

ポーラスシリコンの発光機構Ⅱ

——計算機によるSiクラスター構造研究——

畑本 豊*、江島 秀樹*、合田 一夫**

1. はじめに

近年、原子と巨視的性質を示すバルクとの中間にクラスターと呼ばれるものが存在し新しい物質相を示すものとして注目されている¹⁾。C₆₀等のフラーレン科学もその1つである。物質はあるサイズ（粒子数）以下では表面に存在する原子が多くなり、表面の影響を強くうけたものとなり、電子のエネルギー構造も変わり、通常物質相と異なる物性を示すようになる。近年、理論・実験的研究が精力的に数多く行われているSiクラスターはその代表的な例である²⁾。

今までの研究により、ポーラスシリコンのフォトルミネセンス（PL）には2種類の発光中心が存在することが明らかになっている。650nmの発光は非架橋酸素ラジカル（≡Si-O・）からの発光と一致する。一方、750nmからの発光は、アモルファスシリコン母相あるいはシリコン微結晶に埋められたクラスターによるものではないかと考えられている³⁾。シリコンはそのバンド構造が間接遷移型であり、バンドギャップが小さいので可視領域で発光はしない。本研究ではSiクラスターの構造が変化するとエネルギーギャップがどのように変化するかをコンピューターにより調べた。

2. Siクラスター

クラスターは、複数個の原子、分子が凝集してできる原子、分子の会合体であり、それぞれ原子クラスター、分子クラスターとよばれる。サイズは数原子から構成されるものから微粒子にまでわたり物質の種類によってさまざまである。

ポーラスシリコンで観察される微結晶は数 μm オーダーのものであるが、Si微結晶からの発光はないことが確認されている。したがって発光を決めるのはもっと小さい単位のクラスターと考えられ、クラスターは、構成する原子の価電子数、すなわち固体を構成する原子の結合の仕方で異なるため、ある特定の数（マジックナンバー）の原子で構成される構造をとる。Siクラスターのマジックナンバーは、理論的・実験的研究からSi₆、Si₁₀、Si₁₄、・・・の4原子周期と考えられている。

Si₆は2配位結合の原子、Si₁₀は2配位結合と3配位結合の原子の混成である。またそれ以上の大きなクラスターでも同様である。もしクラスターがバルクシリコンと同じsp³混成軌道を保とうとすると、クラスターは多くのダングリングボンドを持ち、それらの間の相互作用を考慮するとクラスターは最密構造に近くなる。クラスターのサイズが大きくな

*理工学研究科修士課程

**理工学部物理学科 助教授 放射線物性、固体電子物性

るとダングリングボンドの影響は小さくなり、最稠密に近い構造からバルク構造に近い状態になっていくと考えられている。このことは、クラスターが小さい程ダングリングボンドの影響が大きく、水素や酸素などの不純物との結合が行われやすい構造をとることを示唆している。

3. Siクラスターの発光特性

Siクラスターは、その物性や発光機構が未だ十分に解明されていない物質である。バルクSiは、そのエネルギーバンド構造が間接型の光学遷移を持ち、かつバンドギャップが1.1eVと非常に狭いことから可視領域の発光はしない。一方、Siクラスターはその特異な構造により、エネルギーバンド構造が直接型の光学遷移となり、かつバンドギャップの拡大が生じるため、高効率のバンド間直接電子-正孔再結合発光過程の発光をする。

ポーラスシリコンの750nm 付近の発光については、化成時間とともに長波長側へシフトしていく傾向があること、 $\equiv\text{Si-O}\cdot$ 以外の表面ラジカルや他の励起分子（原子）からの発光中心は考えられない（この波長付近には同定可能な発光中心が存在しない）ことから、陽極化成により生成したバルク中の種々のサイズのSiクラスターからの発光と考えられる³⁾。高分解能電子顕微鏡観察からポーラスシリコンの結晶構造はアモルファス相中に埋め込まれシリコン微結晶から構成されていることが報告されており、それらの表面は水素または酸素で終端されていると考えられている⁴⁾。このような物質の物性は、介在する微結晶の大きさに依存することが、鉄系アモルファス合金に関する研究から見いだされている⁵⁾。しかし、ポーラスシリコンの微結晶からの発光はないことが確認され、微結晶中に介在する原子クラスターが発光に関係し、そのクラスターの大きさの変化がクラスターのバンド構造の変化をもたらし、可視領域の再結合発光が起きていると考えられる。

