

機関番号：12605

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20560318

研究課題名(和文) ナノ結晶シリコンによる発光素子特性の向上と光増幅の検証

研究課題名(英文) Enhancement of the characteristics and investigation of optical gain of nano-crystalline silicon light emitting devices and materials

研究代表者

Bernard Gelloz (ベルナール ジェローズ)

東京農工大学・大学院工学府・特任助教

研究者番号：40343157

研究成果の概要(和文)：

ナノシリコンの発光特性向上と高機能化を目的に基礎的検討を行い、以下の成果を得た。

- (1)発光の短波長化：高圧水蒸気アニールと高速熱酸化の適切な組み合わせにより、発光効率と安定性を保ったまま PL 発光波長を赤色から青色帯まで制御するプロセス技術を確立した。
- (2)青色燐光：得られた青色発光が減衰時間の長い燐光性をもつことを見いだした。燐光特性の温度依存性、偏光メモリ性などの分光解析結果を総合して離散準位間遷移に基づくモデルを提示した。
- (3)ハイブリッドによる高機能化：ナノシリコン試料へ色素分子、希土類元素、導電性ポリマーを導入したコンポジットにおいて光エネルギー転移効果による発光増強などの光機能発現を確認した。

研究成果の概要(英文)：

To enhance the luminescence characteristics, quantum-sized nanosilicon have been studied along with the optoelectronic functioning. Major results are summarized as follows.

- (1) Tuning of luminescence band: By appropriate combination of high pressure water vapor annealing and rapid thermal oxidation, the PL emission was successfully tuned from red to blue without affect on both the efficiency and the stability.
- (2) Finding of blue phosphorescence: It was found that obtained blue emission exhibits phosphorescence with a significantly long decay time. By spectrometric analyses of temperature dependence and polarization memory, transition model between discrete energy levels has been proposed.
- (3) Photonic functionality: In nanosilicon materials doped with dye molecules, rare earth elements, and conducting polymers, photonic functions such as a significant luminescence enhancement by the internal energy transfer was confirmed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2010 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：シリコンナノ結晶、量子サイズ効果、青色発光、燐光、エネルギー転移

## 1. 研究開始当初の背景

シリコンデバイスの超微細化が進む中で、量子サイズナノ結晶シリコン (nc-Si) がバルクと全く異なる物性を示すことに関心が集まってきた。特にその代表例である可視発光については、量子効率、安定性、光増幅の可能性をめぐって内外で活発に研究が進められている。

本研究では、赤色帯の発光効率を顕著に高めたこれまでの蓄積を進展させ、「発光波長の短波長化と高機能化」を主題に取り上げた。ナノシリコンの発光特性に強く影響する表面終端処理方法が統一化されていない状況で、再現性のある独自技術により発光の青色化と光増幅の検証をめざした本研究は、当該分野の進展に有力な指針を与え、学術・技術の両面で大きな意義がある。

## 2. 研究の目的

nc-Si の可視発光特性を輝度・安定性の両面で飛躍的に向上するプロセス技術確立し、光機能素子への発展をめざす。主な目標は、マルチカラー（赤、青、緑）と白色の PL を示す nc-Si 材料を開発し、特に青色帯発光については発光寿命などの点から特性と発光機構を究明する。また、エネルギー転移を利用したドーブ材料の発光増強などの機能発現を図る。

## 3. 研究の方法

nc-Si の発光波長制御と発光特性向上を通じて素子化に発展させる。研究課題と方法を以下に示す。

### (1) マルチカラー PL 材料の開発

先に開発した高圧水蒸気アニール(HWA)を急速熱酸化(RTO)と組み合わせ、サイズ縮小と表面終端に基づく発光帯制御を赤～青色の範囲で行う。

### (2) ハイブリッド化

発光波長制御した nc-Si に色素分子、希土類元素をドーブしたコンポジット材料を作製し、nc-Si の光エネルギー転移機能およびドーブ材料の PL 発光増強効果を検証する。また nc-Si 層に導電性ポリマーを導入し、EL 素子特性を測定する。

### (3) nc-Si の青色発光の機構解明

適切な HWA 処理によって期待される青色 PL 発光について、発光効率、励起スペクトル、時間分解スペクトル、発光寿命、励起光の偏光メモリ効果、およびそれらの温度依存性などの点から系統的に測定し、赤色発光と対比して青色発光の機構を解明する。

