2P072

光の三原色で発光するシリコンナノ結晶の創製
—超臨界流体中での強光子場反応—

（広島大院･理[1]，広島大自然セ[2]，JSTさきがけ[3]）〇山村 知玄[1]，加治屋 大介[2]，齋藤 健一[1, 2, 3]

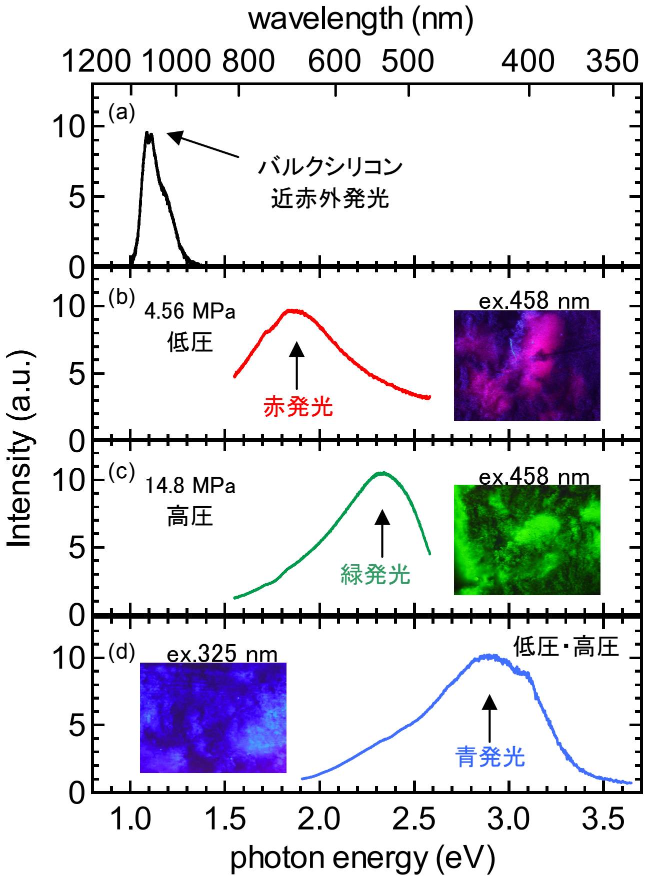

図１ バルクシリコンと創製したシリコンナノ結晶の発光スペクトルおよび各色の発光写真
(a)バルクシリコン，(b)〜(d)創製したシリコンナノ結晶

【序】シリコンは間接遷移型半導体であり，バルクのバンドギャップは約 1.1 eV である。従って，バルクシリコンを励起すると，バンド間遷移による電子と正孔の再結合により近赤外領域（約 1100 nm）で弱い発光を示す。ところが，ナノ粒子・ナノ結晶などのシリコンナノ構造体は，電子状態がバルクとは大きく異なる。すなわち，異なる波長で発光し，強度増加が観測される。

我々は，超臨界流体中でパルスレーザーアブレーション（PLA）を行う新規のナノ構造体創製法を開発した[1)]。超臨界流体は，わずかな圧力変化により物性値が顕著に変化する。一方，強光子場反応を利用するPLA法はナノ構造体作成手法の１つである。従って，本手法を用いると，アブレーションにおける光励起後の緩和過程を超臨界流体で制御しナノ構造体の創製ができる。我々のこれまでの研究より，生成するシリコンナノ構造体は，①可視励起により緑・赤色で発光，②アモルファスではなくナノ結晶，③直径数nmのナノ結晶が長さ数μmのネットワーク構造を形成，④Si/SiO_2コアシェル構造，などの特徴を有することが明らかとなった[2)]。本研究は，ナノ結晶の紫外励起によるフォトルミネッセンス測定，発光画像観測，発光色・発光強度の流体圧力依存性の考察を行った。その結果，青色ならびに近紫外のフォトルミネッセンスが新たに観測され，青・緑・赤，光の三原色での発光がスペクトル・発光画像の両面から明らかとなった。また，低圧時に生成すると赤，高圧時に生成すると緑で発光した。発光強度は生成時の圧力変化により最大で約 100 倍増大し，超臨界流体の熱物性値の圧力依存性と相関していた。

【実験】シリコンナノ結晶は，超臨界CO_2中での単結晶シリコン＜111＞のPLA（Nd:YAGレーザー2 倍波，波長=532 nm，フルーエンス=0.8 J/cm^2，繰り返し=20 Hz，パルス幅=10 ns）により創製した。流体条件として，温度は 49.2 ℃（換算温度T_r=T/T_c=1.06 に相当），圧力は 4.56〜14.8 MPa（密

