

4.まとめ

P,B同時ドーブSiナノ結晶とBPSGからなる多層膜を作製し、その発光特性を評価した。透過型電子顕微鏡写真により、サイズ分布の小さいP,B同時ドーブSiナノ結晶を含む層とBPSG層が多層膜構造を形成していることを確認した。この多層膜は室温で高効率な近赤外発光を示し、単層膜よりも強い発光強度を示した。このことから、P,B同時ドーブSiナノ結晶が多層膜中で単層膜よりも数多く生成されたと考えられる。

参考文献

- [1] S. Ossicini, E. Degoli, F. Iori, E. Luppi, R. Magri, G. Cantele, F. Trani and D. Ninno, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173120 (2005).
- [2] M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **83**, 7953 (1998).
- [3] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, Y. Yamamoto and K. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 206805 (2002).
- [4] M. Fujii, K. Toshikiyo, Y. Takase, Y. Yamaguchi, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **94**, 1990 (2003).
- [5] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, and S. Hayashi, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1158 (2004).
- [6] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, and S. Hayashi, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 211919 (2005)