

# ドレスト光子によるバルク結晶シリコン発光素子

大津 元一・川 添 忠

## Bulk Crystal Silicon Light Emitting Devices Using Dressed Photons

Motoichi OHTSU and Tadashi KAWAZOE

Physical pictures of dressed photons and dressed-photon-phonons are described. Based on the principle of dressed photon generation, fabrication and operation of light emitting devices using a bulk crystal silicon are reviewed. For fabrication, unique annealing is used by the dressed-photon-phonons. Light emission characteristics of near infrared light emitting diode are presented. Characteristics of visible light emitting diodes, near infrared laser, and related devices are also reviewed.

**Key words:** dressed photon, phonon, silicon, light emitting diode, laser

シリコン (Si) は古くから電子回路用素子に使われているが、間接遷移型半導体であるため発光効率が低く、発光素子用の材料としては不適當と考えられてきた。しかし最近ではこれを発光素子に使う試みが多くなされている。たとえば可視光領域では多孔質 Si<sup>1)</sup>、Si と SiO<sub>2</sub> の超格子構造<sup>2)</sup>、SiO<sub>2</sub> 中の Si ナノ凝集粒子<sup>3)</sup> が用いられ、赤外線領域では Er が添加された Si<sup>4)</sup>、Si と Ge の混晶量子構造<sup>5)</sup> が用いられている。これらに対し、従来の電子素子に用いられているバルク結晶 Si の p-n 接合によって高効率の電界発光素子を実現すれば、応用範囲がひろがる。本稿では、ドレスト光子 (dressed photon: DP) の原理に基づきバルク結晶 Si を加工してこのような発光素子を実現する方法について紹介する。

### 1. ドレスト光子フォノンによる発光

ドレスト光子 (DP) はナノ寸法領域において光子と電子とが結合した状態を表す準粒子である<sup>6,7)</sup>。なおナノ寸法領域では光の量子化のための共振器を設定することができず、波数と運動量は保存量とはならない。したがって単一周波数、単一モードの光がナノ寸法物質 (ナノ物質) に入射した場合でも、ナノ物質中および表面で生じる光・電子相互作用を記述するためには、無数のモードの光と無数のエネルギー準位の電子を考える必要がある。この相互作

用の結果生じる DP は入射光とは異なり無数の周波数を有し、そのスペクトルは無数の変調側波帯からなる。これらの側波帯が近隣のナノ物質中の電子を励起・脱励起すると新規な光吸収・放出が可能となる。また、DP の発生する系 (ナノ系) は巨視的寸法の光と物質 (巨視系) に囲まれているので、DP を介したナノ物質間の相互作用エネルギーは巨視系により遮蔽され、ナノ物質の寸法程度の有効長をもつ空間特性を示す。すなわち DP の場合は入射光の波長よりずっと小さい寸法で空間的に変調されナノ物質表面に局在するので、従来の光・物質相互作用で用いられてきた長波長近似が破綻し、その結果電気双極子禁制遷移も許容される。DP はさらにコヒーレント状態のフォノンとも結合し、ドレスト光子フォノン (DPP) とよばれる準粒子が発生する。この準粒子はナノ物質中の結晶格子に不純物原子が含まれている場合、そこに局在しやすい<sup>8)</sup>。これによりフォノンが関与する新規の励起・脱励起が可能となるので、対象となるナノ物質についてはその中の電子の状態のみでなく、それとフォノンの励起状態との直積で表される状態を考える必要が生じる。

間接遷移型半導体の場合、価電子帯、伝導帯のエネルギー帯の頂点、底における波数ベクトル (運動量) の向きと大きさは互いに異なるので、帯間遷移のためには運動量の異なる電子と正孔とが再結合しなければならない。その

際、運動量の保存則を満たすためには光子のほかに運動量をもつフォノンも同時に放出する必要があるが、電子・正孔対とフォノンの相互作用は小さく、その確率は低い。しかし上記の DPP はフォノンを含むので、伝導帯中の電子とフォノンの相互作用は大きく、間接遷移型半導体でも再結合による自然放出の確率は直接遷移型半導体における確率と同程度まで大きくなる。その結果 DPP が自然放出されるが、その一部は伝搬光に変換されるので発光素子が実現する。