度ρ=0.093～0.701 g/cm^3）に設定した。生成したナノ結晶は大気圧中に取り出し，室温下で顕微発光スペクトル測定（紫外・可視励起）を行った。励起波長光源は，He-Cdレーザーの 325.0 nm, Ar^+レーザーの 457.9 nmを選択した。得られた発光スペクトルは別途測定により求めた装置関数を用いて装置の分光感度の補正を行った。また，発光の画像観測には蛍光顕微鏡を使用した。

【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結晶の発光スペクトルである。バルク結晶では 1100 nm付近で発光するのに対し，ナノ結晶は，紫外励起では青色（λ_{max}=430 nm）で，可視励起では緑（λ_{max}=530 nm）・赤色（λ_{max}=670 nm）で発光する。従って，得られたナノ結晶は光の三原色で発光し，バルク結晶とは著しく異なる電子状態を持つ。この結果は，図中の発光写真からも確認される。また，生成したナノ結晶は，圧力 4.56 MPa（低圧，図の(b)）で生成すると赤色で，14.8 MPa（高圧，図の(c)）で生成すると緑色で発光し，生成時の圧力により発光色が変化した。

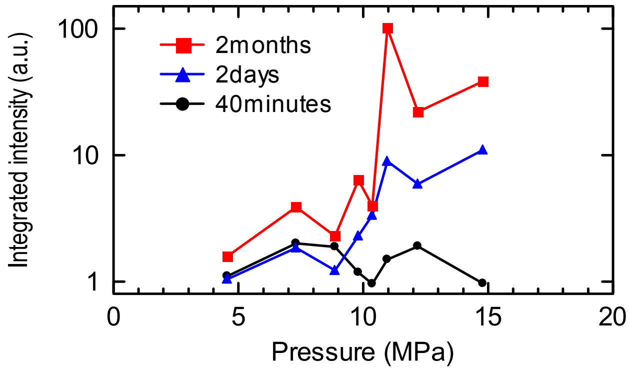

図 2 積分強度の流体圧力依存性

図 2 は発光スペクトルの積分強度の圧力依存性である。圧力増加により積分強度が増加し，最大で約 100 倍大きくなる。図 3 はナノ結晶生成時の超臨界流体の(a)比熱，(b)熱伝導率の圧力依存性である。発光強度の圧力依存性は熱物性値の圧力依存性と似た傾向を示している。以上より，ナノ結晶の発光 (積分) 強度は，超臨界CO_2の熱物性値と相関し，アブレーション後の緩和過程における媒体への熱エネルギー散逸が大きく関与していると考えられる。シリコンナノ構造体の発光メカニズムに関しては，Si/SiO_2界面での励起子のトラップによる発光[3]が複数のグループにより報告されている。この結果と併せて考えると，得られたナノ結晶は，効率的な冷却によりSi/SiO_2界面での欠陥の量が増大し，トラップされる励起子の量が増え発光強度が増大すると解釈できる。また，図 2 は試料作成後 40 分，2 日，2 ヶ月経過したナノ結晶の積分強度であり，発光強度は時間とともに増大している。この結果は，酸化によりSi/SiO_2界面での欠陥が増大し，同様にトラップされる量が増えるためと判断される。

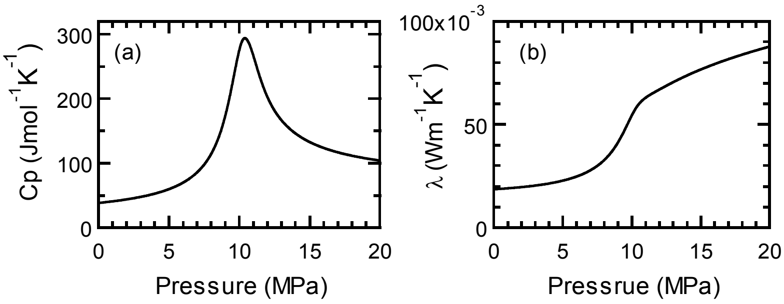

図 3 媒体である超臨界CO_2の熱物性値の密度依存性
(a) 比熱，(b) 熱伝導率

（参考文献）
1）K. Saitow, *J.Phys.Chem.* B, **109**, 3731 (2005)
2）山村，加治屋，齋藤，第 1 回分子科学討論会 4P133 (2007)
3）B. Averboukh *et al*., *J. Appl. Phys*, **92**, 3564 (2002)