

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23310077

研究課題名(和文) シリコンナノ結晶への不純物ドーピングによる新機能性材料の創成

研究課題名(英文) Development of silicon nanocrystal-based new functional materials by impurity doping

研究代表者

藤井 稔 (Fujii, Minoru)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00273798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、シリコン(Si)のナノ結晶に極少数の不純物をドーピングすることにより、不純物制御と量子サイズ効果を組み合わせることでSi結晶が本来持たない機能を実現しようとするものである。半導体ナノ結晶は波動関数が表面に染み出しているため、ナノ結晶表面に不純物をドーピングすることにより新機能を発現させることが可能である(バルク結晶とは異なりドーピングする不純物の種類に固溶度の制約は無い)。本研究では、バルクSi結晶に対するn型、p型の不純物のみならず、希土類元素やビスマスのドーピングを行い、その物性を詳細に研究する。それにより、環境負荷の小さいSiベースの新機能性材料を提案する。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this work is to realize new silicon (Si) nanocrystal-based functional materials by impurity doping in combination with the quantum size effects. In nanocrystals, confined excitons can interact with impurities on the surface. Therefore, chemical elements with very small solid solubility in bulk Si crystal can be doped to Si nanocrystals. We will develop Si nanocrystals in which different kinds of impurity atoms, e.g., n- and p-type shallow impurities, rare earth ions, bismuth ions, etc., are doped and reveal the linear and nonlinear optical properties.

研究分野：ナノ材料物性

キーワード：ナノ結晶 シリコン ドーピング

1. 研究開始当初の背景

シリコン(Si)結晶は、半導体産業の基盤材料であり高度情報化社会を支える最も重要な物質である。また、生体に無害なエコ材料でもある。Siは、産業上の重要性から最も詳しく研究されてきた物質であると言っても過言ではなく、バルクSi結晶のみならず、アモルファスSi、さらにはSiナノワイヤ、Siナノ結晶と呼ばれる擬1次元、擬0次元構造についても、詳細な研究が行われている。

半導体が半導体である所以は、不純物制御によりその物性を非常に広範囲(例えばSi結晶の抵抗率の場合7桁以上)にわたって制御できることにあり、複雑な不純物プロファイルの形成が多様な電子デバイスの動作を可能にしている。半導体結晶への不純物ドーピングの概念は、結晶のサイズが数ナノメートルまで小さくなるとバルク半導体結晶とは大きく異なってくる。例えば、直径3ナノメートル程度のナノ結晶では、一個の不純物のドーピングを濃度に換算すると 1×10^{19} (cm^{-3})以上の高濃度ドーピングに対応するために、一個のドーピングによりその物性が半導体的なものから金属的なものに大きく変化することが予想される。不純物ドーピングSiナノ結晶に関しては、多くの理論計算論文が発表されており、極少数の不純物のドーピングにより、新しい物性を示す材料を創製できる可能性が示されている。ナノ結晶への不純物ドーピングのもう一つの特徴は、表面へのドーピングが可能なことである。バルクSi結晶は、多くの元素に対して固溶度が低く、ドーピングできる元素の種類は限定されている。一方、ナノ結晶では波動関数が表面に染み出しているため、最表面にドーピングすることにより新機能を発現させることが可能になる。つまり、固溶度の問題を回避でき、これまではドーピングが不可能であった元素をSiにドーピングすることにより新機能性材料を創成できるという大きいメリットがある。

研究代表者は長年に渡って不純物ドーピングSiナノ結晶について研究を行い、バルクSi結晶には見られない様々な特異な現象見出してきた。それらの発見が本研究の背景となっている。

2. 研究の目的

本研究は、Siのナノ結晶に極少数の不純物をドーピングすることにより、不純物制御と量子サイズ効果を組み合わせることでSi結晶が本来持たない機能を実現しようとするものである。本研究では、バルクSiに対するn型(リン、砒素)もしくはp型(ボロン)の不純物のみならず、f電子系(希土類元素)、d電子系(遷移金属元素)、p電子系(ビスマス(Bi)等)のドーピングを検討する。特に、新しい近赤外発光材料として注目されているBiのドーピングについ

て重点的に研究を行う。不純物ドーピングSiナノ結晶を固体マトリックスもしくは溶液に分散した状態で作製し、その物性(主に光物性)を明らかにし、環境負荷の小さいSiベースの新機能性材料を提案する。

