

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04242

研究課題名(和文) 表面終端が変えるシリコンナノ結晶 多様なデバイス形成に対応するために

研究課題名(英文) Surface termination that plays important roles in structural and physical properties of silicon nanocrystals - For a variety of device formations

研究代表者

佐藤 井一 (Sato, Seiichi)

兵庫県立大学・理学研究科・助教

研究者番号：90326299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンナノ結晶の歪みを大きく(小さく)する表面終端分子として知られるアルコキシ基(チオール基)をシリコンナノ粒子表面に終端させ、高強度光照射あるいは熱処理を施した後の結晶構造と物性を調べた。短時間の高強度光照射をチオール終端シリコンナノ粒子に行ったところ、室温でダイヤモンド構造の成長が確認された。同様の照射をアルコキシ終端シリコンナノ粒子に行うと、ダイヤモンド構造の存在と共にシリコンの準安定構造の成長が確認された。チオール終端シリコンナノ粒子堆積膜に熱処理を施すと、バンドギャップエネルギー約0.3 eVのナローギャップ多孔質シリコン膜が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チオリンゴ酸修飾シリコンナノ粒子に窒素中250℃以上の熱処理を施すことで、それまで半導体的であったシリコンナノ粒子が金属的になることが明らかになった。このシリコンナノ粒子の導電性は雰囲気ガスの変化に大きく依存するため、新たな抵抗変化材料として期待できる。

また、シリコンナノ粒子・ゲルマニウムナノ粒子の混合膜に非平衡の結晶成長をさせたところ、正方晶ゲルマニウムと思われる結晶成長が確認された。これは、シリコン微結晶が結晶核となり、そこにゲルマニウム結晶が整合して成長することで形成されたものと考えられた。この現象は新構造ゲルマニウムの生成として興味深い。

研究成果の概要(英文)：We studied crystal structures and physical properties of silicon nanoparticles after flash light irradiation or annealing. The surface silicon atoms of the nanoparticles were terminated with alkoxy and thiol groups, which are known as lattice-strain inducing and relaxing modifiers, respectively. By the flash light irradiation at room temperature, the diamond structured crystals were grown in both types of the nanoparticles, but a metastable structure was also found in the alkoxy terminated nanoparticles. By annealing the thiol terminated silicon nanoparticle films, narrow-gap porous silicon films with the bandgap energy of about 0.3 eV were obtained.

研究分野：コロイド科学

キーワード：シリコンナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

Si は化学的に安定であり、良質の単結晶が得られることや、適当なドーピング不純物が存在するために p 形、n 形が容易に作製できることなど、デバイス用材料として優れた点を数多く有している。ナノサイズ化した Si は、そのような Si 特有の長所を引き継ぎながら、量子サイズ効果によりバンドギャップエネルギー(E_g)をバルクの値 1.1 eV から可視領域(およそ 3 eV まで)内で調節することが可能となり、また、その E_g 値に対応する色で発光することも可能となる。最近、溶媒内に高濃度の Si ナノ粒子を安定に分散させた「Si ナノ粒子インク」が、我々を含むいくつかのグループで開発され、一様な Si ナノ構造膜(表面粗さはサブミクロン以下)を塗布形成することが可能になった[1,2]。

最近、オクチルオキシ基などの長鎖のアルコキシ基で終端された Si ナノ結晶(もしくはアルコキシ終端後に熱処理された Si ナノ結晶)は、ナノ結晶表面の Si-Si 結合に強い歪が引き起こされ、Si ナノ結晶全体の結晶構造が変化することがあることが、カリフォルニア大の Kauzlarich [3]と、我々の研究グループで実験的に確認された。その結晶構造は、Si の高压相として知られる「単位格子内に 8 個の原子を含む BCC」(BC-8)構造や、六方晶ダイヤモンド(2H-4)構造であった。カリフォルニア大の Wippermann ら[4]やワシントンカーネギー大の Strobel ら[5]の数値計算では、BC-8 構造の Si は直接遷移形半導体となり、バルクで $E_g = 0.03$ eV、粒径が小さくなるにつれて E_g は大きくなり、直径 8 nm で $E_g = 0.74$ eV、直径 4 nm で $E_g = 1.37$ eV と予測されている。我々が作製した BC-8 構造 Si ナノ結晶も、この計算値とほぼ一致する E_g 値が光吸収測定により確認された。(2H-4 構造の Si は、 $E_g = 0.95$ eV の間接遷移形半導体と予測されており、通常のダイヤモンド構造を形成した場合とあまり変わらない。)

