



Siナノ構造材料の発光特性に関する研究

松本, 公久

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2007-03-25

(Date of Publication)

2012-04-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4014

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004014>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 3 6 6 】

氏 名・（本 籍） 松本 公久 （ 兵庫県 ）

博士の専攻分野の名称 博士（工学）

学 位 記 番 号 博い第457号

学位授与の 要 件 学位規則第5条第1項該当

学位授与の 日 付 平成19年3月25日

【 学位論文題目 】

Siナノ構造材料の発光特性に関する研究

審 査 委 員

主 査 教 授 林 真至
教 授 小川 真人
教 授 保田 英洋
助教授 藤井 稔

(氏名：松本 公久 NO. 1)

Si は電子デバイスとして最も有用な材料であるが、間接遷移型のバンド構造を持っているため、発光デバイスへの応用には不向きであると考えられてきた。しかしながら、ポーラス（多孔質）Si から室温での可視発光が観測されたのを契機として、Si ナノ構造材料の発光デバイスへの応用を目指し、発光メカニズムの解明に関する研究が精力的に進められてきた。その結果、少なくとも SiO₂ マトリックスに埋め込まれた Si ナノ結晶の発光の起源については、量子サイズ効果であることが明らかになった。そのため、Si ナノ結晶は粒子サイズによって発光波長を制御することが可能であり、近赤外～可視域の発光を実現している。しかし、粒子サイズが 2nm 以下の Si ナノ結晶であってもエキシトンの再結合には高い割合でフォノンの関与が必要であり、間接遷移型半導体の性質を強く残している。また、Si ナノ結晶は希土類の光増感剤として機能することも明らかにされている。特に Er と Si ナノ結晶の埋め込まれた SiO₂ 膜では、Er を Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって高効率に励起可能である。以上のように、ここ 10 年余りの研究により Si ナノ結晶の基礎物性の解明に著しい進展がみられたが、Si ナノ構造材料を利用した実用的な発光デバイスは実現していない。その原因のひとつとしては、研究の目的が Si ナノ結晶の発光起源や Er へのエネルギー移動のメカニズムなどの基礎物性解明に偏り、発光効率の改善を目指した研究報告が極めて少ないことが挙げられる。本研究は、Si ナノ構造材料の発光効率の改善を目的としている。Si ナノ結晶の発光効率を改善するために、Si ナノ結晶の埋め込まれているガラスマトリックスの組成を変化させ、ナノ結晶表面の構造や終端原子と発光特性の関係について議論する。また Er と Si ナノ結晶の埋め込まれた SiO₂ 膜で、Er の濃度が応用に適した高濃度の場合の発光特性についても議論する。

第 1 章では、Si ナノ結晶に関する過去の文献を参考にし、本研究の背景や動機を説明する。

第 2 章では、パルスレーザーアブレーション法によって作製された Si 微粒子の自然酸化過程と発光特性の関係を調べた結果について述べている。水素雰囲気中で Si をレーザーアブレーションすることによって、表面が水素終端され、堆積直後に室温で発光する Si 微粒子の作製に成功した。走査型及び透過型電子顕微鏡観察の結果、Si 微粒子の粒径は、雰囲気水素ガス圧力に関係なく約 4.7 nm であるが、試料のポロシティは水素ガス圧力の増加に伴い高くなることが分かった。Si 微粒子の自然酸化はポロシティの高い試料の方が速く進行することが分かった。また、自然酸化は Si 微粒子表面の Si-H ボンドをほとんど破壊せずに、そのバックボンドより進行することを明らかにした。フォトルミネッセンス(PL)ピークは自然酸化の進行によってブルーシフトした。ピーク波長は堆積時の水素圧力に関係なく、Si-O ボンド密度に依存し 750-800、650-700、400-500nm へと不連続にシフトした。現在まで、Si 微粒子の自然酸化による PL ピークのブルーシフトは粒径減少による量子サイズ効果であると考えられてきたが、本研究の結果は自然酸化進行による欠陥準位の生成や消滅によっても PL ピークのブルーシフトが観測されることを示している。

