多孔質 Si 可視発光のその場フォトルミネセンス, ラマンおよび赤外分光法による研究^{*1}

和田山智正^{*2} 有金 剛 八田 有 尹

東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 10 (2004), pp. 873-879
© 2004 The Japan Institute of Metals

Visible Light Emission from Porous Si Investigated with *In-situ* Photoluminescence, Raman, and IR Spectroscopies

Toshimasa Wadayama^{*2}, Tuyoshi Arigane and Aritada Hatta

Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

Visible light emission from porous silicon (PS) has been investigated *in-situ* with photoluminescence (PL), Raman, and transmission IR spectroscopies in an ultra-high vacuum. The PL intensity of as-anodized PS was significantly decreased by the first exposure to thermoelectrons accompanied by the intensity reduction of the IR absorption bands due to hydrogenated Si species (Si-H_x ; $x=1-3$). Upon subsequent exposure to H atoms the lost PL intensity was almost recovered but never exceeded its original intensity. This PL recovery was accompanied by regeneration of the Si-H_x bonds. In contrast, an exceeding recovery was observed for the thermoelectron-treated PS after exposure to H_2O or O_3 . Simultaneous IR measurements revealed that Si-OH or Si-O bonds were formed at the PS surface. These results demonstrate that the PL of the PS is closely related to the oxygen-included surface chemical bonds.

(Received April 21, 2004; Accepted August 12, 2004)

Keywords: porous silicon, photoluminescence, thermoelectron, infrared absorption spectroscopy, Raman spectroscopy

1. 序

電気化学的に作製された多孔質 Si (PS) が室温において非常に強い可視発光を示すことが報告されて以来¹⁾, PS のオプトエレクトロニック特性が注目されているがその可視発光機構については未だに議論がある. PS 可視発光に対する最初のモデルは Canham によって提案された, Si 量子細線状構造における電子-正孔対の再結合 (量子閉じ込め) を基にしたものである^{1,2)}. これ以外にも, 発光性の Si 化合物³⁻¹⁰⁾ や non-bridging oxygen hole center (NBOHC)^{11,12)} の存在も PL を説明するモデルとして提案されている.

PS の可視発光機構を議論する上での問題点のひとつに, その物理的, 化学的構造が非常に複雑な点があげられる. PS は多様なナノ構造を有するため, そのサイズと形態を一意に決定することは困難である. また, 化成後の PS 表面 Si 原子は水素, 酸素, 水酸基などで終端されていることが赤外吸収測定から明らかになっているが, そのような表面化学結合は雰囲気に対して非常に敏感であり¹³⁻¹⁵⁾, 大気中あるいは真空度があまりよくない場合, その表面化学状態を規定することはやはり困難となる. さらに, PS の可視発光特性は

陽極化成条件や化成後の諸処理により大きく変化することが知られているが^{6,16,17)}, 報告の多くは陽極化成後の PS を大気中で測定した結果に基づいている. したがって, 大気中に存在する酸素や水蒸気などによる PS 表面化学構造の変化は不可避であり, 測定される PS 可視発光の解釈をさらに複雑なものとしている. すなわち, 表面化学結合の可視発光特性に与える影響について, 現在まで明確な結論は得られていないといえる. 化成直後の PS 表面化学構造を制御条件下で変化させ, その前後における可視発光および赤外分光測定をその場 (*in-situ*) で行うことは, PS 表面化学種がどのように可視発光に寄与するかを議論する上で重要である.

水素終端 Si 単結晶表面に対して熱電子を超高真空 (UHV) 中で暴露すると表面 Si-H 結合が切断されダングリングボンドが生成する¹⁸⁾. 同様のことは PS 表面でも起こると考えられる. 形成されたダングリングボンドの化学反応性は非常に高いものの, UHV 下では実験的な時間スケール内においてダングリングボンド状態を維持することができる. したがって, ダングリングボンドへの反応性ガス暴露による PS 表面化学構造の制御が可能である. 本研究においては, 陽極化成により作製した PS 表面への熱電子暴露に引き続いて H 原子, H_2O , O_3 をそれぞれ個別に暴露した際の可視発光, ラマンおよび赤外スペクトルの変化を UHV 中で *in-situ* 測定した. それらの暴露により PS 表面に Si-H, Si-OH あるいは Si-O 結合が形成されるとともに, 可視発光特性は大きく