逆に、Si 表面をほとんど歪ませない終端として硫黄(S)終端がある。この終端は Si/SiO₂ 界面よりも Si 結晶格子を歪ませないことが従来から指摘されており、テキサス大学の Song らは実験的に[6]、米国海軍研究試験所の Kaxiras は数値計算[7]で、歪みの小ささを説明した。我々は、Si ナノ結晶表面がチオール分子で終端された Si ナノ粒子インクを作製し、塗布後 250°C 以上の熱処理を施すことでフェルミレベルのピンニングが起こらないことを最近確認した。

しかしながら、上で紹介した結晶構造変化や、フェルミレベルのピンニングをはずすことについて、実験的に再現性良くおこなうことが難しい。様々なアルコキシ基やチオール基で終端された Si ナノ粒子に平衡/非平衡的な処理を施した場合の結晶構造・物性の更なる調査が必要である。

2. 研究の目的

本研究では Si ナノ結晶表面に歪みを加える方向の研究と歪みを無くす研究の相反する研究を行い、歪みとナノ粒子の構造や物性の変化を調べる。具体的には、Si ナノ結晶表面にチオール分子もしくはアルコール分子を結合させ、熱処理や光照射処理をおこなった後に構造評価、物性評価をおこなう。表面の歪みがほとんど無ければ、キャリア注入が容易な Si ナノ結晶となる。この Si ナノ結晶は間接遷移形のためキャリアの再結合が起こりにくいので、ガスセンサーなどへの応用に適している。逆に、表面 Si の歪みを大きくすると、Si ナノ結晶全体の結晶構造が BC-8 構造や 2H-4 構造に変わる場合がある。BC-8 構造は、直接遷移形半導体になると考えられているため、光との強い相互作用が求められるデバイス、例えば、発光素子や太陽電池への応用に適することになる。

3. 研究の方法

遊星ボールミルの湿式粉碎により、有機分子により表面終端された Si ナノ粒子を作製した(粒子径 4 ~ 40 nm)。湿式粉碎時に使用した溶媒は、終端させたい有機分子が液体の場合はその液体をそのまま使用した。固体の場合は超脱水メタノールを溶媒とし、その中へ終端させたい有機分子を混合した。表面 Si 原子と表面終端有機分子とはチオール基もしくはヒドロキシ基で結合

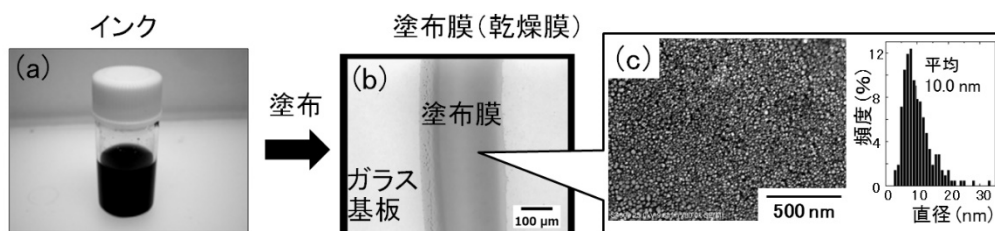


図 1. チオリンゴ酸終端 Si ナノ粒子: (a)超純水に分散させた Si ナノ粒子の写真、および、(b)その Si インクをガラス基板上に塗布し 250°C の熱処理を加えて作製した Si ナノ構造膜の光学顕微鏡像(俯瞰像)と(c) SEM 像。

させ、粒子の外側にカルボキシ基もしくはアルキル基を向けるようにすることで、水溶性あるいは非水溶性の Si ナノ粒子インクを作製した。試料の一例を図 1(a)に示す。Si ナノ粒子インクを固体基板上に塗布後、熱処理や光照射処理により有機分子を昇華させ、Si 表面の歪みを様々に変えながら各種評価を行った。

