

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360338

研究課題名(和文)エアロゾルプロセスによるシリコン量子ドット材料創製

研究課題名(英文)Synthesis of silicon quantum dot material by aerosol process

研究代表者

瀬戸 章文 (SETO, TAKAFUMI)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：40344155

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,500,000円、(間接経費) 2,850,000円

研究成果の概要(和文)：シリコン、炭素など、埋蔵量が豊富でかつ毒性の低い材料系において、高度に制御された量子ドット構造を形成することで、次世代高効率太陽電池などに用いられる光電変換材料の合成プロセスの開発を行った。このために、シリコンを核として、その周りを透明導電体でコーティングした二層構造ナノ粒子(コアシェル粒子)を、レーザー技術とエアロゾル技術の融合によってワンステップに直接合成することに成功した。また、これを薄膜状に積層した量子ドット構造体を形成するプロセスの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Synthesis process of non-rare metal (Si and C) quantum dot photovoltaic material which can be used as next generation of solar cells was developed. In order to generate such quantum dot materials, new type of laser ablation process was developed. Core shell structured particles with silicon cores with diameter smaller than 10nm was successfully generated by combining laser technology with aerosol process. These core shell particles were then deposited on the solid substrate to generate quantum dot structured films.

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：薄膜・微粒子形成 エアロゾル 量子ドット 太陽電池 ナノ粒子 レーザー コアシェル ナノ構造

### 1. 研究開始当初の背景

物質がナノメートルオーダーになると、特異な電子構造に起因する種々の量子サイズ効果が発現することが知られており、なかでも直径数 nm の微小粒子を基板上に配列あるいはマトリックス中に分散させた量子ドット構造体は、光吸収波長の広域化や電子輸送過程の量子化による中間バンド形成によって、極めて高い光電エネルギー変換効率を達成できる可能性を秘めている。従ってシリコンなどの埋蔵量が豊富でかつ毒性の低い材料系において任意の量子ドット構造体を簡便にかつ精度良く作製することができれば、新たな光エネルギー変換材料として大きな波及効果が見込まれる。しかし、ナノ構造と量子サイズ効果との相関には未だ不明な点が多く、材料本来が有する機能を十分に発揮できているとは言えない。これは、均一でかつ表面状態が厳密に制御された量子ドット構造体の合成が困難であることが一因である。量子ドット構造体の作製法としては、上述の高真空技術を中心とした分子線エピタキシー (MBE) や真空蒸着などが現在の主流である。しかし、高精度加工が可能である反面、生産性や制御性に大きな課題がある。本研究では、量子ドットの構成要素 (ビルディングブロック) となるコアシェルナノ粒子を気相合成し、その基板上への集積・配列により均一な量子ドット構造体を連続的に大量合成するプロセスを開発した。

### 2. 研究の目的

シリコンをコア、透明導電体をシェルとした二層構造ナノ粒子 (コアシェル粒子) を、レーザー技術とエアロゾル技術の融合によって気相中で連続合成し、これを構成要素 (ビルディングブロック) として均一な量子ドット構造体を連続的に大量合成するプロセスの開発を行う。また、気相中でのコアシェル粒子生成過程を解析し、大量合成に向けたプロセス設計指針を得る。半導体量子ドット構造体は、光吸収波長の広域化や電子輸送過程の高効率化によって、極めて高い光電エネルギー変換効率を達成できる可能性を秘めており、本研究では、シリコンなどの埋蔵量が豊富でかつ毒性の低い材料系において任意の量子ドット構造形成技術確立することで、ナノ構造と光エネルギー変換機構との相関を明らかにし、太陽電池への応用など、再生可能エネルギーシステムの構築への貢献を目指す。

### 3. 研究の方法

光エネルギー変換材料としての量子ドット創製のために、単分散 Si ナノ粒子をエアロゾル状態で連続合成し、気中浮遊状態のまま表面修飾することで、コアシェル構造を形成する。ここでサイズの均一な量子ドットを得るために、レーザーの照射条件を厳密に制御可能なターゲット構造の最適化を行った。また得