## 4. 研究成果

nc-Si の可視発光特性について、発光波長制御、光エネルギー転移効果の検証、光電子機能発現などの検討を行い、以下の成果を得た。

### (1) 高効率・高安定発光材料の開発

赤色帯発光の高効率化・安定化に対して有効性が確認されている HWA 処理技術を積極的に生かして急速熱酸化と組み合わせ、バンドギャップ拡大と表面終端制御による発光波長の短波長化を試みた。これにより、高効率で安定な緑・青色発光を実現した。

また青色発光特性を時分解スペクトル、励起スペクトル、温度依存性、偏光メモリなどにより解析し、青色発光機構が表面欠陥に起因し赤色帯の励起子発光とは基本的に異なることを明らかにした。

### (2) 色素や希土類元素とのハイブリッドによる高機能化

赤色および青色発光の nc-Si 層内部へ色素分子や希土類元素を電気化学的に導入したナノコンポジット材料を作製し、励起光の偏光メモリ、短パルス励起後の発光寿命などの点から詳細に分光解析した。その結果、光励起後の発光緩和過程において生じるエネルギーがドーブした色素分子、希土類元素へ転移することによる発光増強効果が観測された。また、種類の異なる色素分子を導入した場合には、多段のエネルギー伝達が生じていることを確認した。これらは光増幅に関して有用な情報を与える。

さらに、発光素子へ展開する基礎検討として、nc-Si 層に導電性高分子を導入する電解重合を行い、電気的光学的特性の評価を通して nc-Si 層全体に浸透させるプロセス条件を見いだした。

### (3) nc-Si の青色燐光の機構解明

十分に酸化した試料では、従来の蛍光とは異なり、減衰時間が数秒におよぶ青色燐光が現れることを見いだした。この現象はバンド構造が関与した発光再結合では説明できない。試料が粒径 1 nm またはそれ以下のナノシリコンドットと酸化膜のネットワークからなることを考慮し、燐光特性の温度依存性などの解析データも合わせ、分子の離散準位間の遷移に基づく燐光モデルを提示した。

超微細化したシリコンでは物性に分子的な性質が現れることが光学的に検出されたという点で、青色燐光の観測は学術的にも意義が大きい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