^{*1} Mater. Trans. 44 (2003) 1394-1399 に掲載

^{*2} Corresponding author, E-mail address: wadayamt@material.tohoku.ac.jp

変化した。また、PS への熱電子暴露により可視発光強度は著しく低下した。同時に、PS 表面の Si-H_x ($x=1-3$) 種による赤外吸収強度も低下したが、その割合はわずかであった。熱電子処理後の PS に H 原子暴露を行うと、可視発光強度および Si-H_x に関する赤外吸収強度は回復した。H 原子に代えて、 H_2O や O_3 を暴露すると化成後の PL よりも強い PL が観測されたが、表面に Si-OH や Si-O 結合が形成されることが赤外分光測定からわかった。一方、PS 中の Si 微結晶の LO フォノンバンドは、上記熱電子、H 原子、 H_2O 、 O_3 暴露によって変化しなかった。以上の結果は、PS の可視発光特性が表面の Si-O および Si-OH 結合に強く関連していることを示している。

2. 実験

PS は p 型 Si(100) ウエハー ($8.5 \times 10^2 - 11.5 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})$) を 46 mass% のフッ化水素 (HF) 水溶液中、電流密度 100 A/m^2 で 600 秒間陽極化成することにより作製した。あらかじめウエハー裏面に Al 薄膜を真空蒸着することにより良好なオーミック接合を形成させた。レーザー顕微鏡観察から約 $2 \mu\text{m}$ の厚さの PS 層が形成されていることがわかった。PS を純水中でリンスした後、大気中で乾燥し、ステンレス鋼製の真空チャンバー (真空度 $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 以下) に保持した。PS 試料に熱電子を 30 秒間暴露し、引き続いて H 原子、 H_2O 、あるいは O_3 を室温で暴露した。熱電子はチャンバー内の W 製フィラメントを約 2000 K に加熱することにより発生させた¹⁸⁾。H 原子は $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の H_2 存在下で、チャンバー内の W フィラメントを加熱して得た¹⁹⁾。 H_2O の暴露は、超純水をガラスセル中において 3 回程度凍結-排気サイクルを繰り返す、その蒸気をチャンバー内に 133 Pa の圧力で導入することにより行った。 O_3 は $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の O_2 存在下において、低圧水銀灯 (12 W) からの紫外線 (波長: 185 nm) を石英製窓から照射することにより発生させた。PS のその場 PL, ラマン, および赤外測定は、以前に報告した装置を用いて行った^{20,21)}。UHV 中に保持した PS の PL およびラマン散乱光はポリクロメーター (JASCO CT25TP) により分光し、液体窒素冷却した CCD (Princeton ST130) により検出した。検出システムにはパーソナルコンピュータ (NEC PC9801) を接続し、データの取り込みと処理を行った。He-Cd レーザー (波長 441.6 nm ; 出力 80 mW) を PL およびラマン励起光源として用い、CCD 露光時間をそれぞれ 1 s (PL) および 1200 s (ラマン) とした。PS 試料の赤外透過スペクトル (分解能 4 cm^{-1} , 積算回数 128 回) 測定には DTGS 検出器を備えたフーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光器 (Bomem, MB100) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 熱電子-H 原子暴露

Fig. 1 に示したのは熱電子とその後の H 原子暴露に伴う PS の *in-situ* PL スペクトル変化である。スペクトル (a)–(c) は、それぞれ熱電子暴露前後および H 原子暴露後に測定

Fig. 1 *In-situ* PL spectral changes of the PS by the exposures to thermoelectrons/H atoms. Spectra (a), (b) and (c) were recorded before (as-anodized) and after exposure to thermoelectrons, and after subsequently to H atoms, respectively.