られた粒子を高分解能透過型電子顕微鏡などで解析し、粒子生成過程 (核生成・成長) を明らかにした。また、ナノ構造と光エネルギー変換機構との相関の解明を行うために、得られたナノ粒子を基板上に集積・配列した量子ドットナノ構造を作製した。

### 4. 研究成果

レーザー法とは、固体ターゲットに高エネルギーのレーザー光を集光照射し、気相中でナノ粒子を合成する手法である。数千度の高温のプラズマから雰囲気温度までの急冷過程を経ることで、非平衡過程が達成され様々な形態のナノ粒子が連続的に得られる。この高温のプラズマ領域はレーザー励起プルームとよばれ、プルームの先端でナノ粒子が生成する。ここで、レーザーアブレーションにより、多成分複合粒子を合成するためには、ターゲットを多成分化し、得られる多成分蒸気の混合状態を制御するとともに、核生成のタイミングを制御することが重要となる。本研究では、Fig.1 に示すような工夫を加えた二成分複合ターゲットを考案した。ターゲットは、コアとなるシリコンのロッドにシェル材料のターゲットを被せ、その中心に孔を空けたものである。このようなターゲットの中心に、パルスレーザーを照射すると、孔の底部から中心に設置した材料 (Si) の蒸気が、またリング状の照射面からシェル材料の蒸気がほぼ同時に発生する。ここで、コアシェル粒子が生成する条件は、Si が核生成した直後にシェル材料の蒸気が表面に凝縮できるような混合状態が整っていることである。この条件を満たすためには、それぞれのプルームの大きさや形状を精密に制御する必要がある。本研究では、この孔の直径と深さ、ならびにリング状照射面の角度を変えて、混合状態とタイミングの制御を試み、コアシェル粒子の生成条件を求めた。

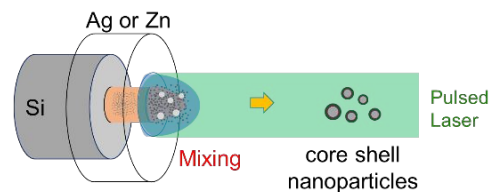


Figure 1. Schematic of one-step synthesis for Si-based core shell nanoparticles by laser ablation.

### 実験装置及び方法

Fig. 2 に本研究で開発した実験装置を示す。先述した複合ターゲットをチャンバーの内部に設置した。波長 532 nm の Nd:YAG レーザーを照射すると、レーザー励起プルームが発生する。それぞれの成分のプルームの大きさと形状を測定するために、光学フィルタとデジタルカメラを用いて画像を記録し、シェルターゲットの孔径と深さによるプルーム

の変化を求めた。また、粒子生成はヘリウムガス中で行われ、生成した粒子はキャリアガスによってこのようにインパクタへ導入し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 用のマイクログリッド上に捕集し、TEM 試料とした。

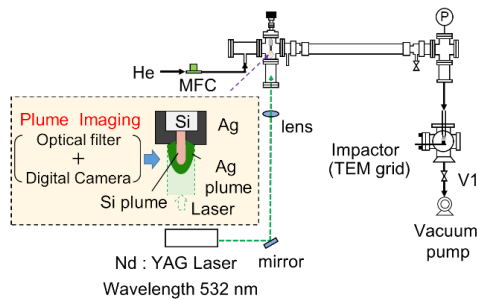


Figure 2. Schematic of experimental set up for synthesizing Si-based composite nanoparticles.