## 2. 発光素子の自律的な加工

Si のバルク結晶を用いて発光素子を実現するためには DPP を 2 回使う。その 1 つは自然放出光を発生させ発光素子として動作させるためである。もう 1 つは発光素子を作製する際、自然放出に適した不純物濃度の空間分布を自律的に制御するためである。本章では後者について記し、前者の発光特性は次章で紹介する。

n 型 Si 結晶基板を用いて発光ダイオード (LED) を作製する場合を例にとろう。この基板の表面部分に不純物 (ボロン:B) を添加すると、添加部分は p 型になり、p-n ホモ接合が形成される。これに正負の電極用の金属膜を付けるが、そのうち正電極には透明な ITO 膜を用いる。その後順方向電流を注入し、ジュール熱を発生させて結晶基板を加熱しアニールを行う。これにより B は拡散し、その濃度の空間分布が変化する。その際 ITO 膜をととして外部から光を結晶基板に照射し、B 濃度の空間分布を制御する。この制御に関して光照射の効果は、下記のように入射光の光子エネルギー  $h\nu_{\text{anneal}}$  と、Si のバンドギャップエネルギー  $E_g$  ( $= 1.12 \text{ eV}$ : 吸収端波長  $\lambda_c = 1.11 \mu\text{m}$ ) との大小関係に依存する。

(1)  $h\nu_{\text{anneal}} < E_g$  の場合: 照射光は Si に吸収されないため、B が低濃度・均一のため DPP が発生しにくい場所では光照射の効果は表れない。しかし高濃度・不均一の間所では前章で述べたように不純物原子としての B 周囲に DPP が発生し局在しやすいことから、光照射の効果が表れる。すなわち伝導帯中の電子は DPP に含まれるフォノンと運動量を授受し、価電子帯に脱励起する。その結果、入射光に駆動され誘導放出が生じ、伝搬光が発生する。この伝搬光は結晶基板外部に伝搬するので、電流注入により加えられた電気エネルギーの一部は光エネルギーとして外部に散逸する。すなわち、光照射により加熱量は減少し、アニールによる B の拡散は抑制される。ここで  $h\nu_{\text{anneal}} < E_g$  であることから上記の脱励起は次の 2 段階からなる。第 1 段階では初期状態 (伝導帯の電子状態とフォノンの熱平衡

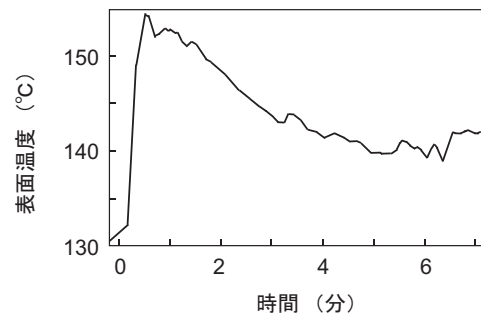


図 1 結晶基板の表面温度の時間変化。

状態との直積で表される状態) から入射光に駆動され、中間状態 (価電子帯の電子状態とフォノンの励起状態との直積で表される状態) に遷移する。これは電気双極子許容遷移なので、その際の誘導放出の結果 DPP とともに伝搬光が発生する。第 2 段階ではこの中間状態から終状態 (価電子帯の電子の基底状態および中間状態より低エネルギーのフォノンの励起状態との直積で表される状態) に遷移する。これは電気双極子禁制遷移なので DPP のみを発生する。その後フォノンは熱平衡状態へ緩和する。上記の第 1 段階で発生した伝搬光のエネルギーが結晶基板外部に散逸する。

(2)  $h\nu_{\text{anneal}} > E_g$  の場合: DPP が発生しにくい場所では光吸収が生じ、電子は伝導帯へと励起される。この励起に寄与しない余剰のエネルギー ( $h\nu_{\text{anneal}} - E_g$ ) は熱エネルギーに変わり結晶基板を加熱する。一方、DPP が発生しやすい場所では (1) と同様に誘導放出が生じ、伝搬光が発生する。すなわち光照射により加熱量は減少し、アニールによる B の拡散は抑制される。なお、この場合、 $h\nu_{\text{anneal}} > E_g$  であることから脱励起は 1 段階である。

