

有機分子による表面修飾無しで極性溶媒分散性を有する

P、B 同時ドーピング Si ナノ結晶の近赤外発光特性

杉本 泰、藤井 稔、今北 健二、林 真至

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

Near-infrared photoluminescence properties of ligand-free colloidal
Si nanocrystals: High dispersibility in polar liquids by P and B co-doping

H. Sugimoto, M. Fujii, K. Imakita and S. Hayashi

Department of Electrical and Electric Engineering, Kobe University

We demonstrate the formation of a new type of ligand-free colloidal silicon nanocrystal (Si-NC). The characteristic structural feature of the Si-NCs is simultaneous doping of phosphorus (P) and boron (B) in and on the surface of Si-NCs. The co-doped Si-NCs are stable in polar liquids such as methanol and water for more than a year. Efficient photoluminescence (PL) is observed in the near-infrared range and the PL lifetime is longer than 100 μ s. We perform comprehensive studies on the structural and optical properties of co-doped colloidal Si-NCs.

1. はじめに

直径数ナノメートル程度の半導体ナノ結晶が水溶液に分散した半導体ナノ結晶コロイドは、太陽電池や薄膜トランジスタ等の大面積電子デバイスやバイオイメージングへの応用が期待されている。半導体ナノ結晶コロイドの開発は CdSe や PbS 等の化合物半導体が先行していたが、近年、高品質な Si ナノ結晶コロイドの開発が多数報告されるようになってきている [1]。Si ナノ結晶コロイドは、生体に無害であり環境親和性が非常に高いため、その高品質化の進展は、半導体ナノ結晶コロイドの実用化を促進し、また応用範囲の拡大につながると考えられる。

一般に、Si ナノ結晶コロイドに限らず

半導体ナノ結晶コロイドの表面は有機分子により修飾されており、立体障害もしくは静電反発により分散性を確保している。しかしながら、ナノ結晶コロイドから作製したナノ結晶ソリッド (薄膜) において、表面修飾分子がナノ結晶間のトンネリングバリアとなり、ソリッドの電気伝導度を著しく低下させることが大きな問題になっている。この問題を回避するために様々な試みがなされているが、根本的な解決は表面修飾基を必要としないナノ結晶コロイドの開発によりなされる。

我々は、Si に対する n 型と p 型の不純物である P と B を Si ナノ結晶に同時にドーピングすることで、表面修飾無しでアルコールや水に高い分散を有する Si ナノ

結晶の開発に成功した[2,3]。ドーピングと分散性の間に明確な関係が見られることから、不純物ドーピングが極性溶媒分散性に直接関与していると考えられる[3]。今回は、P,B同時ドーピングSiナノ結晶コロイドの物性評価結果と発光特性について報告する。

2. 試料作製

Si、SiO₂、P₂O₅、B₂O₃の同時スパッタリングと熱アニール（1150℃、30分、窒素雰囲気中）により、P,B同時ドーピングSiナノ結晶を含むBrophosphosilicate-glass (BPSG) 薄膜を作製する。この薄膜をフッ酸水溶液中で溶解し、Siナノ結晶を溶液中に取り出す。溶媒をメタノール、または水に置換し、Siナノ結晶コロイドを得る[2,3]。

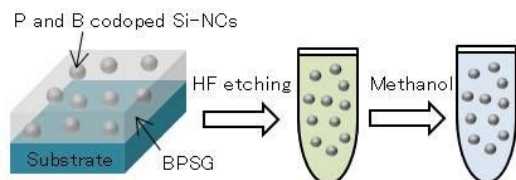


図1. コロイド状Siナノ結晶作製手順

3. 実験結果

図2に作製したコロイド状Siナノ結晶の写真と透過スペクトルを示す。色づいたクリアな溶液が得られ、1年以上保管した後でも、凝集物や沈殿物は全く観察されない。また、波長1200 nmにおいて透過率はほぼ100%であり、凝集物による光の散乱は見られない。