したものである。化成直後の PS 試料は 760 nm をピークとする PL バンドを示すが、スペクトル (a) および (b) から明らかに熱電子暴露によりその強度は著しく減少する。また熱電子処理 PS の PL は、Fig. 1(c) に示すように、その表面に H 原子を暴露することにより回復する。熱電子を水素終端 Si 単結晶表面に暴露するとダングリングボンドが生成し、さらに H 原子の暴露により再び水素で終端されることが実験的に知られている¹⁸⁾。したがって、Fig. 1 に示した PL バンド強度の減少と回復は PS 表面の水素終端状態の変化によることが示唆される。

Fig. 2 は化成直後の PS に熱電子およびその後に H 原子を暴露したときの赤外吸収スペクトルである。比較のために、熱電子を暴露する前のスペクトルを (a) に示した。 2140 , 2114 , 2088 および 920 cm^{-1} に見られる吸収バンドは、それぞれ、 Si-H_3 , Si-H_2 , Si-H 伸縮振動, SiH_2 変角振動に帰属される^{6-8,23)}。スペクトル (a) において Si-O 伸縮振動に基づく²³⁾ 吸収が $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$ にかけて見られるので、PS は UHV チャンバー内に導入する前に部分的に酸化されていることがわかる。また、熱電子照射により Si-H_x による吸収バンド強度は減少し H 原子暴露により回復するが、 Si-O 伸縮振動領域においてはほとんど変化がない。Mochizuki および Mitsuda は Si ダングリングボンドが非放射性的な発光中心となることを述べている²²⁾。したがって、Fig. 1(b) に示した PL 強度の減少は熱電子暴露により生じた Si ダングリングボンドによるものと考えられる。また Fig. 1(c) に示した PL 強度の回復は、H 原子暴露によりダングリングボンドが再び水素終端されたため PL 強度が回復すると説明される。

PS 中に存在する Si ナノ結晶の平均粒径は、LO フォノンバンドのピーク位置から空間相互作用 (spatial correlation) モデル^{24,25)} に基づいて評価できる。そこで、PS のラマンス

ベクトル測定を行った. その結果を Fig. 3 に示す. スペクトル(a)および(b)は, それぞれ, 熱電子処理 PS に対する, H 原子暴露前後において測定したものである. バルク Si 結晶の LO フォノンバンドが 520 cm^{-1} にピークを示すことはよく知られている. Fig. 3(a)においては, フォノンバンドのピーク位置はバルク Si 結晶と比較して約 10 cm^{-1} ほど低い. そこで, Si の平均粒径を変えたときのフォノンバンドの位置変化を文献 24 に記載されているパラメーターを用い

Fig. 2 *In-situ* IR transmission spectra of the PS during exposure to thermoelectrons and subsequently to H atoms. The spectral notations are the same as for Fig. 1. Each spectrum is shifted vertically to avoid overlapping.

Fig. 3 Raman spectra of the PS of before (thermoelectron-treated sample: (a)) and after exposure to H atoms (b).

て計算した. その結果, Fig. 3(a)に示したフォノンバンドは平均粒径を 3.3 nm として計算したものよく一致した. Takagahara らの量子サイズ効果に基づく理論¹⁴⁾によれば, 3.3 nm の粒径を有する Si 微粒子のバンドギャップエネルギーは 2.2 eV ($1\text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}$) と見積もられ, これは 565 nm の発光波長に相当する. これに対して, 本研究で得られた PS 発光ピークは $760\sim 800\text{ nm}$ に存在し, 量子サイズ効果に基づく理論計算からは発光ピーク位置を説明することはできない. ところで Fig. 3(b)から明らかなように, LO フォノンバンドの位置および幅は H 原子暴露により変化しない. このことは H 原子暴露が PS 中の Si ナノ結晶の平均粒径にほとんど影響しないことを示している. すわわち, 本研究における熱電子とその後の H 原子暴露過程では表面化学結合のみが変化することがわかる.

3.2 熱電子-H₂O 暴露

熱電子処理後の PS に H₂O を暴露したときの LO フォノンバンドを測定した. そのバンドは Fig. 3 と同様であり, Si ナノ結晶の平均粒径が熱電子-H₂O 暴露を通じてほとんど変化しないことがわかる.

熱電子暴露およびその後の H₂O 暴露による PS の *in-situ* PL スペクトル変化を Fig. 4 に示した. 熱電子暴露時の PL 強度変化は Fig. 1 に示した結果とほぼ同様である. Fig. 4(c)より, 引き続き H₂O 暴露を行うと化成直後の PS (Fig. 4(a)) よりも強い PL が発生することがわかる. 熱電子処理 PS 表面に H 原子を暴露した場合, 化成直後の PL 強度を上回ることにはない (Fig. 1 参照) が, H₂O 暴露の場合には積分 PL 強度は化成直後の PL 強度の 1.4 倍となる.