(1), (2) の場合とも、B 濃度の空間分布に依存した DPP の発生しやすい程度に応じて B の拡散が自律的に制御され、B 濃度の独特の空間分布が形成される。(1), (2) の場合について、光照射により結晶基板温度が減少、増加する様子が測定されている<sup>9,10)</sup>。(1) の例として、図 1 は光子エネルギー  $h\nu_{\text{anneal}}$  の値が  $0.95 \text{ eV}$  (波長  $1.30 \mu\text{m}$ ) のレーザー光 (光パワー密度  $10 \text{ W/cm}^2$ ) を照射した場合のアニール開始後の結晶表面温度の時間変化を示す<sup>11)</sup>。表面温度は電流注入による発熱によって急上昇した後、光照射によって下降し一定値に達している。なお、結晶内部の温度は約  $300^\circ\text{C}$  程度と推定されている。アニール前後での結晶内部での B 濃度の空間分布の差異はアトムプローブ法により計測されている<sup>12)</sup>。

上記 (1), (2) の過程が進むにつれ、発生した誘導放出光が結晶内部を伝搬するので、上記の過程は光照射領域に

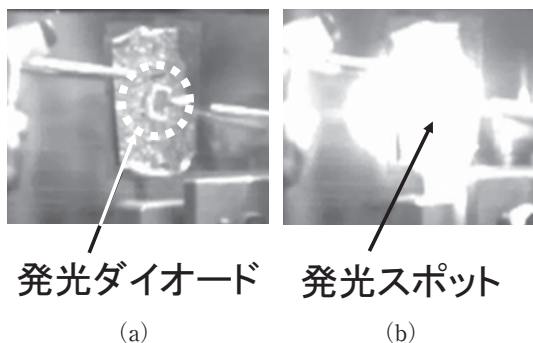


図2 作製されたLEDの外観。(a), (b)はおのおの電流非注入時, 注入時。

とどまらず結晶全体に自律的に広がる。こうして形成された領域境界でのB濃度の空間分布は、LEDとしての動作の際にDPPを効率よく誘起するのに適している。誘導放出と自然放出の確率は互いに比例するので、DPPの発生しやすい領域では自然放出も起こりやすく、十分効率の高いLEDが実現する。さらに、このB濃度の空間分布はアニール時の光照射によって形成されることから、作製されたLEDはこの照射光の光子エネルギー  $h\nu_{\text{anneal}}$  に相当する光を発生する。すなわち、発光波長はアニールのために使用する照射光の光子エネルギーによって制御される。

### 3. 発光素子の特性

前章(1)の方法により作製された近赤外線LEDのおもな特性を紹介しよう。図2(a), (b)はおのおの電流非注入時、電流注入時のLEDの外観を赤外CCDカメラにより撮影した写真である<sup>11)</sup>。図2(b)の場合の投入電力は11 W、発光パワーは1.1 Wに達し、高輝度発光している。図3は作製されたデバイスの発光スペクトルである(注入電流密度  $1.5 \text{ A/cm}^2$ )。なお既存の方法で作製された市販のSiフォトダイオード(浜松ホトニクス製S3590)もわずかに発光するので、参考のためにその発光スペクトルを曲線Aに示す(注入電流密度  $0.2 \text{ A/cm}^2$ )。曲線Aでは発光スペクトルが  $E_g$  より高エネルギー側に分布している<sup>13)</sup>。これはSi中のフォノン散乱による間接遷移の結果生じる微弱な発光である。一方、曲線B～Dは前章(1)に従いおのおの1分間、7分間、30分間のアニールにより作製されたLEDの発光スペクトルである。これらの形は曲線Aとは大きく異なっており、発光スペクトルは  $E_g$  以下の低エネルギー側に広がっている。0.8 eV以下での発光強度の減少は光検出器の感度限界に起因しており、実際の発光スペクトルはさらに低エネルギー領域にも広がっている。これらのうち曲線Dでは、 $E_g$  の位置に明瞭な発光ピークは存在せず、加工の際に照射した光の光子エネルギー  $h\nu_{\text{anneal}}$  (=