図3にコロイド状Siナノ結晶のTEM像を示す。また、挿入図に高分解能TEM像を示す。Siの(111)面に対応する格子縞が

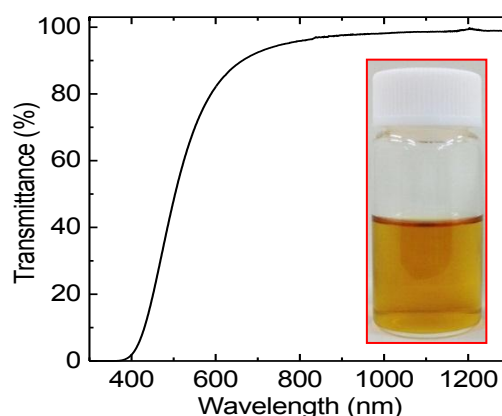


図2. メタノール中に分散したSiナノ結晶の写真と透過スペクトル。

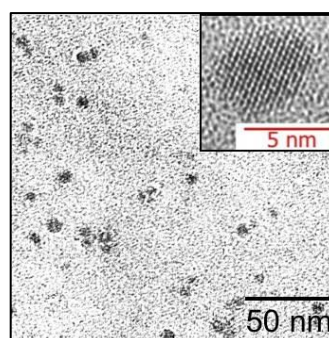


図3. コロイド状Siナノ結晶のTEM像。挿入図は高分解像。

明瞭に観察されており、直径数nm程度の結晶性の高いSiナノ結晶が溶液中に分散していることがわかる。TEM像から見積もったSiナノ結晶の平均直径は3.0 nm、標準偏差は0.9 nmであった。また、メタノール中に分散したSiナノ結晶のゼータ電位は-30 mV程度であり、この負の表面電位による静電反発力が極性溶媒分散性の起源であると考えられる。

図4にSiナノ結晶コロイドの高角度散乱暗視野 (HAADF) STEM像と同領域におけるP,BのEELSマッピング結果を示す。HAADF-STEM像の白いスポットがSiナノ結晶の場所を示しており、EELSマッピ

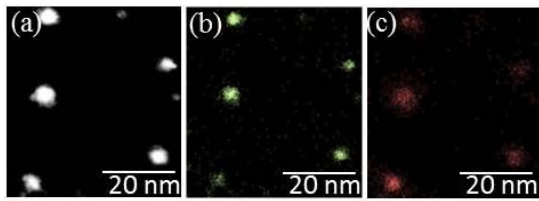


図 4. コロイド状 Si ナノ結晶の (a) HAADF-STEM 像、(b) P の EELS マッピング像、(c) B の EELS マッピング像。(a)~(c)は同じ領域の像を示している。

ング像と完全に一致していることがわかる。これは、Siナノ結晶中にPとBが同時にドーピングされていることを示している。

図5(a)にP,B同時ドーブSiナノ結晶のエッチング前 (BPSG膜中) とエッチング後 (メタノール中) の発光スペクトルを示す。エッチング前のP,B同時ドーブSiナノ結晶は1.0 eVにピークを持つブロードな発光を示す。発光ピークエネルギーがバルクSi結晶のバンドギャップ (1.12eV) 以下にあることから、この発光は不純物ドーピングによってSiナノ結晶のバンドギャップ内に形成されたドナー準位とアクセプタ準位間の遷移であると考えられる [4]。作製直後 (エッチング直後) のSiナノ結晶コロイドは、1.1 eV にピークを持つブロードな発光を示す。発光強度は時間の経過と共に増加する。これは、エッチングによりSiナノ結晶表面に形成された欠陥が、メタノール中でOもしくはOHにより終端されることが原因であると考えられる。また、発光ピークエネルギーは時間の経過とともに高エネルギーシフトし、3カ月経過後の試料は1.25eV付近にピークを持つ発光を示す。3カ月経過後の