1. T. Ohta, B. Gelloz, and N. Koshida, Counter-Electrode-Free Thin Cu Film Deposition based on Ballistic Electron Injection into  $\text{CuSO}_4$  Solution from Nanosilicon Emitter, *Jpn J. Appl. Phys.*, 査読有, 50, 2011, 010104/1-4
2. L. Jin, M. Kasahara, B. Gelloz, and K. Takizawa, Polarization properties of scattered light from macrorough surfaces, *Optics Lett.*, 査読有, 35, 2010, 595-597
3. B. Gelloz and N. Koshida, Stabilization and operation of porous silicon photonic structures from near-ultraviolet to near-infrared using high-pressure water vapor annealing, *Thin Solid Films*, 査読有, 518, 2010, pp.3276-3279
4. A. Chouket, H. Elhouichet, H. Koyama, B. Gelloz, M. Oueslati, and N. Koshida, Multiple Energy Transfer in Porous Silicon/Rh6G/RhB Nanocomposite Evidenced by Photoluminescence and its Polarization Memory, *Thin Solid Films*, 査読有, 518, 2010, pp.S212-S216
5. T. Djenizian, B. Gelloz, F. Dumur, C. Chassigneux, L. Jin, and N. Koshida, Direct Electropolymerization of Poly(para-phenylene)vinylene Films on Si and Porous Si, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, 157, 2010, pp.H534-H539
6. R. Mentek, B. Gelloz, and N. Koshida, Fabrication and Optical Characterization of Self-Standing Wide-Gap Nanocrystalline Silicon Layers, *Jpn J. Appl. Phys.*, 査読有, 49, 2010, 04DG22/1-3
7. T. Ohta, B. Gelloz, and N. Koshida, Thin Cu film deposition by operation of nanosilicon ballistic electron emitter in solution, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 査読有, 13, 2010, pp.D73-D75
8. M. Fujita, B. Gelloz, N. Koshida, and S. Noda, Reduction in surface recombination and enhancement of light emission in silicon photonic crystals treated by high-pressure water-vapor annealing, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 97, 2010, 121111/1-3
9. B. Gelloz, M. Mentek, T. Djenizian, F. Dumur, L. Jin, and N. Koshida, Electropolymerization of Poly(para-phenylene)vinylene Films onto and inside Porous Si layers of different types and morphologies, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, 157, 2010, D648-D655
10. B. Gelloz, N. Harima, H. Koyama, H. Elhouichet and N. Koshida, Energy transfer from phosphorescent blue-emitting oxidized porous silicon to rhodamine 110, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 97, 2010, 171107/1-3
11. B. Gelloz, R. Mentek and N. Koshida, Specific Blue Light Emission from Nanocrystalline Porous Si Treated by High-Pressure Water Vapor Annealing, *Jpn J. Appl. Phys.*, 査読有, 48, 2009, 04C119
12. A. Chouket, B. Gelloz, H. Koyama, H. Elhouichet, M. Oueslati, and N. Koshida, Effect of High-Pressure Water Vapor Annealing on Energy transfer in dye-impregnated porous silicon, *J. Lumin.*, 査読有, 129, 2009, 1332-1335
13. B. Gelloz and N. Koshida, Long-lived blue phosphorescence of oxidized and annealed nanocrystalline silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 94, 2009, 201903
14. B. Gelloz, M. Sato and N. Koshida, Cavity Effect in Nanocrystalline Porous Silicon Ballistic Lighting Device, *Jpn J. Appl. Phys.*, 査読有, 47, 2008, pp.2902-2905
15. B. Gelloz, H. Koyama and N. Koshida, Polarization memory of blue and red luminescence from nanocrystalline porous silicon treated by high-pressure water vapor annealing, *Thin Solid Films*, 査読有, 517, 2008, pp.376-379
16. M. Ghulinyan, B. Gelloz, T. Ohta, L. Pavesi, D.J. Lockwood, and N. Koshida, Stabilized porous silicon optical superlattices with controlled surface passivation, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 93, 2008, 061113-15
17. T. Ohta, B. Gelloz, and N. Koshida, Characteristics of nanosilicon ballistic cold cathode in liquids as an active electrode, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 査読有, 26, 2008, pp.716-719
18. B. Gelloz, M. Sugawara and N.Koshida, Acoustic wave manipulation by phased operation of two-dimensionally arrayed nanocrystalline silicon ultrasonic emitters, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 47, 2008, pp.3123-3126

[学会発表] (計 36 件)

1. Romain Mentek, Bernard Gelloz, 越田信義, ワイドギャップナノ結晶シリコン層の光起電特性, 第58回応用物理学会, 2011/03/27, 予稿集 (DVD)
2. 西川浩太, Bernard Gelloz, 越田信義, 白樫淳一, ナノシリコンの赤色PLと青色