3. 研究の方法

不純物ドーピングSiナノ結晶は、主に研究代表者のグループが開発してきた同時ドーピング法を各不純物元素に対して最適化することにより作製する。また、同時ドーピング法が適していない材料や応用分野に対応するため、新しい作製方法を開発する。作製したナノ結晶試料の、構造解析、光学特性評価、電気伝導特性評価等を実施し、機能を実証する。

4. 研究成果

(1) Siナノ結晶の単一ドット分光

Siナノ結晶は間接遷移型半導体であるため、発光再結合レートが小さく、単一のナノ結晶からの発光を検出することが非常に困難である。金属の表面プラズモン励起による発光増強を利用して、単一Siナノ結晶の発光を高効率に検出する系を構築した。

(2) Biドーピング

これまでに行ってきた希土類イオンや遷移金属イオンのドーピングに関する研究をさらに発展させ、Siナノ結晶やナノクラスターへのBiイオンのドーピングに関する研究を実施した。Biドーピングシリカガラス薄膜中にSiナノクラスターをドーピングしたBiドーピングSiリッチシリカ薄膜において、Siナノクラスターからのエネルギー移動によりBiイオンの近赤外発光センターを高効率に励起することに成功した。この成果は、Siベースの導波路型広帯域光増幅器実現の可能性を示すものである。また、この系をさらに発展させ、Biドーピングシリカ薄膜(膜厚6nm)とSiナノクラスターを埋め込んだシリカ薄膜(膜厚3nm)を交互に堆積した多層膜構造の作製とその光学特性評価を行った。その結果、多層膜界面でBi近赤外発光センターが形成されること、及びSiナノクラスターがBi近赤外発光センターに対する光増感剤として機能することを確認した。

BiドーピングSiリッチシリカ(Siナノクラスターが埋め込まれたシリカ)の場合、Biイオンの近赤外発光センターを活性化するために高温熱処理が必要であった。これは、本材料を電子デバイスとして用いる場合に大きな障害となる。そこで、Biイオンに対する新しいホスト材料として、Siオキシナイトライド(SiON)薄膜及びSiリッチSiON薄膜を検討した。その結果、これらの薄膜にドーピングしたBiは、スパッタリングによる堆積後、熱処理無しもしくは非常に低温の熱処理により近赤外発光を示す事を見出した。また、同様の研究をBiドーピングSiリッチシリコンナイトライド(SiN)についても行い、Bi近赤外

発光センターの活性化に酸素は必ずしも必要ない事を示した。

Si ナノ結晶は、バルク Si 結晶に比べて非常に大きい3次非線形光学応答を示す事が知られている。Bi ドーピングが Si の3次非線形光学応答に及ぼす影響について研究を行い、Bi ドーピングにより Si ナノ結晶の3次非線形光学応答が大幅に増大することを明らかにした。

(3) B ドーピングと P ドーピング

これまでに、ボロン(B)やリン(P)をドーピングした Si ナノ結晶の電子状態について研究を行ってきたが、もっとも基本的な情報の一つであるドーピングサイトについては、ほとんど明らかになっていなかった。フッ酸溶液中における B ドープ Si ナノ結晶の発光特性を評価することにより、B が Si ナノ結晶の表面付近にドーピングされていることを明らかにした。

シリカ薄膜中に埋め込まれた Si ナノ結晶に B をドーピングすることにより、薄膜の3次非線形光学応答が増大することを見出した。

(4) B ドーピングと P ドーピング及び B と P の同時ドーピング

これまでに、浅い不純物であるホウ素(B)やリン(P)をドーピングした Si ナノ結晶の電子状態について研究を行ってきたが、もっとも基本的な情報の一つであるドーピングサイトについては、ほとんど明らかになっていなかった。フッ酸溶液中における B ドープ Si ナノ結晶の発光特性を評価することにより、B が Si ナノ結晶の表面付近にドーピングされていることを明らかにした。

シリカ薄膜中に埋め込まれた Si ナノ結晶に B をドーピングすることにより、薄膜の3次非線形光学応答が増大することを見出した。

B と P を同時ドーピングした Si ナノ結晶についても、3次非線形光学応答に関する研究を行い、ドーピングにより非線形光学応答が増大することを見出した。また、同時ドーピングによりキャリア補償しているため、B もしくは P のみをドーピングした系で問題となる近赤外領域の自由キャリア吸収が抑制できることを示した。