(氏名：松本 公久 NO. 2)

第 3 章では、SiO_xN_y 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の発光特性と、窒素濃度の関係を調べた結果について述べている。窒素濃度が 0.6 at.% 以下では、窒素濃度の増加に伴い PL 強度が増加した。PL ピークエネルギー及び発光時間応答の測定より、PL 強度の増加の原因はサイズの大きいナノ結晶の表面に優先的に形成される非発光欠陥が終端されることによる量子効率の改善であることを明らかにした。窒素濃度が 0.6 at.% ～1.0 at.% においても、Si ナノ結晶表面の非発光欠陥が終端されるが、新たに窒素に起因する非発光欠陥が形成され、PL 強度が減少することが分かった。窒素濃度が 1.0 at.% 以上では、窒素に起因する非発光中心の形成のみ起こり、PL 強度が単調に減少することが分かった。以上の結果は、Si ナノ結晶の埋め込まれている SiO₂ 薄膜への 0.6 at.% 程度の窒素ドーピングが、量子効率の改善に有効であることを示している。

第 4 章では、In₂O₃/SiO₂ 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の発光特性を調べた結果について述べている。試料の過剰 Si 濃度が 3.4 at.% 以上かつ In 濃度が 0.46 at.% 以下では、In のドーピングにより発光に寄与する Si ナノ結晶の数が増加し、試料の発光強度が増加することが分かった。過剰 Si 濃度が 1.4at.% 以下、または In 濃度が 0.46 at.% 以上では In のドーピングにより非発光中心が形成され、発光強度が減少することが分かった。また、Si ナノ結晶の埋め込まれた In₂O₃/SiO₂ 薄膜では、Si ナノ結晶のバンドギャップ内に In によるアクセプターレベルが形成されず、In はガラスマトリックスの成分になっていることが明らかになった。以上の結果から過剰 Si 濃度の高い試料では、0.4 at.% 程度の In ドーピングによって、発光に寄与する Si ナノ結晶の数が増加することが明らかになった。

第 5 章では、Er と過剰 Si をドーブした SiO₂ 薄膜の Er 濃度を広範囲に変化させ、発光特性の系統的な変化を調べた結果について述べている。励起スペクトルの測定結果より、SiO₂ マトリックス中に Si ナノ結晶と Er が独立して存在し、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起されるには、Er 濃度が 3.5 at.% 未満の低い領域のみであることが明らかになった。また、濃度消光が始まる Er 濃度はアニール温度の増加により低くなった。この結果より、高温アニールによって PL 強度が顕著に減少する主な原因のひとつが、Er の凝集による濃度消光であることが明らかになった。Er 濃度 3.5 at.% 以上では、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される系が崩壊し、直接励起によって Er が励起される、ErSiO 混合膜が形成されることが分かった。Er 濃度が 4.0 at.% 以上では、シュタルク分裂による複数のシャープなピークを持つ PL スペクトルが観測された。このことは ErSiO を構成要素に持つ結晶性のある化合物が形成されていることを示している。本研究の結果は、Er と過剰 Si をドーブした SiO₂ 薄膜の発光効率の改善には Er の濃度消光の抑制が必要であることを示している。

第 6 章では、Er と Si 微粒子の埋め込まれた SiO₂ 膜への Al ドーピングの効果について調べた結果について述べている。Al ドーピングによって PL ピーク強度が最大となる Er 濃度が増加した。この結果は Er の濃度消光の抑制に成功したことを示している。しかし Al ド