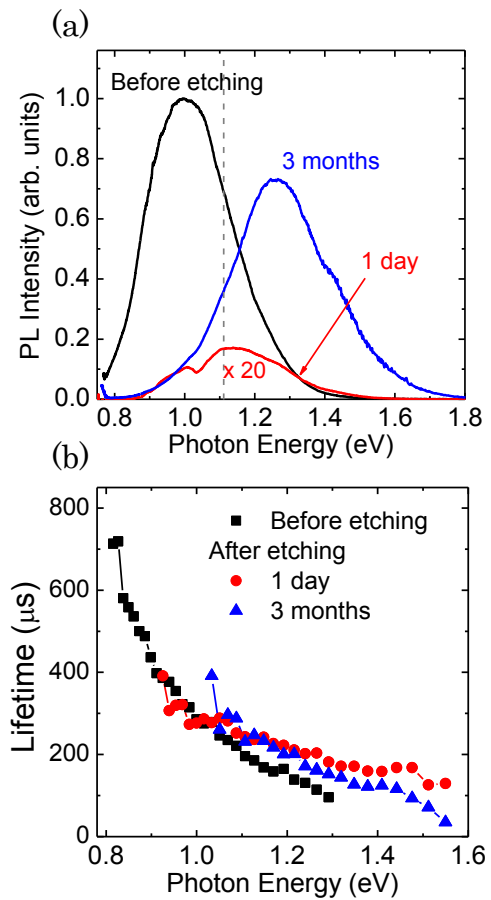


図 5. (a) P,B 同時ドーブ Si ナノ結晶のエッチング前 (BPSG 膜中) とエッチング後 (メタノール中) の発光スペクトル。(b) 同じ試料の発光寿命の検出エネルギー依存性。エッチング後の試料は、空气中で1日間もしくは3ヶ月保管した。

試料の発光ピークエネルギーはバルクSi結晶のバンドギャップよりも高エネルギー側にあるが、スペクトルは1.12eV以下まで裾を引いており、不純物をドーピングしないSiナノ結晶の発光スペクトルとは大きく異なる。

図5(b)にエッチング前後のP, B同時ドーブSiナノ結晶の発光寿命の検出エネルギー依存性を示す。エッチング前後の発光寿命に大きな変化は見られない。これは、

Siナノ結晶コロイドの発光起源が、エッチング前と同様に、ドナー-アクセプタ準位間の遷移に起因するものであるということを示唆している。

4. 考察

Siナノ結晶中にドーピングされたPとBは、表面付近に最近接でペアを形成することがエネルギー的にもっとも安定であることが第一原理計算により示されている[5]。これは、P,B同時ドーピングSiナノ結晶で自由キャリア吸収が見られず、同時ドーピングSiナノ結晶が補償半導体であるという我々の実験結果とコンシステントである。また、ICP-AESやEELSマッピングより、コロイド中のSiナノ結晶にはバルクSiの固溶限界と同程度かそれ以上のPとBが存在することがわかっている。これらの結果から、コロイド中のP,B同時ドーピングSiナノ結晶の構造として図6のモデルを考えている。表面付近に $P^+ \cdot B^-$ ペアが存在し、これらが発光特性をコントロールしている。また、ナノ結晶表面に金属Bが析出し、ナノ結晶に負の表面電位をもたらすことにより、極性溶媒中で高い分散性を示すと考えられる。

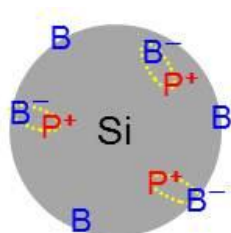


図 6. P,B 同時ドーピング Si ナノ結晶の構造モデル。

5. まとめ

PとBを同時ドーピングしたSiナノ結晶が極性溶媒中で高い分散性を有することを示した。同時ドーピングSiナノ結晶コロイドは、近赤外領域にドナー-アクセプタ準位間の遷移に起因すると考えられる高効率な発光を示した。

参考文献

- [1] M. L. Mastrorardi, *et al.*, *Nano Lett.* **12**, 1, 337 (2011)
- [2] M. Fukuda, *et al.*, *Opt. Lett.* **36**, 20, 4014 (2011)
- [3] H. Sugimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.* **116**, 17969 (2012)
- [4] M. Fujii, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **94**, 3 (2003)
- [5] S. Ossicini, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173120 (2005)