

4P133

可視領域で発光するシリコンナノ結晶・ネットワーク構造の創製とその光物性・構造観測

(広大院・理¹, 広大自然セ², JSTさきがけ³) ○山村 知玄¹, 加治屋 大介², 齋藤 健一^{1, 2, 3}

【序】シリコン (Si) は間接遷移型半導体であり、バルクの状態ではバンドギャップが約 1.1 eV である。この性質より、近赤外領域 (約 1100 nm) で弱い発光を示す。ところが、多孔質 (ポーラス) シリコンが可視領域で発光することが発見され、それ以来、ナノメートルサイズのシリコンに対する関心が非常に高まった。可視領域で発光するシリコンナノ粒子は、光と電子をつなぐ次世代新材料という大きな展開が期待される。その上、原料であるケイ素原子は地殻中に無尽蔵の資源である。このような理由から、現在、シリコンナノ構造体の作製や発光メカニズムに関して精力的に研究されている。

ナノサイズの粒子を作製する手法の一つとして、パルスレーザーアブレーション (PLA) 法が挙げられる。我々は、超臨界流体中で PLA を行う新規のナノ粒子創製法を開発し、異なる電子状態のシリコンナノクラスターが生成することを吸収スペクトル測定により明らかとした²⁾。本研究では、シリコンナノクラスターのさらなる物性の追跡と形状の観察を、顕微分光測定 (発光・ラマン) 並びに電子顕微鏡観測により行った。その結果、創製したシリコンナノクラスターは、シリコンナノ結晶からなるネットワーク構造をとり、緑・赤の可視領域で発光することが示された。

【実験】サンプルとなるシリコンナノ粒子は、超臨界 CO₂ 中での単結晶シリコン < 1 1 1 > の PLA (Nd:YAG レーザー 2 倍波, 波長 = 532 nm, フルーエンス = 0.8 J/cm², 繰り返し = 20 Hz, パルス幅 = 10 ns) により作製した。流体条件として、温度は 49.2°C (換算温度 $T_r = T / T_c = 1.06$ に相当), 圧力は 4.56 MPa (密度 $\rho = 0.093$ g/cm³), 14.8 MPa ($\rho = 0.701$ g/cm³) に設定した (これらは、換算密度 $\rho_r = \rho / \rho_c = 0.2, 1.5$ にそれぞれ相当する)。発光スペクトル測定, ラマンスペクトル測定は共

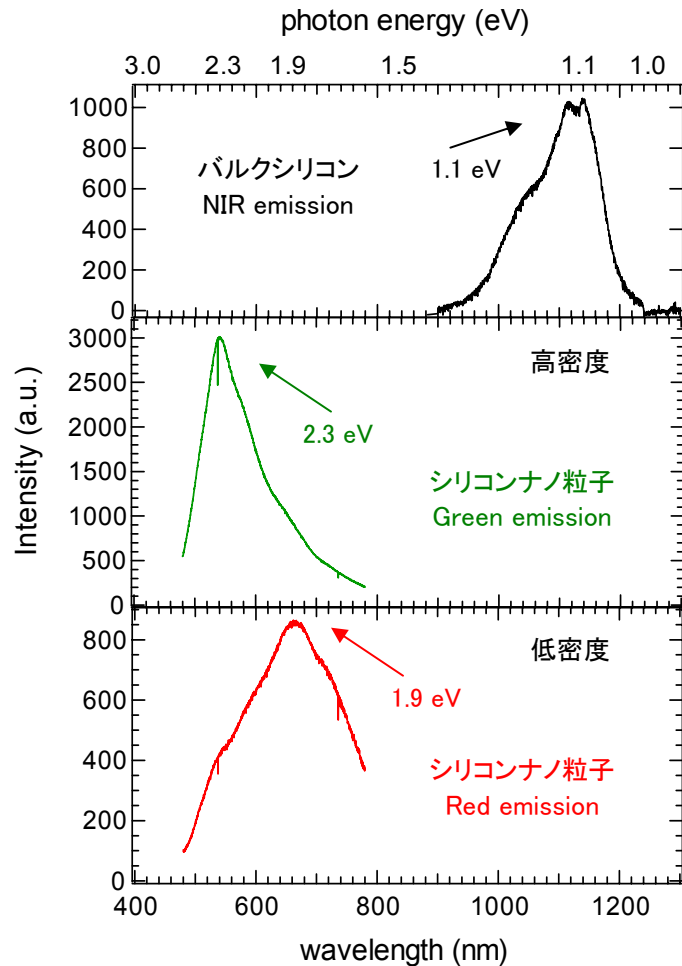


図 1 バルクシリコン(黒)及び創製したシリコンナノ粒子(赤, 緑)の発光スペクトル
赤:4.56 MPa, 緑:14.8 MPa でアブレーション

に室温下で、顕微分光測定により行った。励起波長光源は、それぞれ、Ar⁺レーザーの 457.9 nm、He-Neレーザーの 632.8 nmを選択した。また、構造観測には電子顕微鏡を使用した。