### 実験結果および考察

#### (a) Si/Ag 複合ナノ粒子の合成

Ag をシェル材料としたときの実験結果について説明する。予備実験の結果より、孔径は 1.2mm とし、Ag ターゲットの照射面には 60°の傾斜を設けることで Ag プルムの発生方向を中心に向けた。この表面に集光径 2.5mm のレーザーを照射すると、底部からは赤色のシリコンプルムが、またリング状の照射面から緑色の Ag のプルムの発光が見られた。Fig.3 は、圧力 3.5Torr において、Si と銀のプルムの大きさを、照射するレーザーの強度に対してプロットしたものである。ここで、シリコンのプルムの大きさを測定するときには、この Ag のカバーは 取り外して実験を行った。いずれのレーザー照射強度でも、Ag と Si のプルムの大きさの差はおよそ 2mm となっていることが分かる。よって、この孔の深さを 2mm とすれば、Si と Ag のプルムがほぼ混合することになる。

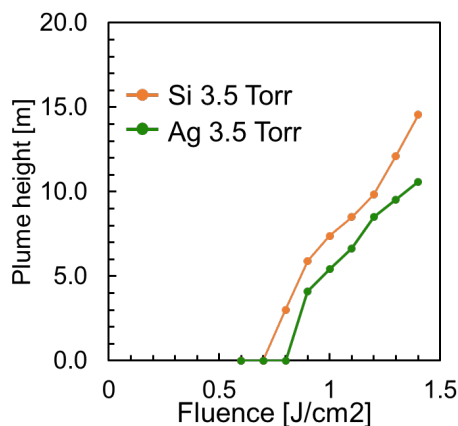


Figure 3. Change in the plume length of Si and Ag at various fluence under 3.5 Torr.

孔の深さを 2mm としたときには、Fig.4 の TEM 像に示すような複合ナノ粒子が生成さ

れた。TEM の原理より、原子番号の大きな元素はコントラストが強く見えるため、TEM 像において色の濃い粒子は Ag、薄い粒子は Si であると考えられる。それぞれの粒子に着目すると、Si ナノ粒子と Ag 粒子が接合したダンベル状の粒子が多くみられた。Fig.5 は TEM 像から求めた、それぞれの粒子の粒度分布であり、青が Ag、オレンジが Si を示している。Si の平均径はおよそ 10nm であり、本研究の目的である量子サイズ効果が期待できる粒径範囲の粒子が得られていることが分かる。一方、Ag 粒子は平均径 6nm と、Si よりも小さいことが分かる。

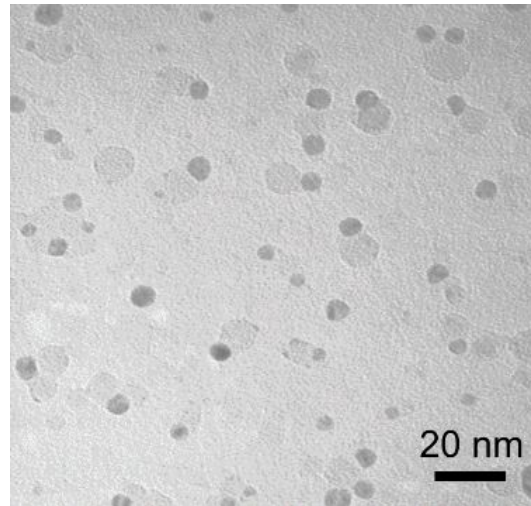


Figure 4. TEM image of Si/Ag nanodumbbell particles.

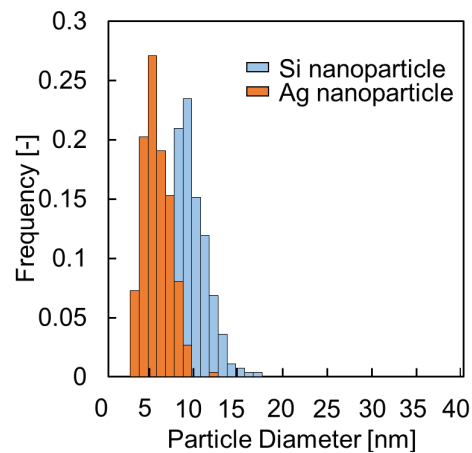


Figure 5. Size distribution of Si/Zn core shell nanoparticles.