4. 研究成果

(1) Si ナノ粒子の構造を歪ませる方向の研究

株式会社ユメックスの協力のもと、紫外・可視・赤外域のフラッシュ光（パルス幅 50 μsec 以下）をチオリンゴ酸修飾 Si ナノ粒子膜に室温で照射した。照射前はアモルファスであった Si ナノ粒子膜が、粒径 10 nm 以上の Si 結晶から成る膜に変化した（図 2）。この結晶サイズは、出発材料であるアモルファス Si ナノ粒子の直径とほぼ同じ大きさであった（同様の結晶成長を熱処理で生じさせるには、700°C 以上の加熱が必要である）。フラッシュ光照射は短時間の処理であるため、Si ナノ粒子膜の基板温度は室温（40°C 以下）に保たれていた。このため、プラスチックなどの熱に弱い基板でも、結晶性の良い Si ナノ粒子膜の塗布形成が可能となった。

フラッシュ光照射は、Si ナノ粒子内に準安定結晶構造を形成する手法としても有望であることを確認した。直径約 20 nm のブトキシ基修飾 Si ナノ粒子に対し、窒素雰囲気内で室温フラッシュ光照射をおこなった。これにより、一部の膜内に BC-8 構造と思われる X 線回折ピークが観測された（図 3）。

Si ナノ結晶膜内にゲルマニウム (Ge) ナノ結晶が埋め込まれた膜を作製する目的で、チオリンゴ酸修飾 Si ナノ粒子分散液にチオリンゴ酸修飾 Ge ナノ粒子分散液を混合してその塗布膜を形成し、フラッシュ光照射を行った。当初、ダイヤモンド構造の膜ができると考えていたが、結晶構造解析の結果、正方晶 Ge と思われる結晶成長が確認された。これは、Si 微結晶が結晶核となり、そこに Ge 結晶が整合して成長することで、正方晶 Ge が形成されたものと考えられた。この現象は新構造 Ge の生成として興味深い。

(2) Si ナノ粒子の構造を歪ませない方向の研究

チオリンゴ酸修飾 Si ナノ粒子（平均粒径 15 nm）に窒素中で熱処理を施した。試料の光吸収スペクトル（図 4）を見ると、250°C 以上の熱処理で金属的なスペクトルに変わっていることが確認された。これは、Si ナノ粒子の S 終端原子がドナーとして有効に働くようになったためと考えられる。Si ナノ粒子表面原子 2 つに S 原子 1 つが結合していると [8]、直径 15 nm の Si 粒子の S 終端原子全てが n ドープメントとして働いたとすると、キャリア濃度は $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる。この場合のフェルミ準位は伝導帯内に 0.12 eV 入り込んだ位置となる（つまり縮退していることになる）。この計算によれば、粒子が縮退するためには全ての S 原子がイオン化している必要はなく、S 原子の 1% がイオン化しているだけで良いことになる。

エネルギーギャップ、エネルギー障壁を評価するために、コンダクティブ AFM を用いて局所的な I-V 測定を行った（図 5）。図 5(a) より、熱処理前の Si ナノ粒子のエネルギーギャップはおよそ 3.5 eV と求

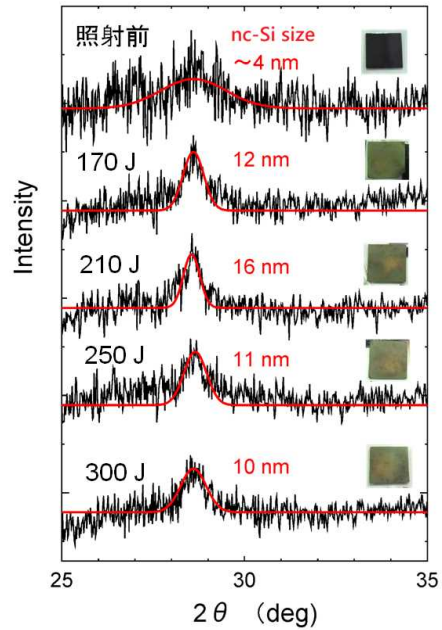


図 2. チオリンゴ酸終端 Si ナノ粒子のフラッシュ光照射後の X 線回折パターンと写真。フラッシュ光の放電管電力をピーク左（黒）、シェラーの式から求めた粒子径をピーク右（赤）に記す。