【結果・考察】図1は、バルクシリコンおよび創製したシリコンナノ粒子の発光スペクトルである。これより、シリコンナノ粒子は共に可視領域（500~800 nm）で発光することがわかる。図中の黒線はバルクのシリコン結晶を指す。赤線は流体圧力 4.56 MPa（低密度）で、緑線は 14.8 MPa（高密度）でアブレーションを行い生成した粒子を指し、前者は赤、後者は緑の可視領域で発光する。バルクの状態では 1100 nm 付近で発光することから、得られたナノ粒子はバルクの状態と著しく異なる電子状態を示すことが明らかである。また、高密度側で生成したナノ粒子は低密度側の生成物よりもピーク位置がブルーシフトした。発光スペクトル成分は、それらを構成する成分が約 2.3 eV と約 1.9 eV の2つのバンドから構成されており、その2成分の相対強度が超臨界流体の流体密度によって変化していると考えられる。すなわち、高密度側では、約 2.3 eVのバンドが約 1.9 eV のバンドよりも相対的に強くなり、低密度側ではこの反対の現象が起こる。

図2は、バルクのシリコン結晶および得られた粒子のラマンスペクトルである。黒線はバルクのシリコン結晶、赤、緑の線はそれぞれ低密度、高密度下で創製したシリコンナノ粒子を指す。これらを比較するとシリコンナノ粒子のラマンスペクトルは、共にバルクシリコンのスペクトル形状（520 cm⁻¹にピークを持つ）によく似ている。このことは、シリコンナノ粒子はアモルファス構造（480 cm⁻¹にピークを持つ³⁾）ではなく結晶であることを如実に示している。また、ラマンシフトのピーク位置から結晶の粒径を理論的に見積もることができ⁴⁾、その結果粒径は 10~15 nmとなった。

生成したシリコンナノ結晶を走査型電子顕微鏡（SEM）により実空間観測した（図3）。この結果より、シリコンナノ結晶は、平均径が直径 20 nm の球状ナノ結晶が多数連なるネットワーク構造を形成していることがわかった。このことは、ラマンシフトのピーク位置からの粒径見積もりとも比較的良く一致した。

（参考文献）

- 1) L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1046 (1990)
- 2) K. Saitow, *J.Phys.Chem. B*, 109, 3731 (2005)
- 3) T.Ishidate, K. Inoue, K. Tsuji, S. Minomura., *Solid State Comm.*, 42, 197 (1982)
- 4) MN. Islam, A. Pradhan, S. Kumar, *J. Appl. phys.*, 98, 024309 (2005)

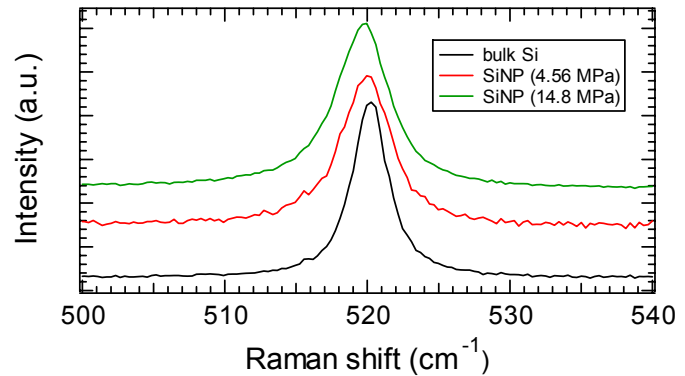


図2 バルクシリコン(黒)及び創製したシリコンナノ結晶(赤, 緑)のラマンスペクトル
赤:4.56 MPa, 緑:14.8 MPa でアブレーション

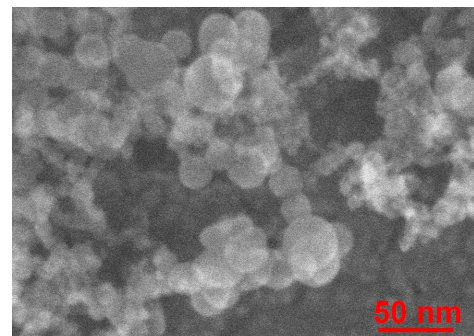


図3 創製したシリコンナノ結晶・ネットワーク構造のSEM写真