Fig.6 に生成粒子の局所的な元素分布を示す。(ナノテク支援プロジェクトの支援を受けて北陸先端大にて分析を実施) Fig.6(a)の TEM 像は、走査 TEM 法を用いた暗視野像である HAADF 像を表しており、先ほどと異なり、色の白い粒子が銀、薄い粒子が Si を示している。この像から直径数 nm の微小な Ag 粒子がシリコンのまわりに凝集していることが分かる。Fig.6 (b), (c), (d), (e)は、TEM に付属

した EDX でもとめた局所的な元素マッピングであり、それぞれ緑が Si、青が Ag、赤が O の分布を示している。緑の Si ナノ粒子の表面には自然酸化により酸素が分布していることが分かる。一方、Ag ナノ粒子と酸素の分布はあまり相関が無いことから、Ag はほとんど酸化されていないと予測できる。また、Si と Ag の接合界面に注目すると、部分的に Si の酸化が抑制されていることも確認できた。以上より、Ag をシェル材料とした場合は、本実験の範囲では、部分的に被覆した粒子しか得られなかったが、複合化による酸化抑制の効果を限定的にみることができた。

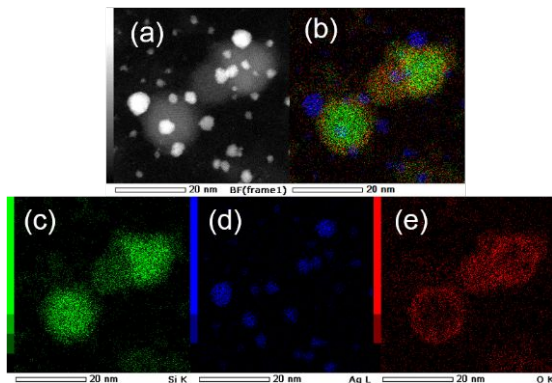


Figure 6. a) STEM-HAADF image and corresponding EDS elemental maps for (b) over all, (c) silicon K Line, (d) silver K line and (e) oxygen K line for composite nanoparticles.

#### Si/Zn 複合ナノ粒子の合成

Zn ターゲットを用いた際には、レーザー径と孔径は、先ほどの Ag の場合と同じであるが、周波数 50Hz のレーザーを照射した。また圧力は、先ほどより低い 2.6Torr で粒子生成を行った。プルームの大きさをレーザー強度を変えて測定したところ、Fig.7 に示すようにフルエンスの増加とともにプルームの大きさの差が増大する傾向がみられた。先ほどの実験では、プルームの終端がほぼ一致する条件で実験を行ったが、今回は 3mm の深さの孔を用いてシリコンのプルームが Zn よりも十分小さい条件で粒子生成を行った。

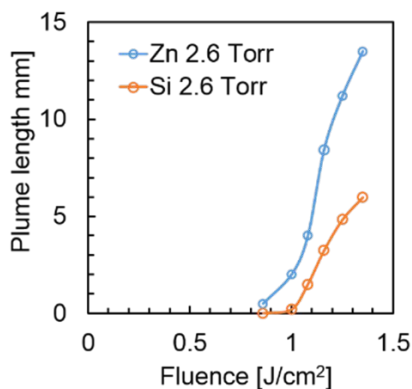


Figure 7. Change in the plume length of Si and Zn at various fluence under 2.6 Torr.