- 燐光に対する外部電界効果, 第58回応用物理学会, 2011/03/26, 予稿集 (DVD)
3. 太田敢行, Bernard Gelloz, 越田信義, 弾道電子源の還元効果による湿式シリコン薄膜堆積, 第58回応用物理学会, 2011/03/25, 予稿集 (DVD)
  4. B. Gelloz, K. Nishikawa, and N. Koshida, Characteristics and Functions of the Blue Phosphorescence of Nanocrystalline Porous Silicon, Materials Research Society 2010 Fall Meeting, 2010/12/02, Boston, USA
  5. B. Gelloz, M. Mentek, T. Djenizian, F. Dumur, L. Jin, and N. Koshida, Electrodeposition of Poly(para-phenylene)vinylene Films Inside Porous Si and Related Photonic Properties, 218th Electrochemical Society Int. Symp., 2010/10/12, Las Vegas, USA
  6. R. Mentek, B. Gelloz, M. Kawabata, and N. Koshida, Optical and Photoelectrical Characterizations of Wide-gap Nanocrystalline Silicon Layers, Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, 2010/09/24, Tokyo, Japan.
  7. B. Gelloz, M. Mentek, T. Djenizian, F. Dumur, L. Jin, and N. Koshida, Electrodeposition of Organic EL Films (PPV) onto and inside Porous Si Layers, 第57回応用物理学会, 2010/09/17, 長崎大学 (長崎県)
  8. Romain Mentek, Bernard Gelloz, 川端茉莉, 越田信義, ワイドギャップナノ結晶シリコン層の光電特性, 第57回応用物理学会, 2010/09/15, 長崎大学 (長崎県)
  9. 太田敢行, Bernard Gelloz, 越田信義, ナノシリコン弾道電子エミッタの金属塩溶液中動作による薄膜堆積, 第57回応用物理学会, 2010/09/15, 長崎大学 (長崎県)
  10. B. Gelloz, and N. Koshida, Photon Energy Harvesting by Rare-Earth Doping into Blue-Phosphorescent Nanosilicon, 7th IEEE Group IV Photonics, 2010/09/03, Beijing, China
  11. M. Fujita, B. Gelloz, N. Koshida, and S. Noda, Enhancement of Light Emission from Silicon by a Photonic Crystal Nanocavity and High-Pressure Water Vapor Annealing, 7th IEEE Group IV Photonics, 2010/09/03, Beijing, China
  12. B. Gelloz, M. Mentek, T. Djenizian, F. Dumur, L. Jin, and N. Koshida, Electropolymerized poly(para-phenylene)vinylene films onto and inside porous Si, 217th Electrochemical Society Int. Symp. (招待講演), 2010/04/26, Vancouver, Canada
  13. 太田敢行, Bernard Gelloz, 越田信義, ナノシリコン弾道電子源の溶液中動作によるCu薄膜堆積, 第58回応用物理学会, 2010/03/17, 神奈川県, Japan
  14. Romain Mentek, 津幡修一, Bernard Gelloz, 兼堀恵一, 藤迫光紀, 森正光, 嶋田壽一, 越田信義, Non-contact Silicon Ingot Slicing by Electrochemical Anodization (III), 第58回応用物理学会, 2010/03/17, 神奈川県, Japan
  15. T. Ohta, B. Gelloz, N. Koshida, Functional properties of nanosilicon ballistic electron emitter in vacuum, atmospheric-pressure gases, and solutions, Porous Semiconductors Science and Technology, 2010/03/16, Valencia, Spain
  16. Bernard Gelloz, Noboru Harima, Hideki Koyama, Habib Elhouichet and Nobuyoshi Koshida, Energy transfer from blue phosphorescence band of oxidized porous Silicon to Rhodamine 110, Porous Semiconductors Science and Technology, 2010/03/16, Valencia, Spain
  17. R. Mentek, B. Gelloz and N. Koshida, Fabrication and optical characterization of self-standing wide-gap nanocrystalline silicon layers, Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, 2009/10/07, 宮城県, Japan
  18. T. Djenizian, B. Gelloz, F. Dumur, C. Chassigneux, and N. Koshida, Structural and Optical Properties of Electropolymerized Poly(paraphenylene)vinylene Films on Si and Porous Si, Electrochemical Society Int. Symp., 2009/10/06, Vienna, Austria
  19. 太田敢行, 小川修一郎, Bernard Gelloz, 越田信義, ナノシリコン弾道電子エミッタの溶液中動作に対する光照射効果, 第57回応用物理学会, 2009/09/10, 富山県, Japan
  20. Bernard Gelloz, 西川浩太, 越田信義, Characterization of the blue phosphorescence of oxidized nanocrystalline porous silicon, 第57回応用物理学会, 2009/09/10, 富山県, Japan
  21. R. Mentek, T. Yamakawa, B. Gelloz, K. Kanehori, T. Warabisako, M. Mori, T. Shimada and N. Koshida, Non-contact Silicon Ingot Slicing by Electrochemical Anodization (II), 第57回応用物理学会, 2009/09/08, 富山県, Japan
  22. T. Ohta, S. Ogawa, B. Gelloz, N. Koshida, Illumination effects on the characteristics of nanocrystalline silicon ballistic emitter as an active electrode in solutions, Int. Vac. Nanoelectron. Conf., 2009/07/24, 静岡県

