

Si ナノ結晶の発光量子効率

乾真規、三浦智、中村俊博、藤井稔、林真至

神戸大学大学院自然科学研究科

Quantum efficiency of Si nanocrystals

M. Inui, S. Miura, T. Nakamura, M. Fujii, and S. Hayashi

The Graduate School of Science and Technology, Kobe University

The radiative recombination rate of excitons confined in Si nanocrystals was modified by placing a Au layer nearby. Oscillation of the rate was observed when the distance between the active layer and the Au layer was changed. By comparing the experimentally obtained oscillation behavior with a calculated one, the radiative and non-radiative recombination rates, and also the quantum efficiency of excitons in Si nanocrystals were estimated. The relation between the radiative rate and the luminescence wavelength was on a single curve for all the samples studied. On the other hand, the non-radiative recombination rate depended strongly on samples. For the samples annealed at 1250 °C, the luminescence quantum efficiency reached 100 % at longer wavelength side of the luminescence bands, while the maximum quantum efficiency was 70 % for the sample annealed at 1200 °C. The present results provide an evidence that in Si nanocrystal assemblies, majority of nanocrystals in samples do not contribute to photoluminescence and a small part of nanocrystals luminesce with high quantum efficiencies, and thus the total quantum efficiency is mainly determined by the number ratio of bright and dark Si nanocrystals in the assembly.

1. はじめに

Si ナノ結晶の発光量子効率は通常、数%程度であると報告されている [1-3]。量子効率は実験的には Si ナノ結晶の集合体に対して求められる。そのため、集合体を形成する個々の Si ナノ結晶の量子効率についてはよくわかっていない。ナノ結晶集合体量子効率の値がどのようにして決定されるかについては、2 つの極端な考え方がある。ひとつは、集合体を形成するそれぞれの Si ナノ結晶が同じ量子効率を持っているということである。もうひとつは、少数の Si ナノ結晶が 100%の量子効率を持ち、大半の Si ナノ結晶が発光に寄与せず、結果として全体の量子効率が低くなる場合である。これまで、後者のモデルが広く受け入れられてきたが、この問題についての研究

は非常に限られている。近年、Kalkman[3]ら、Walters[4]らによって、Si ナノ結晶の集合体が存在する場所での光子の状態密度 (Photonic mode density : PMD)と Si ナノ結晶の発光遷移割合との関係を調べることで、Si ナノ結晶内の輻射遷移割合と非輻射遷移割合を独立に見積もるという研究がなされた。これらの研究により、Si ナノ結晶の発光特性について多くの知見が得られた。しかしながら、輻射遷移割合及び、非輻射遷移割合の発光波長依存性については非常に限られたデータしか得られていない。Si ナノ結晶の発光特性はそのサイズに強く依存するので、発光量子効率や遷移割合は、バルク Si 結晶の Si のバンドギャップから可視域までの広いエネルギー範囲で調べることが重要である。本研究では、同時スバ

スパッタリング法によって作製した Si ナノ結晶を含む SiO₂ 薄膜を作製し、Kalkman[3]ら、Walters[4]らによる方法と類似した手法を用いて、Si ナノ結晶の輻射遷移割合、非輻射遷移割合、及び発光量子効率を求めた。光子の状態密度を制御するために、試料上に Au 薄膜を堆積させ、その間に膜厚を 0nm から 540nm まで変化させた SiO₂ のスペーサ層を挿入した。試料は、広い発光波長を含むような異なる作製条件のものを用意した。結果、すべての試料で輻射遷移割合が同一の波長依存性を示すことを見いだした。一方、非輻射遷移割合は、試料の作製条件に強く依存することがわかった。また、長波長側で量子効率が非常に高いことがわかった。

2. 試料作製

本研究で用いた Si ナノ結晶は同時スパッタリング法と熱アニール法を組み合わせることによって作製した。まず、SiO₂ ターゲット（直径 10cm）上に、Si チップ（5 × 15mm²）を円周上に対称に配置したものをターゲットとし、スパッタリングを行い、SiO_x 膜を石英基板上に堆積した。過剰 Si 濃度は Si チップの枚数を変化させることによって制御した。この試料を熱アニールすることによって Si ナノ結晶が SiO₂ 中に成長する。アニール温度は 1200 °C 又は 1250 °C である。次に、Si ナノ結晶と Au 薄膜のスペーサとなる SiO₂ 膜を、SiO₂ ターゲットをスパッタリングすることによって堆積した。本研究では、スペーサ膜厚を系統的に変化させるために、試料上でスペーサ膜厚が連続的に変化する試料を作製する。このスペーサは SiO₂ のスパッタリング時に可動シャッターを一方向に動かすことによ