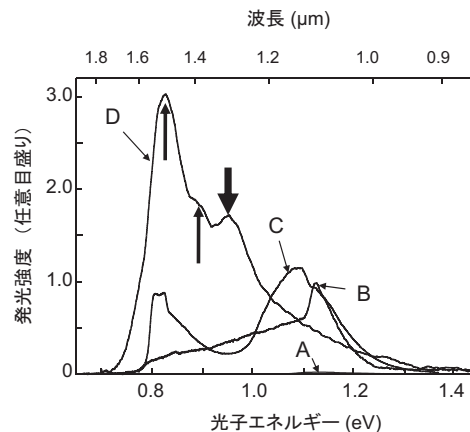


図3 発光スペクトル。曲線Aは市販のSiフォトダイオード。曲線B, C, Dはアニール時間がおのおの1分, 7分, 30分の場合。下向き矢印はアニールの際に照射した光の光子エネルギー  $h\nu_{\text{anneal}}$  の値を示す。2つの上向き矢印はフォノンの寄与を示す。

0.95 eV、波長  $1.30 \mu\text{m}$ ) に相当する領域にピーク(下向き矢印)が現れており、これは照射光によってB濃度の空間分布が制御されたことを意味する。なお、2つの上向き矢印の位置(0.83 eV, 0.89 eV)および下向き矢印の位置の間隔はおおよそ0.06 eVであり、これはSiの光学フォノンのエネルギーと一致している。すなわち0.95 eVのエネルギーをもつDPPが1個の光学フォノンを放出し通常的光子に変わる過程、および2個の光学フォノンを放出して光子に変わる過程におおよその対応している。これらの過程は、ここで議論している発光が前章(1)のようにフォノンのエネルギー準位を中間状態として使われることを証明している。

フォノンに起因する発光スペクトルの特性とシミュレーションとの比較から、電子正孔対とフォノンとの結合の大きさを表すHuang-Rhys因子<sup>14)</sup>は  $4.08 \pm 0.02$  と推定されている<sup>15)</sup>。これは通常のSiバルク結晶の値に比べ  $10^2 \sim 10^3$  倍大きく、本LEDの発光がDPPに起因することを示している。また、コヒーレント状態の縦モード光学フォノンがDPと結合しDPPを形成していることが、ポンププローブ分光により確認されている<sup>16)</sup>。

30分間のアニールで作製されたLEDからの発光のうち光子エネルギー  $h\nu = 0.73 \text{ eV}$  (波長  $1.70 \mu\text{m}$ ) 以上での発光成分に関し、外部電力変換効率1.3%、微分外部電力変換効率5.0%であった(注入電力11 Wのとき)。また電流密度  $I_d$  と発光パワー密度  $P_d$  の関係は二次式  $P_d = 0.04I_d^2$  で表された。これは前章(1)のように自然放出が2段階の過程によることに起因する<sup>11)</sup>。

図4にはこれまでに作製された近赤外線LEDの外部量子効率の向上の様子を示す。産学連携による技術開発の結

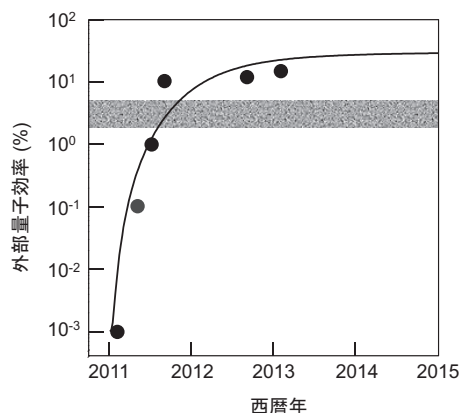


図4 近赤外線のLEDの外部量子効率の値の増加の様子。実線の曲線はロジスティック曲線を表す。網掛け部分は実用化されているInGaAs製の波長1.3  $\mu\text{m}$ のLEDの値を示す。