23. A. Chouket, H. Elhouichet, H. Koyama, B. Gelloz, M. Oueslati, and N. Koshida, Multiple Energy Transfer in Porous Silicon/Rh6G/RhB Nanocomposite Evidenced by Photoluminescence and its Polarization Memory, International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures -6, 2009/05/19, Los Angeles, USA
24. 太田敢行, 小川修一郎, Bernard Gelloz, 越田信義, ナノシリコン弾道電子エミッタの溶液中動作による直接還元効果, 第56回応用物理学会, 2009/04/01, Tsukuba, Japan
25. Romain Mentek, 津幡修一, Bernard Gelloz, 兼堀恵一, 蕨迫光紀, 森正光, 嶋田壽一, 越田信義, 新電気化学シリコンスライシング技術の開発, 第56回応用物理学会, 2009/04/01, Tsukuba, Japan
26. B. Gelloz, K. Nishikawa and N.Koshida, Blue phosphorescence in nanocrystalline porous silicon treated by high-pressure water vapor annealing, 第56回応用物理学会, 2009/03/30, Tsukuba, Japan
27. N. Koshida, A. Asami, and B. Gelloz, Development of efficient broadband digital acoustic device based on nanocrystalline silicon ultrasound emitter, Int. Electron Device Meeting 2008, 2008/12/18, San Francisco, USA
28. B. Gelloz, A. Asami and N. Koshida, Characteristics of Thermo-Acoustic Nanocrystalline Porous Silicon Ultrasound Generator as a Wide-Band Tweeter, Materials Research Society Int. Symp., 2008/12/04, Boston, USA
29. B. Gelloz, R. Mentek, K. Nishikawa, and N. Koshida, Controlled blue photoluminescence of nanocrystalline porous silicon treated by high-pressure water vapor annealing, Mater. Res. Soc. Int. Symp., 2008/12/03, Boston, USA
30. B. Gelloz, K. Murata, T. Ohta, M. Ghulinyan, L. Pavesi, D. J. Lockwood, and N. Koshida, Stabilization of porous silicon free-standing coupled optical microcavities by surface chemical modification, Electrochemical Society Int. Symp., 2008/10/15, Honolulu, USA
31. B. Gelloz, M. Masunaga, T. Shirasawa, R. Mentek, T. Ohta, and N. Koshida, Enhanced Controllability of Periodic Silicon Nanostructures by Magnetic Field Anodization, Electrochemical Society Int. Symp., 2008/10/14, Honolulu, USA
32. B. Gelloz, T. Shibata and N. Koshida, Sound emission from nanocrystalline silicon device under operation of electroluminescence, Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, 2008/09/26, Tsukuba, Japan
33. B. Gelloz, M. Sato and N. Koshida, Cavity Effect in Nanocrystalline Porous Silicon Ballistic Lighting Device, Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, 2008/09/26, Tsukuba, Japan
34. B. Gelloz, A. Takeuchi, and N.Koshida, Optoelectronic effect of high-pressure water vapor annealing for nanocrystalline silicon prepared by ion implantation, 5<sup>th</sup> IEEE Int. Conf. on Group IV Photonics, 2008/09/16, Sorrento, Italy
35. B. Gelloz and N. Koshida, Activation of blue emission in nanocrystalline porous silicon by high-pressure water vapor annealing, 第55回応用物理学会, 2008/09/04, 名古屋, Japan
36. T. Ohta, S. Ogawa, B. Gelloz and N. Koshida, Hydrogen generation by operation of nanosilicon ballistic electron emitter in aqueous solutions, Int. Vac. Nanoelectronics Conf. 2008, 2008/07/14, Wroclaw, Poland
- [図書] (計 2件)
1. B. Gelloz, Wiley-VCH, Silicon nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications, 2010, 349-393
  2. B. Gelloz, 小山英樹, シーエムシー出版, ナノシリコンの最新技術と応用展開, 2010
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 1件)
- 名称: シリコン系青色発光材料の製造方法及びシリコン系青色発光材料  
 発明者: 越田信義、B. Gelloz  
 権利者: 東京農工大学  
 種類: 特許  
 番号: 特願 2008-223583  
 出願年月日: 2008年9月1日  
 国内外の別: 国内
- [その他]
- ホームページ等  
<http://www.tuat.ac.jp/~koslab>  
 Bernard Gelloz
6. 研究組織  
 (1)研究代表者  
 Bernard Gelloz (バルナール ジェローズ)  
 東京農工大学・大学院工学府・特任助教  
 研究者番号: 40343157