って作製した。最後に、Au 薄膜を真空蒸着法で堆積した。

3. 実験方法

発光遷移割合を調べるため PL (Photoluminescence) の時間応答測定を行った。励起光は、Nd:YAG レーザの三倍波をポンプ光とした光パラメトリック発振器 (OPO) からの光を用いた。波長は 457.9nm である。検出器には赤外用光電子増倍管 (PMT) を用いた。PMT の信号は、マルチチャンネルスケーラによって測定した。測定は、発光波長とスペーサ膜厚をパラメータとして複数回の測定を全て自動化して行った。スペーサ膜厚を変化させるために 1 軸自動ステージを用いた。作製した試料構造を図 1 に示す。

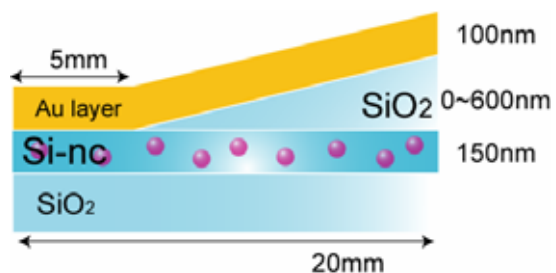


図 1：試料の模式図

4. 実験結果と考察

発光減衰曲線を、stretched exponential 関数で fitting することによって、発光遷移割合を見積もった。発光波長 820nm 及び 1080nm に対する発光遷移割合をスペーサ膜厚に対してプロットしたものを図 2(a) 及び 2(b) にそれぞれ示す。発光遷移割合がスペーサ膜厚に対して振動的に変化していることがわかる。

この振動を定量的に解析するため、Kalkman [3]、Walters[4]らと同様の計算

を行った[5]。計算では、Si ナノ結晶をダイポールで近似し、ダイポールの dissipation power を求める。これによって、Au 薄膜があるときと無い時の発光遷移割合の比が求まる。つまり、計算結果は規格化された PMD を与える。PMD をスペーサ膜厚の関数としてプロットしたものが図 3 である。

輻射遷移割合が PMD に依存し、非輻射遷移割合が依存しないと仮定すると実験によって得られた発光遷移割合 $W_{\text{exp}}(\lambda, d)$ は、次式で表される。

$$W_{\text{exp}}(\lambda, d) = W_r(\lambda) \cdot \rho(\lambda, d) + W_{\text{nr}}(\lambda) \quad (1)$$

ここで、 $W_r(\lambda)$ 、 $W_{\text{nr}}(\lambda)$ はそれぞれ輻射遷移割合、非輻射遷移割合、 $\rho(d)$ は規格化された PMD を表す。

図 2 中、赤の実線は、式(1)を用いて実験値を fitting した結果である。Fitting によって $W_r(\lambda)$ 及び $W_{\text{nr}}(\lambda)$ をそれぞれ独立に見

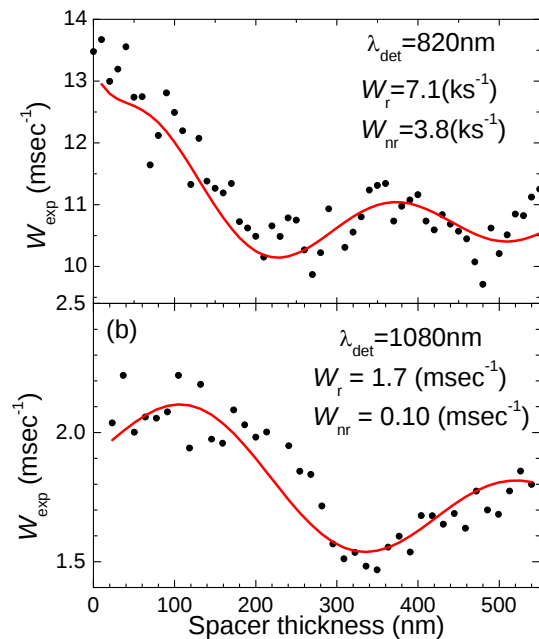


図 2: 発光波長(a)820nm、(b)1080nm における発光遷移割合のスペーサ膜厚依存性。赤の実線は fitting 結果。Fitting によって得られる輻射遷移割合及び非輻射遷移割合を図中に示す。

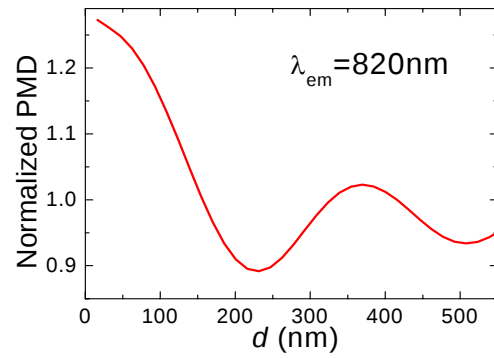


図 3: 計算によって得られる規格化した PMD のスペーサ膜厚依存性。波長は 820nm。

積もることができる。試料作製条件の異なる試料の全ての発光波長に対して同様の解析を行い、 $W_r(\lambda)$ 及び $W_{\text{nr}}(\lambda)$ を発光波長に対してプロットしたものが図 5(a) 及び 5(b) である。