Fig. 5 は化成直後の PS に対する熱電子暴露およびその後の H₂O 暴露による *in-situ* 透過赤外スペクトル変化を示した

Fig. 4 *In-situ* PL spectral changes of the PS by the exposures to thermoelectrons and H₂O in succession. Spectra (a), (b) and (c) were recorded before (as-anodized) and after exposure to thermoelectrons, and after subsequently to H₂O, respectively.

Fig. 5 *In-situ* IR transmission spectra of the PS during thermoelectrons and the subsequent H_2O exposures. The spectral notations are the same as for Fig. 4. Top: reproductions of spectra (c) in the regions of Si-OH stretch mode.

ものである。2100, 1100 および 900 cm^{-1} の吸収バンドは、それぞれ、Si-H_x 伸縮振動、Si-O 伸縮振動、Si-H_x 変角振動によるものである^{18-20,23}。Fig. 5 に示したように、Si-H_x に基づく吸収バンド (2100 cm^{-1} 周辺と 900 cm^{-1}) の強度は熱電子暴露により減少するが、この傾向は Fig. 4 に示した PL 強度変化と類似している。特に興味深いのは、 H_2O 暴露により生じる 3740 cm^{-1} のバンドである (Fig. 5 上部)。この新たに生じたバンドはその位置から、 H_2O 分子が表面ダングリングボンドに解離吸着することにより生じた孤立 Si-OH 結合の OH 伸縮振動に帰属される。

3.3 熱電子- O_3 暴露

ラマン分光を用いた LO フォノン測定から、Si ナノ結晶の平均粒径は熱電子暴露後とその後の O_3 暴露においてほとんど変化しないことがわかった。これに対し、PL および赤外吸収は熱電子- O_3 暴露に伴い変化した。熱電子- O_3 暴露に伴う PL スペクトル変化を Fig. 6 に示した。熱電子暴露は PL 強度を著しく減少させるが、 O_3 暴露を行うと化成直後に得られる PL 強度と比較して約 20% 増加することがわかる。熱電子とその後に O_3 暴露を行った際の赤外スペクトル変化を Fig. 7 に示す。化成直後の PS 試料の赤外スペクトルには Si-H_x 種の伸縮および変角振動に基づくバンドが現れる。熱電子暴露は表面 Si-H_x 種の Si-H 結合を部分的に切断するとともに、 O_3 暴露により Si-O 結合が生じることがスペクトル (a) から (b) への変化からわかる。その反面、 O_3 暴露により Si-H_x 種に基づく赤外吸収の強度は変化しない。したがって O_3 暴露は表面の O 原子濃度を増加させるものの H 原子濃度にはほとんど影響しないことがわかる。

Fig. 6 *In-situ* PL spectral changes of the PS by the exposures to thermoelectrons and subsequently to O_3 . Spectra (a), (b) and (c) were recorded before (as-anodized) and after exposure to thermoelectrons, and after subsequently to O_3 , respectively.

Fig. 7 *In-situ* IR transmission spectra of the PS during exposure to thermoelectrons and subsequently to O_3 . The spectral notations are the same as for Fig. 6.

3.4 熱電子処理 PS への H 原子、 H_2O 、 O_3 暴露に伴う PL スペクトル変化の比較

量子閉じ込め (quantum confinement) モデルに基づけば、ナノサイズ Si 結晶の粒径が減少すれば、PL バンドはその強度を増すと同時に短波長側にシフトする²⁶。これに対し、熱電子-H 原子、 H_2O および O_3 暴露過程のいずれにおいても、LO フォノンバンドは化成直後とほとんど変らない。したがって、それぞれの暴露過程における PL の著しい変化は量子閉じ込めモデルのみによって説明することはでき

ない。我々は以前に、PS に対する熱電子とその後の D_2O 暴露に伴う PL スペクトル変化を測定した²⁷⁾。その結果、 D_2O 暴露により化成直後に見られた 765 nm の PL バンド強度が減少するとともに、新たに 650 nm に PL バンドが現れた。このような同位体効果がなぜ観察されたのかは未だ明らかではないが、 D_2O 暴露により生じた PL の変化もまた量子閉じ込めモデルでは説明できない。