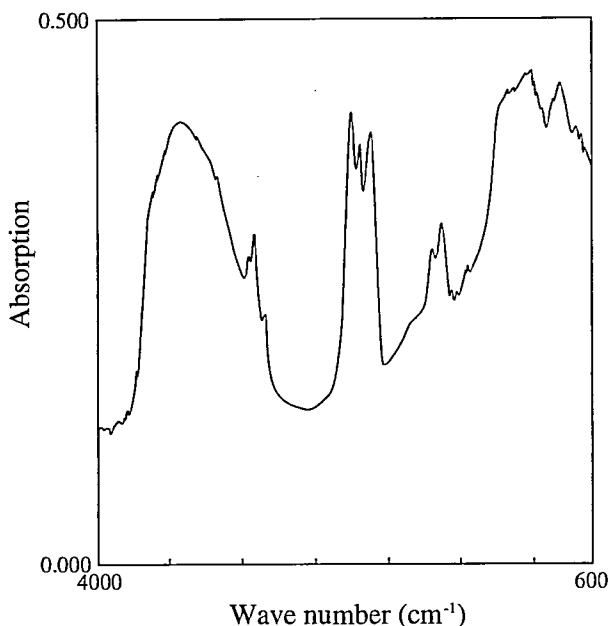


Fig.1 IR spectrum of porous silicon.

また、Fig. 1 にポーラスシリコンの赤外吸収 (IR) スペクトルの結果を示す。SiH_n($n=1\sim3$)の伸縮運動は2200cm⁻¹付近に、SiOのものは1100cm⁻¹付近に吸収のピークがあることが知られ、Siが水素と酸素で終端されていることがわかる。このようにポーラスシリコンの表面は水素、酸素などの不純物で覆われている⁶⁾。Siクラスターでは2章で述べたようにバルクシリコンと同じsp³混成軌道が保たれるとすると、クラスターは非常に多くのダングリングボンドを持つことになり、不純物を吸着結合しやすい構造になる。考えられる不純物は水素、酸素であり、それぞれ価電子を1個と2個を持ちさまざまな不純物クラスターが考えられる。Si₆クラスターの場合にはたとえばSi₆O_nH_{16-2n}($n=0\sim6$)で表され、Si₁₀クラスターの場合にはSi₁₀O_nH_{12-2n}($n=0\sim6$)で表される。ポーラスシリコンの発光は不純物クラスターに起因すると考えられるので、クラスターの不純物が置換されるとどのような発光が示されるかが問題となる。

このことを検証するために半経験的分子軌道法により水素及び酸素ターミネーションSiクラスターの電子構造の計算を行った⁷⁾。

4. シリコンクラスターの電子状態の計算

クラスターの最高占有分子軌道(HOMO)と最低非占有分子軌道(LUMO)とのエネルギー差の値をエネルギーギャップ ΔE_g と定義して、ターミネーション原子の種類、数を変えたときの ΔE_g を計算する。2つの状態間の遷移は光学的に許容であり、この ΔE_g が発光波長を決定する。計算にはプログラムパッケージ CAChe (ソニー・テクトロニクス) におけるプログラムMOPACを用い⁸⁾、Power Macintosh 9500システムで行った。MOPACはハートリー・フォック近似を用いた半経験的分子軌道法による有機化合物の電子状態等を計算するプログラムパッケージである。

今回計算したSiクラスターはマジックナンバーをもつクラスターのうち構造が最も単純なSi₆OH_{12-2n}($n=0\sim6$)である。すなわち、いす型シクロヘキサンC₆H₁₂の水素終端を酸素に置換していく。Table 1 にSi₆O_nH_{12-2n}クラスターの酸素終端原子の数(n)に対するHOMO、LUMOのエネルギー状態と ΔE_g を示す。また、Fig. 2 に示すように、初期のSi₆H₁₂の水素ターミネーションを酸素と置換していくと ΔE_g が減少していく。酸素のターミネーションが電子構造に与える効果は極めて顕著であることがわかる。しかし、水素及び

Table 1 Energy states and energy gap (ΔE_g) between HOMO and LUMO for Si₆O_nH_{12-2n} cluster by semiempirical molecular orbital calculations.

Si ₆ O _n H _{12-2n}	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE_g (eV)
Si ₆ H ₁₂	-9.123	-1.863	7.260
Si ₆ OH ₁₀	-8.270	-2.135	6.135
Si ₆ O ₂ H ₈	-8.301	-2.332	5.969
Si ₆ O ₃ H ₆	-8.098	-2.624	5.474
Si ₆ O ₄ H ₄	-7.224	-3.525	3.699
Si ₆ O ₅ H ₂	-7.416	-3.815	3.601
Si ₆ O ₆	-7.461	-3.808	3.653