Fig.8 に生成した粒子の TEM 像を示す。先述したように、原子番号の大きい Zn は濃く、Si は薄く見える。生成粒子の一部に薄い Si 粒子のまわりに、濃い Zn がコーティングされた粒子が含まれていることが確認された。Fig.9 は、TEM 像から求めた粒度分布であり、青で示すコアの平均径は 5nm と、先ほどよりも小さく、その周りにより大きな 11nm 程度の Zn のシェルがコーティングされている結果となった。すなわち、生成したコアシェルナノ粒子は、直径 5nm ほどの Si をコアとし、その表面を約 3nm ほどの Zn のシェルで被覆した構造をしていると考えられる。一般に、金属の自然酸化により形成される酸化膜は 3nm ほどであるため、この粒子を酸化させれば、Si ナノ粒子の表面に ZnO シェルが形成されることが期待できる。

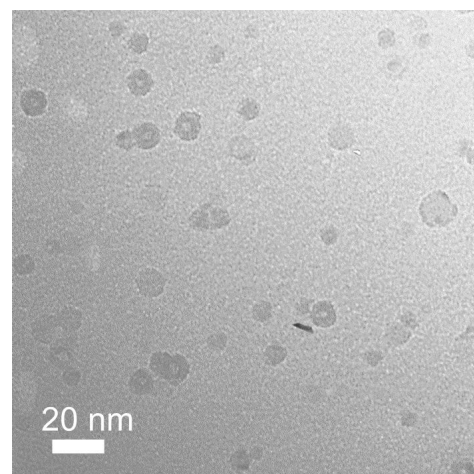


Figure 8. TEM image of Si/Zn core shell nanoparticles.

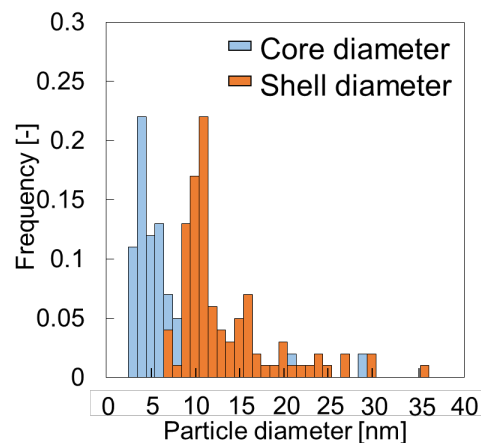


Figure 9. Size distribution of Si/Zn core shell nanoparticles.

本研究でレーザー法により生成した複合ナノ粒子には、先述したコアシェル構造粒子だけでなく、様々な形態の粒子が見られた。Fig.10 にそれらをまとめると、まず、Si と Zn の組み合わせでは、コアシェルナノ粒子として(a)アモルファス Si のコア、結晶性 ZnO シ

エルからなる直径 10nm 以下の粒子、もしくは(b)に示すような直径数十 nm の結晶性 Si コアと ZnO シェルからなる粒子が合成できた。また、直径が数十 nm の粒子の中には(c)に示すようにコア粒子のまわりが部分的に被覆されたパッチ構造粒子や(d)に示すような詳細な粒子の組成は不明であるが Si と Zn の合金と思われる粒子も確認された。一方、最初に述べた Si と Ag の場合には、(e)に示すような Si の表面上に Ag が部分的に接合したナノダンベル粒子が合成できることが確認された。

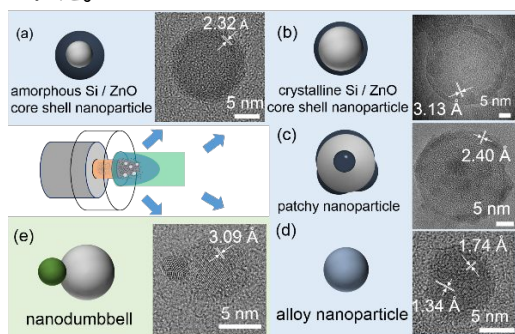


Figure 10. Various Composite nanoparticles generated by laser ablation process. (a) core shell nanoparticle whose core is amorphous silicon, (b) core shell nanoparticle whose core is crystalline silicon, (c) patchy nanoparticle, (d) alloy nanoparticle and (e) nanodumbbell particle.