Table 1 には、熱電子およびその後の H 原子、 H_2O および O_3 暴露過程における PL および各表面化学種の赤外吸収強度の変化をまとめたものである。熱電子処理 PS に対して H_2O , O_3 のいずれを暴露しても、PL 強度は陽極化成直後よりも強い。この PL 強度の増加には、Si ナノ結晶の表面 Si-OH および Si-O 振動に基づく赤外吸収バンドの強度増加を伴う。ところで本研究で得られた PL スペクトル変化は PS 試料内部への励起レーザー光の潜り込み深さ(サブミクロンオーダー)内に存在する Si ナノ結晶に由来するのに対して、透過赤外スペクトルは PS 層全体(2 μm 程度)についての情報を与える。したがって、PS の PL スペクトル変化は、たとえ同一の試料であっても、その透過赤外測定結果には直接対応しない。そこで、我々は層厚 0.4 μm の PS 試料を別に作製し、その LO フォノン、PL および赤外スペクトル変化を熱電子- O_3 暴露過程において測定した。その結果を Fig. 8 ~10 に示す。Fig. 8 は熱電子処理直後(a)とその後の O_3 暴露時(b)の LO フォノンバンドを示している。Fig. 3 に示した 2 μm 厚の試料に対する測定結果と比較すると、Si ナノ結晶に由来するブロードなフォノンバンド(図中の矢印)は著しく弱く、520 cm^{-1} のバルク Si に基づくシャープなバンドが支配的となる。すなわち、この条件では励起レーザー光が PS 層を透過するために、下地のバルク Si(ウエハー)に達し

ていることがわかる。このことから、Fig. 8(LO フォノン)および Fig. 9(PL)に示した結果は PS 層全体の変化を反映していると考えられる。LO フォノンバンドについて見れば、熱電子- O_3 暴露過程においてほとんど変化がなく、先に示した 2 μm 厚の PS 試料に対する結果と同様、平均粒径に著しい変化が無いことがわかる。

Fig. 8 Raman spectra of the thermoelectron-treated PS samples before (a) and after (b) exposure to O_3 . PS layer: 0.4 μm in thickness.

Fig. 9 *In-situ* PL spectral changes of the 0.4 μm -thick PS by the exposures to thermoelectrons and subsequently to O_3 . The spectral notations are the same as for Fig. 6.

Table 1 Relative PL and IR intensity change during thermoelectron-H atoms, $-H_2O$ and $-O_3$ treatments. The results for the 2 μm -thick and 0.4 μm -thick PS samples (indicated in []) are summarised.

	As-anodized	Thermoelectron exposure	Subsequent H atoms exposure
Relative PL intensity	1.00	0.35	0.92
Relative IR intensity	Si-H 1.00	0.66	0.93
	Si-H ₂ 1.00	0.65	0.93
	Si-H ₃ 1.00	0.66	0.92
	As-anodized	Thermoelectron exposure	Subsequent H ₂ O exposure
Relative PL intensity	1.00	0.20	1.41
Relative IR intensity	Si-H 1.00	0.67	0.83
	Si-H ₂ 1.00	0.48	0.75
	Si-H ₃ 1.00	0.50	1.00
	Si-OH —	—	(0.07)
	Si-O 1.00	1.00	2.50
	As-anodized	Thermoelectron exposure	Subsequent O ₃ exposure
Relative PL intensity	1.00	0.14[0.19]	1.19[1.32]
Relative PL intensity	Si-H 1.00	0.79[0.64]	0.79[0.65]
	Si-H ₂ 1.00	0.78[0.64]	0.78[0.65]
	Si-H ₃ 1.00	0.73[0.65]	0.73[0.61]
	Si-O 1.00	1.00[1.00]	2.00[1.69]

Fig. 10 *In-situ* IR transmission spectra of the 0.4 μm -thick PS during exposure to thermoelectrons and subsequently to O_3 . The spectral notations are the same as for Fig. 6.