氏名	松本 公久		
論文 題目	Si ナノ構造材料の発光特性に関する研究		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	林 真至
	副 査	教授	小川真人
	副 査	教授	保田英洋
	副 査	助教授	藤井 稔
	副 査		
要 旨			
バルク Si 結晶は間接遷移型半導体であり、発光効率は非常に低い。またバンドギャップエネルギーは近赤外領域であるために、通常可視光領域では発光しない。しかし、1990年に Canham によりポーラス Si からの室温での強い可視発光が観測されたのをきっかけとして、Si ナノ結晶の発光特性に関する研究が精力的に進められ、Si ナノ構造材料の発光デバイスへの応用が期待されている。しかし、実際のデバイスに応用するためには、間接遷移型半導体であることに起因する低い発光遷移割合などの問題点を改善する必要がある。 本研究は、Si ナノ構造材料の発光効率の改善を目的として行われたものである。Si ナノ結晶の発光効率を改善するために、Si ナノ結晶の埋め込まれているガラスマトリックスの組成を変化させ、ナノ結晶表面の構造や終端原子の種類を変化させる手法を取っている。また Er と Si ナノ結晶の埋め込まれた SiO₂ 膜で、Er の濃度が応用に適した高濃度の場合の発光特性についても実験を行っている。 第1章は序論で、Si ナノ結晶の発光特性について従来に得られている知見をまとめ、その上で本研究の目的について述べている。 第2章では、パルスレーザーアブレーション法によって作製された Si 微粒子の自然酸化過程と発光特性の関係を調べた結果について述べている。水素雰囲気中で Si をレーザーアブレーションすることによって、表面が水素終端され、堆積直後に室温で発光する Si 微粒子の作製に成功している。走査型及び透過型電子顕微鏡観察の結果、Si 微粒子の粒径は、雰囲気水素ガス圧力に関係なく約 4.7 nm であるが、試料のポロシティは水素ガス圧力の増加に伴い高くなることを明らかにした。Si 微粒子の自然酸化はポロシティの高い試料の方が速く進行することが分かった。また、自然酸化は Si 微粒子表面の Si-H ボンドをほとんど破壊せずに、バックボンドより進行することを明らかにした。フォトルミネッセンス (PL) ピークは自然酸化の進行によってブルーシフトした。ピーク波長は堆積時の水素圧力に関係なく、Si-O ボンド密度に依存し 750-800、650-700、400-500nm へと不連続にシフトした。現在まで、Si 微粒子の自然酸化による PL ピークのブルーシフトは粒径減少による量子サイズ効果であると考えられてきたが、本研究の結果は自然酸化進行による欠陥準位の生成や消滅によっても PL ピークのブルーシフトが観測されることを示している。 第3章では、SiO_xN_y 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の発光特性と、窒素濃度の関係を調べた結果について述べている。窒素濃度が 0.6 at.% 以下では、窒素濃度の増加に伴い PL 強度が増加した。PL ピークエネルギー及び発光時間応答の測定より、PL 強度の増加の原因はサイズの大きいナノ結晶の表面に優先的に形成される非発光欠陥が終端されることによる量子効率の改善であることを明らかにした。窒素濃度が 0.6 at.% ～1.0 at.% においても、Si ナノ結晶表面の非発光欠陥が終端されるが、新たに窒素に起因する非発光欠陥が形成され、PL 強度が減少することが分かった。窒素濃度が 1.0 at.% 以上で			

(氏名：松本 公久 NO. 3)

ーピングによって低 Er 濃度の試料の PL 強度が減少した。この強度の減少の原因を調べるために、Er の発光立ち上がりおよび減衰時間応答を測定し、Al ドーピング前後の Er の発光寿命、有効励起断面積および光学活性な Er の数の比を見積もった。その結果、Al のドーピングによって Er の励起断面積は増加したが、光学活性な Er の数は減少したことが明らかになった。本研究の結果は Al をドーピングすることによって、SiO₂ マトリックスの粘性や融点が低下し、光学不活性な Erbium Silicide が形成されやすくなることを示している。第7章では本研究をまとめ、結論を述べている。本研究では、Si ナノ結晶の表面構造や終端原子の制御によって、量子効率の改善を実現したため、応用に向けて前進したと考えられる。しかし、輻射的遷移割合の改善は観測されず、Si ナノ結晶は間接遷移型半導体の性質を強く残したままであった。今後、Si ナノ結晶を用いた実用的な発光デバイスを実現するためには、ナノ結晶の並進対称性を乱す表面終端原子の発見が必要である。