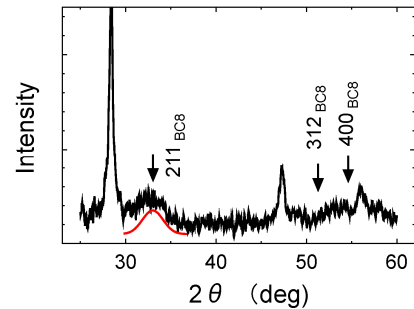


図 3. ブトキシ終端 Si ナノ粒子のフラッシュ光照射後の X 線回折パターン。

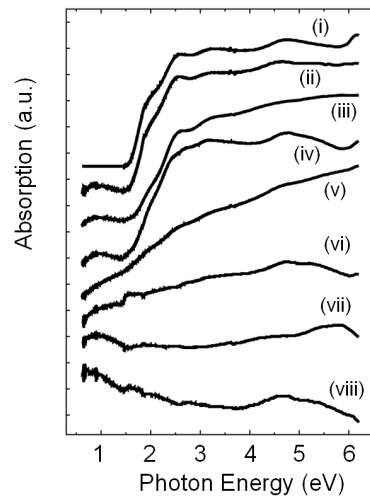


図 4. チオール修飾 Si ナノ粒子の熱処理後の光吸収スペクトル：(i)熱処理前、(ii) 180, (iii) 210, (iv) 220, (v) 230, (vi) 240, (vii) 250, (viii) 300 °C。

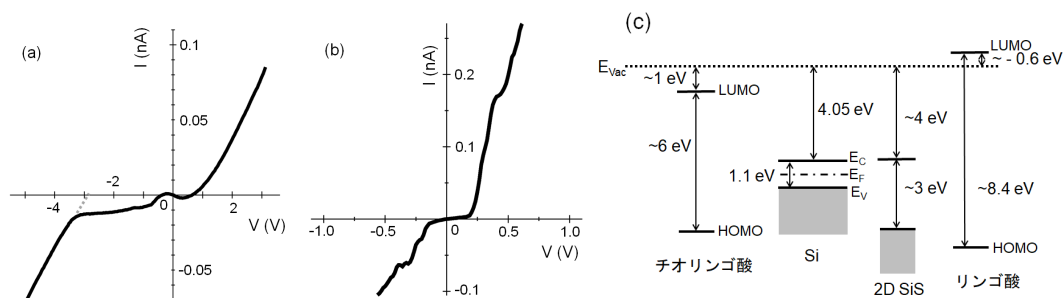


図 5. コンダクティブ AFM で得られた I-V 曲線 : (a)熱処理前、(b) 300°Cの熱処理後と、(c)結果を説明するためのエネルギーバンド図。チオリンゴ酸、2D SiS、リンゴ酸のエネルギー値はそれぞれ文献[9]、[10]、[11]の計算値。

まった。この I-V 特性において、正の電圧が試料への電子注入を意味する。よって試料の電子注入障壁は 1 eV 以下と見積もられる。しかしチオリンゴ酸の LUMO (計算値[9]) は Si の伝導帯の底から約 3 eV もの高い位置にあり(図 5c)、計算値と合わない。今回の結果を説明するには、Si ナノ粒子表面にチオール分子が結合していると考えたよりも、2次元状の SiS シートが Si 表面を覆っており、その外側に有機分子が結合しているという描像の方が合うように思われる。300°Cの熱処理後の Si ナノ粒子は、エネルギーギャップが著しく狭まった。これは光吸収測定における考察を指示する結果と言える。若干のエネルギーギャップ(約 0.3 eV)の存在は、ナノ粒子表面に吸着した酸素などによるバンドベンディングがエネルギー障壁を形成していることが考えられる。これは、吸着する気体分子の種類によって、エネルギーギャップが変わる可能性があり、今後詳しい調査が必要である。