Fig. 9 および Fig. 10 のスペクトル表記は Fig. 6 と同様である。この 0.4 μm 厚の PS 試料に関する PL および赤外吸収スペクトル変化を、2 μm 厚試料に対する測定結果 (Fig. 6, 7) とそれぞれ比較すると、PL バンドピークが 40 nm 程度長波長側に現れていることを除けば、両試料の暴露過程における変化は定性的に一致している。PS の PL ピーク位置は化成条件に非常に敏感であり、この長波長シフトの原因が、PS 層の厚さに依存するものなのか、化成条件のわずかな違いに依存するものかについては、本研究においては不明である。いずれにしても、0.4 μm 厚 PS 試料について得られた結果から Fig. 1~7 に示された各暴露過程における PL スペクトル変化と赤外測定結果を比較して議論することが可能といえる。

以上の実験結果および考察から、PL は PS 層中に存在する Si-OH や Si-O 結合、あるいはそれに関連する化学種と密接に関連していることが十分考えられる。PS の PL 特性と表面水素化 Si 種との関連性についてはいくつかの研究グループによる実験的報告がなされている^{3,10)}。しかし、本研究の結果は Si-H_x よりも Si-O や Si-OH 結合が PL に寄与することを示している。Gole と Dixon⁴⁾ は PS の PL スペクトルが Si オキシ水酸化物 (Si=O(OR)あるいは Si=O(OHR); R=H, SiH₃, 炭化水素ラジカル) の存在とよく対応することを述べている。さらに、Dettlaff-Weglikowska ら⁵⁾ はアニールした Wöler 型シロキセンも PS の PL に寄与することを結論した。本研究においても H₂O 暴露により Si-OH 結合が形成されたので、Si 水酸化物が PL 過程において重要な役割を果たしている可能性がある。しかしながら、化成直後の PS は非常に強い PL を示すにもかかわらず、ここでは測定結果は示さないが、その赤外スペクトルには Si-OH に起因する明確な吸収帯は認められなかった。さらに、H₂O 暴露により生じた Si-OH 結合による赤外吸収バンド強度は約 0.07 とそれほど強くない (Fig. 5 上部参照)。また、もしも Si=O

(OSiH₃) が Si ナノ結晶表面に存在したとすると、Si-H_x 伸縮振動は電気陰性度の大きな酸素原子の存在による誘起効果^{28,29)}のために 2200 cm^{-1} 以上に現れると考えられる。しかしながら、Fig. 5 の結果が示すように、全ての暴露過程を通じて該当する領域には吸収バンドは認められなかった。したがって、Si 水酸化物の存在は PL の主たる原因とは言い難い。

Prokes と Carlos によって提案された非結合性酸素空孔中心 (non-bridging oxygen hole center; NBOHC)¹¹⁾ は本研究で得られた強い可視発光を説明するのに最も適している。Lowe-Webb ら¹²⁾ は、*in-situ* PL および *ex-situ* 赤外スペクトル測定結果に基づき、PS 中の放射性結合中心は NBOHC のような界面に存在する酸素欠陥に関連すると結論している。本研究においては熱電子処理 PS の表面に H₂O, O₃ のいずれを暴露した場合にも、化成直後の PL 強度を上回る結果が得られた。O₃ の高い酸化力を考えれば、室温においても PS 表面の酸化が起こることが十分考えられる。この過程において PS 中に NBOHC あるいはそれに関連するような酸素欠陥が放射性結合中心を形成することが十分に考えられる。実際に、PL エネルギーは NBOHC 近傍における水素や水酸基の存在に敏感であることが報告されている³⁰⁾。事実本研究においても、O₃ あるいは H₂O 暴露過程で著しい PL 強度増加が観測されたことに対応して、Si-O 結合だけでなく Si-OH 結合による赤外吸収の強度も増加している。以上の事実を考慮すれば、NBOHC のような欠陥が PS の示す PL において主たる役割を果たしていると結論される。

4. 結 言

陽極化成により作製した PS の熱電子-H 原子、-H₂O および -O₃ 暴露過程における PL および赤外スペクトルをその場で測定した。得られた結果から、Si ナノ結晶の表面化学が PS の PL 機構を理解する上で非常に重要であることが明らかとなった。現段階では、PL の起源となる表面化学構造を厳密に特定することはできないが、本研究で得られた結果は酸素を含む化学結合が PL 過程に大きく寄与していることを示している。