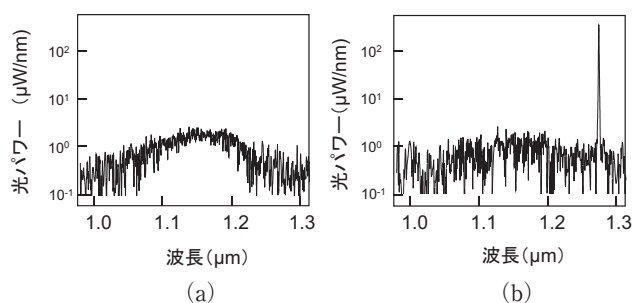


図5 レーザーの発振スペクトル。(a) 発振閾値以下、(b) 発振閾値以上。

果、2013年2月の段階で15%に達しており、この値はInGaAs（直接遷移型半導体）を用いて実用化されている波長1.3  $\mu\text{m}$ のLEDの値（2%～5%、たとえば浜松ホトニクス製L7866, L10822）より大きい。図中の実線は個体群成長、技術の進歩、商品の販売数の変化などを表すのに使われているロジスティクス曲線であり、これは黒丸に示す数値にあてはめたものである。両者は互いによく合っており、技術が本従来の技術開発と同様の進展をしていることがわかる。

以上のほか、Siのバルク結晶を用いて赤・緑・青色の可視光を発生するLED<sup>10)</sup>が作製されている。さらに、Siと同様の間接遷移型半導体のGaPを用いて黄・緑色の可視光を発生するLED<sup>17)</sup>、SiCを用いて青～紫色<sup>18)</sup>、紫外<sup>19)</sup>、さらには白色<sup>20)</sup>を発生するLEDが作製されている。加えて関連する発光素子としてSiを用いたLEDによる光・電気弛張発振器<sup>21)</sup>、光増幅機能を有する近赤外線のSiフォトダイオードなどが作製されている<sup>22)</sup>。

最後に、前章と同様の方法で作製された近赤外線レーザー<sup>23)</sup>を紹介しよう。これは長さ500  $\mu\text{m}$ のリッジ導波路を有するファブリー・ペロー共振器型構造を有し、その発

振閾値電流密度は1.1  $\text{kA}/\text{cm}^2$ である。図5(a), (b)はおのの閾値以下、閾値以上の発振スペクトルであり、後者の鋭い発振スペクトルから発振波長が1.27  $\mu\text{m}$ であることがわかる。

ドレスト光子の原理にもとづき、間接遷移型半導体であるSiのバルク結晶によりLED、レーザーなどの発光素子を実現した。この技術は関連する他の材料にも展開され、それらの発光波長は近赤外線～可視域全体をカバーしつつある。今後の技術開発とともに、新しい応用の発展が期待される。