<引用文献>

- [1] K. Tanaka, W. Nagoya, K. Moriki, S. Sato, "Porous silicon film formation from silicon-nanoparticle inks: the possibility of influences of van der Waals interactions on uniform film formation", *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 02CC05 (2018).
- [2] 佐藤井一, "シリコンナノ粒子インク塗って作る新たなナノシリコン膜", *クリーンテクノロジー* **27**, 56-60 (2017).
- [3] S. Ganguly, N. Kazem, D. Carter, S.M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 1296.
- [4] S. Wippermann, M. Vörös, D. Rocca, A. Gali, G. Zimanyi, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **110**, (2013) 046804.
- [5] H. Zhang, H. Liu, K. Wei, O.O. Kurakevych, Y.L. Godec, Z. Liu, J. Martin, M. Guerrette, G.S. Nolas, T.A. Strobel, *Phys. Rev. Lett.* **118** (2017) 146601.
- [6] G. Song, M.Y. Ali, and M. Tao, *IEEE Electron Device Lett.* **28** (2007) 71.
- [7] E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6824
- [8] S. Sato, T. Dobashi, S. Matsuda, "Mercaptosuccinic acid modified silicon particle inks: Production, structural and electrical characterization", *Chem. Eng. J.* **268** (2015) 356-361.
- [9] B. Wu, J. Huang, Z. Lv, Z. Cui, G. Hu, J. Luo, *RSC Adv.* **10** (2020) 9768-9776. Mohamed S. Selimab and Zhifeng Hao,
- [10] Y.-L. Zhu, J.-H. Yuan, Y.-Q. Song, S. Wang, K.-H. Xue, M. Xu, X.-M. Cheng, X.-S. Miao, *J. Mater. Sci.* **54** (2019) 11485-11496.
- [11] J. Gamon, D. Giaume, G. Lefèvre, T.L. Mercier, P. Barboux, *RSC Adv.* **7** (2017) 38019-38027.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 R. Yoshikado, T. Hasegawa, Y. Tanaka, S. Tsubota, S. Sato	4. 巻 1220
2. 論文標題 Photocurrent characteristics of nanostructured thin films consisting of surface-modified silicon nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys.: Conf. Ser.	6. 最初と最後の頁 012048(4 pages)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/1220/1/012048	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 大砂滉志郎, 木村健太, 坪田秀平, 小林幹弘, 藤田和宣, 佐藤井一
2. 発表標題 水溶性ゲルマニウムナノ粒子の作製と熱・光による粒子の構造変化
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村健太, 大砂滉志郎, 佐藤井一
2. 発表標題 ボールミル粉碎により形成されるシリコンナノ粒子の構造評価：表面有機分子の影響
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤井一
2. 発表標題 光で結晶化するナノシリコンインク
3. 学会等名 イノベーション・ジャパン2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤井一
2. 発表標題 ナノメートルサイズのシリコンで目指す室温結晶化の試み
3. 学会等名 兵庫県立大学知の交流シンポジウム2020連携セミナー第5回
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木宏和, 坪田秀平, 小林幹弘, 藤田和宣, 佐藤井一
2. 発表標題 シリコンナノコロイド塗布膜の熱・光焼結: 表面修飾分子の熱安定性と室温フラッシュ光照射によるナノシリコンの結晶性向上
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Yoshikado, T. Hasegawa, Y. Tanaka, S. Tsubota, S. Sato
2. 発表標題 Photocurrent characteristics of nanostructured thin films consisting of surface-modified silicon nanoparticles
3. 学会等名 The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Sato
2. 発表標題 Crystal structure distortion of silicon and germanium nanocrystals: Tendency toward compact phase formation
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Tsubota, K. Tanaka, W. Nagoya, S. Tanabe, S. Hombo, Y. Morisako, S. Sato
2. 発表標題 Production, Structural and Electrical Characterization of Silicon and Germanium Nanoparticle Inks
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉角龍一, 長谷川尊之, 田中義人, 坪田秀平, 佐藤井一
2. 発表標題 表面修飾Siナノ粒子で形成した構造膜の光電流特性
3. 学会等名 第29回光物性研究会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関