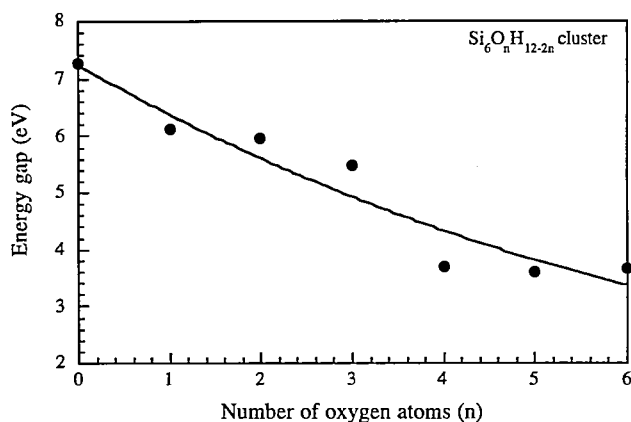


Fig.2 Energy gap vs number of terminated oxygen atoms (n) for the $\text{Si}_6\text{O}_n\text{H}_{12-2n}$ cluster.

酸素ターミネーション Si_6 クラスターからの発光では、ポーラスシリコンの発光波長には短かすぎることがわかった。

今回行った水素及び酸素ターミネーション Si_6 クラスター電子構造計算ではエネルギーギャップが、実験から得られた波長750nmに対する光子エネルギー1.65eVより大きい。これは Si クラスターの構成原子数に関係があると思われる。過去の水素ターミネーションクラスター計算において、シリコン原子数が20個程度の大きさで急激に ΔE_g が減少することが報告されていることから¹⁾、水素及び酸素ターミネーション Si_6 クラスターについても同様な原因が考えられる。そのためポーラスシリコンの発光には、水素及び酸素ターミネーション Si_6 クラスター以外のさまざまな水素及び酸素ターミネーション Si_n クラスター ($n>6$) が寄与しているものと考えられる。

最近、クラスター研究から、シリコンクラスターの最小構造が Si_{10} クラスターであることが報告されていることから、ポーラス層では Si_{10} が安定した状態で存在するものと考えられる。測定されたPLの750nmの発光中心は水素及び酸素ターミネーション Si_{10} と考えられる。さらにPLにおいて、化成電流密度と無関係に、化成時間に対してピークが長波長側にシフトしていく原因が、水素及び酸素ターミネーション Si_{10} 以外の水素及び酸素ターミネーション Si クラスター ($n>6$) に起因していると考えられる。クラスターモデルの最適化に際し構造決定のパラメーターが多い $n>6$ の場合の計算は、より詳細な構造の決定が必要なため、透過型電子顕微鏡(TEM)による構造解析とともに次の課題としている。

5. まとめ

ポーラスシリコンは Si クラスターが生成されていると考えられ、水素、酸素などの不純物で覆われている。半経験的分子軌道法計算を用いてクラスターの電子構造を考察した。 Si クラスターのエネルギーギャップが水素および酸素の終端原子の数によりeV単位で変化することが示された。エネルギーギャップをeV単位で変えられることはいろいろな色の発光素子の生成に道を開き、LED、固体レーザーの開発にも応用されることが期待される。

これからの新材料の創製、開発において、実験物理に並行してコンピュータの利用による研究が重要で期待されている。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、高分解能分析電子顕微鏡センター嘱託助手井上和久氏の修士論文が基となった。深く感謝致します。また、終始大変有益な助言を頂いた新技術事業団科学技術特別研究員大野秀樹博士に感謝致します。I R測定において、本学理工学部化学科教授の上田豊甫先生、赤間美文先生に多大なるご協力、ご助言を頂いたことに感謝致します。分子軌道計算では本学理工学部化学科野原香代博士にご協力頂いたことに感謝致します。最後に、実験を精力的に行っていただいた卒業研究生に感謝致します。なお、本研究の一部は大学特別研究費の助成の下で行われました。

参考文献

- 1) 原 邦彦: バリティ、10, 6 (1995)
- 2) 新井敏弘: 表面科学、14, 28 (1993)
- 3) 井上和久、大野秀樹、合田一夫: 明星大学研究紀要、No.32 (1995)
- 4) L.T. Canham, MRS Symposia Proceedings, 256, 3 (1992)
- 5) 松原英一郎、蔣 徳煊、深道和明、早稲田嘉夫: 日本金属学会会報、32, 104 (1993)
- 6) Y. Kanemitsu: Physical Review B 49, 20 (1994)
- 7) R.Kumar, Y.Kitoh, K.Shigematsu and K.Hara: Jpn. J. Appl. Phys. 33, Pt.1, 1B (1994)
- 8) 平野恒夫、田辺和俊: 分子軌道法MOPACガイドブック (2 訂版)、海文堂出版 (1996)