本研究の一部は文部科学省科学研究費助成金(B)(課題番号24360023)「ドレスト光子フォノンによる間接遷移型半導体の電流注入発光とその波長制御」によった。

## 文 献

- 1) K. D. Hirschman, L. Tysbekov, S. P. Duttagupta and P. M. Fauchet: "Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits," *Nature*, **384** (1996) 338-341.
- 2) Z. H. Lu, D. J. Lockwood and J.-M. Baribeau: "Quantum confinement and light emission in  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  superlattices," *Nature*, **378** (1995) 258-260.
- 3) T. Komoda, J. Kelly, E. Cristiano, A. Nejim, P. L. F. Hemment, K. P. Homewood, R. Gwilliam, J. E. Mynard and B. J. Sealy: "Visible photoluminescence at room temperature from microcrystalline silicon precipitates in  $\text{SiO}_2$  formed by ion implantation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **96** (1995) 387-391.
- 4) S. Yerci, R. Li and L. Dal Negro: "Electroluminescence from Er-doped Si-rich silicon nitride light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 081109.
- 5) S. K. Ray, S. Das, R. K. Singha, S. Manna and A. Dhar: "Structural and optical properties of germanium nanostructures on Si (100) and embedded in high-k oxides," *Nanoscale Res. Lett.*, **6** (2011) 224-233.
- 6) 大津元一：ドレスト光子（朝倉書店、2013）pp. 10-32.
- 7) M. Ohtsu: *Dressed Photons* (Springer, Berlin, 2013) pp. 11-36.
- 8) Y. Tanaka and K. Kobayashi: "Optical near field dressed by localized and coherent phonons," *J. Microscopy*, **229** (2008) 228-232.
- 9) K. Kitamura, T. Kawazoe and M. Ohtsu: "Homojunction-structured ZnO light-emitting diodes fabricated by dressed-photon assisted annealing," *Appl. Phys. B*, **107** (2012) 293-299.
- 10) M.-A. Tran, T. Kawazoe and M. Ohtsu: "Fabrication of a bulk silicon p-n homojunction-structured light-emitting diode showing visible electroluminescence at room temperature," *Appl. Phys. A*, **115** (2013) 105-111.
- 11) T. Kawazoe, M. A. Mueed and M. Ohtsu: "Highly efficient and broadband Si homojunction structured near-infrared light emitting diodes based on the phonon-assisted optical near-field process," *Appl. Phys. B*, **104** (2011) 747-754.
- 12) 和田直樹, 水島彩子, 川添 忠, 大津元一: "ELスペクトルの評価によるホモ接合Si-LED内のフォノンと電子正孔対との結合制御と評価", 第61回応用物理学会春季学術講演会予稿集(2014) 18a-F12-7.
- 13) R. A. Milano, P. D. Dapkus and G. E. Stillman: "An analysis of the performance of heterojunction phototransistors for fiber

- optic communications,” IEEE Tran. Electron Devices, **29** (1982) 266–274.
- 14) K. Huang and A. Rhys: “Theory of light absorption and non-radiative transitions in *F*-centres,” Proc. R. Soc. London, Ser. A, **204** (1950) 406–423.
  - 15) M. Yamaguchi, T. Kawazoe and M. Ohtsu: “Evaluating the coupling strength of electron-hole pairs and phonons in a 0.9  $\mu$ m-wavelength silicon light emitting diode using dressed-photon-phonons,” Appl. Phys. A, **115** (2013) 119–125.
  - 16) N. Wada, M.-A. Tran, T. Kawazoe and M. Ohtsu: “Measurement of multimode coherent phonons in nanometric spaces in a homojunction-structured silicon light emitting diode,” Appl. Phys. A, **115** (2013) 113–118.
  - 17) 林 拓朗, 川添 忠, 大津元一: “ホモ接合 GaP の高エネルギー準位からの EL 発光”, 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集 (2012) 13p-F8-11.
  - 18) T. Kawazoe and M. Ohtsu: “Bulk crystal SiC blue LED with p-n homojunction structure fabricated by dressed-photon-phonon-assisted annealing,” Appl. Phys. A, **115** (2013) 127–133.
  - 19) Q. H. Vo, 川添 忠, 大津元一: “二光源によるドレスト光子フォノン援用アニール法を用いた SiC-LED の作製”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 (2014) 18a-F12-10.
  - 20) 川添 忠, 大津元一: “ドレスト光子を利用したホモ接合 Si-LED の作製および動作原理と検証実験”, 第 59 回応用物理学関連連合講演会予稿集 (2012) 17p-B11-1.
  - 21) N. Wada, T. Kawazoe and M. Ohtsu: “An optical and electrical relaxation oscillator using a Si homojunction structured light emitting diode,” Appl. Phys. B, **108** (2012) 25–29.
  - 22) H. Tanaka, T. Kawazoe and M. Ohtsu: “Increasing Si photo-detector photosensitivity in near-infrared region and manifestation of optical amplification by dressed photons,” Appl. Phys. B, **108** (2012) 51–56.
  - 23) T. Kawazoe, M. Ohtsu, K. Akahane and N. Yamamoto: “Si homo-junction structured near-infrared laser based on a phonon-assisted process,” Appl. Phys. B, **107** (2012) 659–663.

(2014 年 2 月 15 日受理)