氏名	松本 公久
は、窒素に起因する非発光中心の形成のみ起こり、PL 強度が単調に減少することが分かった。以上の結果は、Si ナノ結晶の埋め込まれている SiO₂ 薄膜への 0.6 at.% 程度の窒素ドーピングが、量子効率の改善に有効であることを示している。 第 4 章では、In₂O₃/SiO₂ 薄膜に埋め込まれた Si ナノ結晶の発光特性を調べた結果について述べている。試料の過剰 Si 濃度が 3.4 at.% 以上かつ In 濃度が 0.46 at.% 以下では、In のドーピングにより発光に寄与する Si ナノ結晶の数が増加し、試料の発光強度が増加することが分かった。過剰 Si 濃度が 1.4 at.% 以下、または In 濃度が 0.46 at.% 以上では In のドーピングにより非発光中心が形成され、発光強度が減少することが分かった。また、Si ナノ結晶の埋め込まれた In₂O₃/SiO₂ 薄膜では、Si ナノ結晶のバンドギャップ内に In によるアクセプターレベルが形成されず、In はガラスマトリックスの成分になっていることが明らかになった。以上の結果から過剰 Si 濃度の高い試料では、0.4 at.% 程度の In ドーピングによって、発光に寄与する Si ナノ結晶の数が増加することが明らかになった。 第 5 章では、Er と過剰 Si をドーピングした SiO₂ 薄膜の Er 濃度を広範囲に変化させ、発光特性の系統的な変化を調べた結果について述べている。励起スペクトルの測定結果より、SiO₂ マトリックス中に Si ナノ結晶と Er が独立して存在し、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起されるには、Er 濃度が 3.5 at.% 未満の低い領域のみであることが明らかになった。また、濃度消光が始まる Er 濃度はアニール温度の増加により低くなった。この結果より、高温アニールによって PL 強度が顕著に減少する主な原因のひとつが、Er の凝集による濃度消光であることが明らかになった。Er 濃度 3.5 at.% 以上では、Er が Si ナノ結晶からのエネルギー移動によって励起される系が崩壊し、直接励起によって Er が励起される、ErSiO 混合膜が形成されることが分かった。Er 濃度が 4.0 at.% 以上では、シュタルク分裂による複数のシャープなピークを持つ PL スペクトルが観測された。このことは ErSiO を構成要素に持つ結晶性のある化合物が形成されていることを示している。本研究の結果は、Er と過剰 Si をドーピングした SiO₂ 薄膜の発光効率の改善には Er の濃度消光の抑制が必要であることを示している。 第 6 章では、Er と Si 微粒子の埋め込まれた SiO₂ 膜への Al ドーピングの効果について調べた結果について述べている。Al ドーピングによって PL ピーク強度が最大となる Er 濃度が増加した。この結果は Er の濃度消光の抑制に成功したことを示している。しかし Al ドーピングによって低 Er 濃度の試料の PL 強度が減少した。この強度の減少の原因を調べるために、Er の発光立ち上がりおよび減衰時間応答を測定し、Al ドーピング前後の Er の発光寿命、有効励起断面積および光学活性な Er の数の比を見積もった。その結果、Al のドーピングによって Er の励起断面積は増加したが、光学活性な Er の数は減少したことが明らかになった。本研究の結果は Al をドーピングすることによって、SiO₂ マトリックスの粘性や融点が低下し、光学不活性な Erbium Silicide が形成されやすくなることを示している。 第 7 章では本研究をまとめ、結論を述べている。 本研究は、Si ナノ構造材料の発光特性について研究したものであり、発光特性を左右する種々の因子について新しい重要な知見を得ており、価値ある集積と認める。よって学位申請者の松本 公久は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。	