これまでは、研究代表者らが開発した同時スパッタリング法により不純物ドープ Si ナノ結晶を作製してきた。半導体集積回路プロセスで一般的に用いられているイオン注入法により Si ナノ結晶に B と P をドーピングすることを試みた。イオン注入法により同時ドーピング法と同様の特性を示す Si ナノ結晶を形成できる事を示した。

(5) Ge ドーピング ($Si_{1-x}Ge_x$ 混晶ナノ結晶) シリカ薄膜中に埋め込まれた $Si_{1-x}Ge_x$ 混晶ナノ結晶のバンド内遷移について、フェムト秒レーザーを用いたポンププローブ法で研究を行った。その結果、Auger 過程が混晶化による波数ベクトル保存則の緩和の影響を受

けることが明らかになった。

(6) Si ナノ結晶の溶液中への分散と Si ナノ結晶ソリッドの形成

B と P を同時ドーピングした Si ナノ結晶を埋め込んだ薄膜をフッ酸でエッチングして Si ナノ結晶をフッ酸溶液中に取り出した。取り出したナノ結晶は、表面修飾処理無しで高い極性溶媒分散性を示した。これは非常に面白い発見であり、同時ドープ極性溶媒分散性 Si ナノ結晶は電子デバイスのみならずバイオ分野において様々な応用が考えられる。そのため、研究期間の後半は本材料について集中的に研究を行った。様々な分析手法により本材料を詳細に調べた結果、ナノ結晶表面に非常に B, P 濃度が高い層が形成されており、その層が負の表面電位を誘起することにより高い極性溶媒分散性が発現することが明らかになった。

同時ドープコロイド状 Si ナノ結晶のさらなる高機能化、高性能化を目的に研究を行った。具体的には、ナノ結晶のサイズを直径 1nm から 14nm 程度まで広範囲に制御する技術の開発を行った。これにより、シリコンナノ結晶コロイドの発光波長を 0.85eV から 1.85eV までの広範囲に制御することに成功した。

同時ドープコロイド状 Si ナノ結晶の塗布により、ナノ結晶を高密度に充填したナノ結晶薄膜(ソリッド)を大面積基板上に形成する技術を開発した。光の散乱が見られない非常に平坦な薄膜を形成できることを確認した。

同時スパッタリング法やイオン注入法では、再現性良く高品質の不純物ドープ Si ナノ結晶を作製できるが、収量が小さいという問題がある。特に、コロイド状のナノ結晶を作製し、それを電子デバイスやバイオ分野で応用する場合は収量の小ささは致命的な問題となる。真空プロセスを用いない同時ドープ Si ナノ結晶の大量形成方法を開発した。具体的には、Hydrogen silsesquioxane をベースとする材料の熱処理により同時ドープシリコンナノ結晶を大量に生成する方法を開発した。

B と P を同時ドーピングしたコロイド状 $Si_{1-x}Ge_x$ 混晶ナノ結晶を作製した。これにより、Si ナノ結晶の可視～近赤外領域における光吸収断面積を大幅に増大させると共に、発光波長の制御範囲を拡大した。

(7) まとめ

本研究では当初の計画通り、Si ナノ結晶をベース材料としてそれに様々な不純物を加える事により、その機能の拡大と新しい機能の発現が可能であることを実証した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計25件)

- 1) Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, and Kenji Imakita, "Size-Controlled Growth of Cubic Boron Phosphide Nanocrystals", RSC Advances, Vol. 5, Issue 11, pp.