文 献

- 1) L. T. Canham: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046-1048.
- 2) P. M. Fauchet: J. Lumin. **70** (1996) 294-309 and references therein.
- 3) J. R. Dahn, B. M. Way, E. W. Fuller, W. J. Weydanz, J. S. Tee, D. D. Klug, T. Van Buuren and T. Tiedje: J. Appl. Phys. **75** (1994) 1946-1951.
- 4) J. L. Gole and D. A. Dixon: J. Phys. Chem. **B101** (1997) 8098-8102.
- 5) U. Dettlaff-Weglikowska, W. Honle, A. Molassioti-Dohms, S. Finkbeiner and J. Weber: Phys. Rev. **B56** (1997) 13132-13140.
- 6) M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stuzmann, J. Weber and M. Cardona: Solid State Commun. **81** (1992) 307-312.
- 7) S. Shih, K. H. Jung, D. L. Kwong, M. Kovar and J. M. White: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 1780-1782.
- 8) Y. M. Weng, Zh. N. Fan and X. F. Zong: Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 168-170.
- 9) Y. H. Seo, H.-J. Lee, H. I. Jeon, D. H. Oh, K. S. Nahm, Y. H. Lee, E.-K. Suh, H. J. Lee and Y. G. Kwang: Appl. Phys. Lett.

- 62(1993) 1812-1814.
- 10) C. Tsai, K.-H. Li, D. S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch and J. C. Campbell: Appl. Phys. Lett. **60**(1992) 1700-1702.
- 11) S. M. Prokes and W. E. Carlos: J. Appl. Phys. **78**(1995) 2671-2674.
- 12) R. R. Lowe-Webb, H. Lee, J. B. Ewing, S. R. Collins, W. Yang and P. C. Sercel: J. Appl. Phys. **83**(1998) 2815-2819.
- 13) P. M. Facht, J. von Behren, K. D. Hirschman, L. Tsybeskov and S. P. Dutttagupta: Phys. Status Solidi. **A165**(1998) 3-13.
- 14) T. Takagahara and K. Takeda: Phys. Rev. **B46**(1992) 15578-15581.
- 15) J. P. Proot, C. Delerue and G. Allan: Appl. Phys. Lett. **61**(1992) 1948-1950.
- 16) X. Wang, G. Shi, F. L. Zhang, H. J. Chen, W. Wang, P. H. Hao and X. Y. Hou: Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 2363-2365.
- 17) T. Wadayama, T. Arigane, K. Hayamizu and A. Hatta: Mater. Trans. **43**(2002) 2832-2837.
- 18) M. Aono, M. Katayama and E. Nomura: Nucl. Instrum. Methods. **B64**(1992) 29-37.
- 19) T. Sakurai, M. J. Cardillo and H. D. Hagstrum: J. Vac. Sci. Technol. **14**(1977) 397-399.
- 20) T. Wadayama, T. Arigane and A. Hatta: Appl. Phys. Lett. **73**(1998) 2570-2572.
- 21) T. Arigane, K. Yoshida, T. Wadayama and A. Hatta: Surf. Sci. **427-428**(1999) 304-308.
- 22) Y. Mochizuki and M. Mizuta: Appl. Phys. Lett. **67**(1995) 1396-1398.
- 23) D. B. Mawhinney, J. A. Glass, Jr and J. T. Yates, Jr.: J. Phys. Chem. **B101**(1997) 1202-1206.
- 24) Y. Kanemitsu, H. Uto and Y. Masumoto: Phys. Rev. **B48**(1993) 2827-2830.
- 25) I. H. Campbell and P. M. Fauchet: Solid State Commun. **58**(1984) 739-741.
- 26) G. C. John and V. A. Singh: Phys. Rev. **B50**(1994) 5329-5334.
- 27) T. Wadayama, T. Arigane, K. Hayamizu, T. Shibahara, D. Hino and A. Hattta: Appl. Phys. Lett. **76**(2000) 1851-1853.
- 28) L. J. Bellamy: *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 3rd. Edn, Vol. 1, (Chapman and Hall, London, 1975) pp. 380.
- 29) G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights: Phys. Rev. **B19**(1979) 2064-2073.
- 30) S. MuneKuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa and Y. Hama: J. Appl. Phys. **68**(1990) 1212-1217.