輻射遷移割合は試料作製条件に依存せず、発光波長のみ依存し、発光波長の減少つまり Si ナノ結晶のサイズの減少に伴い増加している。これは量子サイズ効果によるものであると考えられる。

非輻射遷移割合は輻射遷移割合とは異なり試料作製条件に強く依存していることがわかる。また、サイズの減少に伴い非輻射遷移割合は増加している。これらのことは、Si ナノ結晶間でエネルギー移動が生じている可能性を示唆している。つまり、サイズの小さい Si ナノ結晶ほど周囲にサイズの大きな Si ナノ結晶が存在し、エネルギー移動を起こす確率が高くなる。このため、Si ナノ結晶のサイズが小さいほど非輻射遷移割合が高くなると考えられる。

図 5(c) は $W_r(\lambda)$ 及び $W_{\text{nr}}(\lambda)$ をもとに見積もった量子効率である。アニール温度が 1250 の試料において、発光波長が長い領域では、Si ナノ結晶の量子効率が 100% 近い値になっていることがわかる。この結果は、

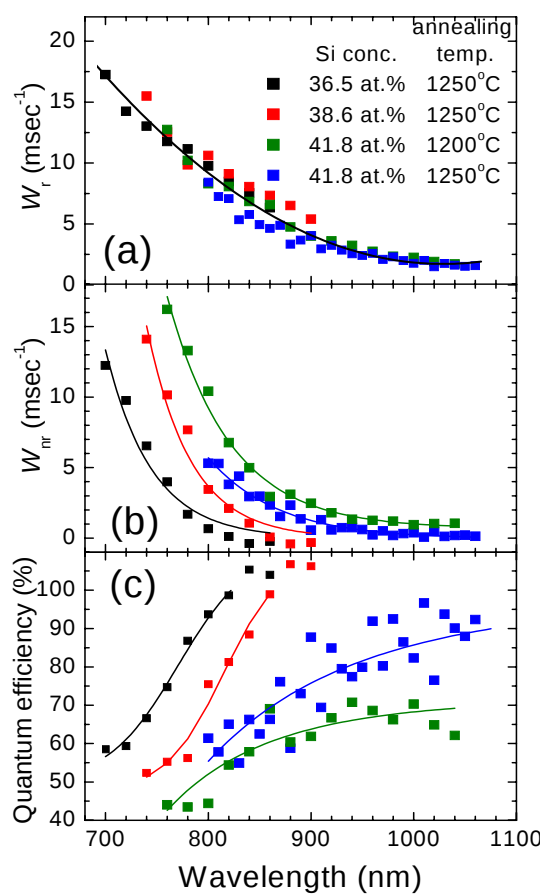


図 5: 過剰 Si 濃度、アニール温度を変化させた場合における (a) 輻射遷移割合、(b) 非輻射遷移割合、(c) 量子効率の発光波長依存性。

試料内にある Si ナノ結晶の大半は発光に寄与せず、一部の Si ナノ結晶が高い量子効率で発光していることを示唆している。また、1200 でアニールした試料は 70% 程度で飽和傾向にある。アニール温度が低い場合には、発光に寄与する Si ナノ結晶においてもなんらかの非輻射過程が生じていると考えられる。

5. 結論

Si ナノ結晶内の輻射遷移割合及び非輻射遷移割合を独立に見積もった。作製条件の異なる 4 つの試料から得られた輻射遷移割合はよく一致し、同一の波長依存性を持

つことがわかった。非輻射遷移割合は輻射遷移割合とは異なり、試料作製条件に強く依存した。1250 で熱処理した試料では、見積もった発光量子効率は発光帯の長波長の部分では 100% に近い。一方、1200 で熱処理した試料では 70% 程度で飽和した。これらの高い量子効率は、Si ナノ結晶の集合体内において、大半のナノ結晶は発光に寄与せず高い量子効率をもつ少数のナノ結晶の発光が寄与していることを示唆している。

参考文献

- [1] W. L. Wilson, *et al*, Science **262**, 1242 (1994)
- [2] J.C. Vial, *et al*, Phys. Rev. B **45**, 14171 (1992)
- [3] J. Kalkman, *et al*, Phys. Rev. B **73**, 075317 (2006)
- [4] R. J. Walters, *et al*, Phys. Rev. B **73**, 132302 (2006)
- [5] R. R. Chance, *et al*, Adv. Chem. Phys. **37**, 1 (1978)