- 8427-8431 (2015).
- 2) Ibuki Kawamura, Kenji Imakita, Akihiro Kitao, and Minoru Fujii, "Polarization-Sensitive Second Harmonic Generation Microscopy of α -quartz like GeO_2 ($\alpha\text{-GeO}_2$) Polycrystal", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 47, 455305, pp. 1-7 (2014).
 - 3) Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, and Kenji Imakita, "Synthesis of Boron and Phosphorus Codoped All-Inorganic Colloidal Silicon Nanocrystals from Hydrogen Silsesquioxane", *Nanoscale*, Vol. 6, Issue 21, pp. 12354-12359 (2014).
 - 4) Soumen Dhara, Kenji Imakita, P Giri, and Minoru Fujii, "Strain Dependence of the Nonlinear Optical Properties of Strained Si Nanoparticles", *Optics Letters*, Vol. 39, Issue 13, pp. 3833-3836 (2014).
 - 5) Takashi Kanno, Minoru Fujii, Hiroshi Sugimoto, and Kenji Imakita, "Colloidal Silicon Germanium Alloy Nanocrystals with High Boron and Phosphorus Concentration Hydrophilic Shell", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 2, Issue 28, pp. 5644-5650 (2014).
 - 6) Minoru Fujii, Hiroshi Sugimoto, Masataka Hasegawa, and Kenji Imakita, "Silicon Nanocrystals with High Boron and Phosphorus Concentration Hydrophilic Shell -Raman Scattering and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies", *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, 084301, pp. 1-5 (2014).
 - 7) Ramesh Ghosh, Parvat Giri, Kenji Imakita, and Minoru Fujii, "Origin of Visible and Near Infrared Photoluminescence from Chemically Etched Si Nanowires Decorated with Arbitrary Shaped Si Nanocrystals", *Nanotechnology*, Vol. 25, No. 4, 045703, pp. 1-13 (2014).
 - 8) Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Yuki Fukuda, Kenji Imakita and Kensuke Akamatsu, "All-Inorganic Water-Dispersible Silicon Quantum Dots: Highly Efficient Near-Infrared Luminescence in a Wide pH Range", *Nanoscale*, Vol. 6, Issue 1, pp. 122-126 (2014).
 - 9) Ibuki Kawamura, Kenji Imakita, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi, "Second Harmonic Generation from Ge Doped SiO_2 ($\text{Ge}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$) Thin Films Grown by Sputtering", *Applied Physics Letters*, Vol. 103, 201117, pp. 1-3 (2013).
 - 10) Minoru Fujii, Satoshi Morimoto, Shohei Kitano, Kenji Imakita, Jianrong Qiu, and Hong-Tao Sun, "Low-Temperature Growth of Near-Infrared Luminescent Bi-Doped SiO_xN_y Thin Films", *Optics Letters*, Vol. 38, Issue 20, pp. 4224-4227 (2013).
 - 11) Sa chu rong gui, Kenji Imakita, Minoru Fujii, Zhenhua Bai, and Shinji Hayashi, "Near Infrared Photoluminescence from Bismuth-Doped Nanoporous Silica Thin Films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 114, Issue 3, 033524, pp. 1-5 (2013).
 - 12) Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Kenji Imakita, Shinji Hayashi, and Kensuke Akamatsu, "Codoping n- and p-Type Impurities in Colloidal Silicon Nanocrystals -Controlling Luminescence Energy from below Bulk Band Gap to Visible Range", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, No. 22, pp. 11850-11857 (2013).
 - 13) Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Kenji Imakita, Shinji Hayashi, and Kensuke Akamatsu, "Phosphorus and Boron Co-doped Colloidal Silicon Nanocrystals with Inorganic Atomic Ligands", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 117, No. 13, pp. 6807-6813 (2013).
 - 14) Kenji Imakita, Yuya Tsuchihashi, Ryo Naruiwa, Minoru Fujii, Hong-Tao Sun, Jianrong Qiu, and Shinji Hayashi, "Ultrafast nonlinear optical responses of bismuth doped silicon-rich silica films", *Applied Physics Letters*, Volume 101, Issue 19, 191106, pp. 1-4 (2012).
 - 15) Kei Ueda, Takeshi Tayagaki, Masatoshi Fukuda, Minoru Fujii, and Yoshihiko Kanemitsu, "Breakdown of the k-conservation rule in quantized Auger recombination in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanocrystals", *Physical Review B* 86, 155316, pp. 1-5 (2012).
 - 16) Satoshi Morimoto, Minoru Fujii, Hong-Tao Sun, Yuji Miwa, Kenji Imakita, Jianrong Qiu, and Shinji Hayashi, "Broadband near-infrared emission from bismuth-doped multilayer films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, 073511, pp. 1-4 (2012).
 - 17) Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Kenji Imakita, Shinji Hayashi, and Kensuke Akamatsu, "All-Inorganic Near-Infrared Luminescent Colloidal Silicon Nanocrystals-High Dispersibility in Polar Liquid by Phosphorus and Boron Co-doping", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 33, pp. 17969-17974 (2012).
 - 18) Kenji Imakita, Masahiko Ito, Ryo Naruiwa, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi, "Ultrafast Third Order Nonlinear Optical Response of Donor and Acceptor Codoped and Compensated Silicon Quantum Dots", *Applied Physics Letters*, Vol. 101(4), 041112, pp. 1-3 (2012).
 - 19) Kenji Imakita, Masahiko Ito, Ryo Naruiwa, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi, "Enhancement of Ultrafast Nonlinear

- Optical Response of Silicon Nanocrystals by Boron-Doping”, Optics Letters, Vol. 37, No. 11, pp. 1877-1879 (2012).
- 20) Toshihiro Nakamura, Sadao Adachi, Minoru Fujii, Kenta Miura, and Shunya Yamamoto, “Phosphorus and Boron Codoping of Silicon Nanocrystals by Ion Implantation: Photoluminescence Properties”, Physical Review B, Vol. 85, 045441, pp.1-7 (2012).
 - 21) Koji Matsuhisa, Minoru Fujii, Kenji Imakita, and Shinji Hayashi, “Photoluminescence from Single Silicon Quantum Dots Excited via Surface Plasmon Polaritons”, Journal of Luminescence, Vol. 132, pp. 1157-1159 (2011).
 - 22) Ilya Sychugov, Jan Valenta, K. Mitsuishi, Minoru Fujii, and Jan Linnros, “Photoluminescence Measurements of Zero-phonon Optical Transitions in Silicon Nanocrystals”, Physical Review B, Vol. 84, 125326, pp. 1-5 (2011).
 - 23) Yuji Miwa, Hong-Tao Sun, Kenji Imakita, Minoru Fujii, Yu Teng, Jianrong Qiu, Yoshio Sakka, and Shinji Hayashi, “Sensitized Broadband Near-infrared Luminescence from Bismuth-doped Silicon-Rich Silica Films”, Optics Letters, Vol. 36, No. 21, pp. 4221-4223 (2011).
 - 24) Masatoshi Fukuda, Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Kenji Imakita, and Shinji Hayashi, “Surfactant-Free Solution-Dispersible Si Nanocrystals -Surface Modification by Impurity Control”, Optics Letters, Vol. 36, No. 20, pp. 4014-4016 (2011).
 - 25) Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Masatoshi Fukuda, Kenji Imakita, and Shinji Hayashi, “Acceptor-related Low-Energy Photoluminescence from Boron-Doped Si Nanocrystals”, Journal of Applied Physics, Vol. 110, 063528, pp. 1-6 (2011).

〔学会発表〕(計49件)

- 1) [Invited talk] Minoru Fujii, "Silicon Nanocrystals as Optoelectronic Materials" Kista Science Seminars, September 26, 2014, ICT School, Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden).
- 2) [Invited talk] Minoru Fujii, “Silicon Nanocrystals as Optoelectronic Materials”, University of Amsterdam, Institute of Physics (IoP), IOP colloquium, 21 June 2012, Amsterdam (The Netherland)
- 3) [Invited talk] Minoru Fujii, "Optical Properties of Impurity-Doped Silicon Nanocrystals", Silicon in space, 16-19 May 2012, Villa Vigoni, Loven di Menaggio (Italy)
- 4) [Invited talk] Minoru Fujii, "Linear and Non-Linear Optical Properties of Donor

and/or Acceptor Doped Silicon Nanocrystals", 2nd International Conference on Advanced Nanomaterials and Nanotechnology, 8-10 December 2011, Indian Institute of Technology Guwahati, Guwahati (India).

- 5) [Invited talk] Minoru Fujii, Hong-Tao Sun, Kenji Imakita, and Shinji Hayashi, "Bi-doped Nano-Fluorescence Materials," European Materials Research Society (E-MRS) 2011 Fall Meeting, Symposium J "Rare earth doped semiconductors and nanostructures for photonics", September 19 - 23, 2011, Warsaw (Poland).

〔その他〕

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~fujii/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤井 稔 (FUJII Minoru)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00273798

(2)研究分担者

今北 健二 (IMAKITA Kenji)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50598430