#### 複合ナノ粒子生成メカニズムの解析

これまでの結果を踏まえて、複合ナノ粒子生成メカニズムの解析として、粒子生成のタイミングに関する考察を行った。粒子生成のタイミングは、生成粒子の構造を決定する一つの要因である。これには、レーザー励起プラズマの生成速度を求めることが有効である。ドラッグモデルによれば、プラズマの大きさ  $R$  は、時間  $t$  に対して、Eq.(1)のように表される。ここで、 $R_0$  はプラズマの最大到達距離、 $\beta$  は減速係数である。Fig. 11 は、圧力 2.6 Torr、フルエンス  $1.2 \text{ J/cm}^2$  として、複合ナノ粒子合成を試みたときの Si と Ag のプラズマの大きさをそれぞれ時間に対してプロットしたもので、2mm の孔の深さでは、最終的なプラズマの到達位置はほぼ同じであることが分かる。すなわち、Si と Ag の粒子の生成は互いに近傍で行われており、そのため、コアシェル粒子ではなく、二成分が相分離したナノダンベル粒子が生成したと考えられる。一方、Fig.12 は同じモデルで、圧力 3.5 Torr、フルエンス  $1.2 \text{ J/cm}^2$  として、複合ナノ粒子合成を試みたときの Si と Zn のプラズマの大きさをプロットしたものである。Si のプラズマは Zn よりも 10mm 程度小さいために、シリコンナノ粒子は先に生成し、このナノ粒子が Zn のプラズマの末端に存する Zn の蒸気と混合されると、コアシェル粒子が生成したと考えられる。一方で Zn のプラズマは大きい

ため、混合される位置によって、先ほど述べたような様々な構造の粒子が形成されたと思われる。

$$R = R_0 [1 - \exp(-\beta t)] \quad (1)$$

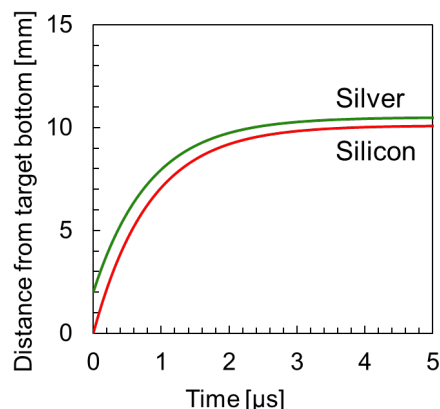


Figure 11. Change in the plume edge distance of Si and Ag for time.

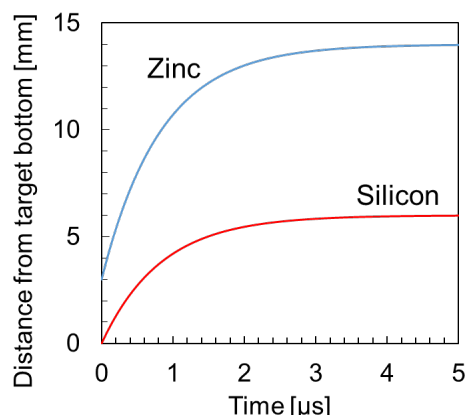


Figure 12. Change in the plume edge distance of Si and Zn for time.

#### まとめ

本研究では、粒子生成と混合のタイミングを制御した二成分複合ターゲットを用いたレーザー法により、Si をコアとした複合ナノ粒子合成を試み、以下のような知見を得た。

1. Si/Zn ターゲットを用いた場合には、コアシェルナノ粒子、合金粒子、パッチ構造粒子が生成した。
2. Si/Ag ターゲットを用いた場合には、ダンベル状の粒子が生成した。

いずれのナノ粒子においても、これらを固体基板上へ集積・配列することにより、均一な量子ドット構造体を連続合成することが期待される。

(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 4件)

- 1) T. Seto, A. Inoue, H. Higashi, Y. Otani, N. Kohno and M. Hirasawa, Phase transition and restructuring of carbon nanoparticles induced by aerosol laser irradiation, Carbon, 70, 224-232 (2014). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.12.111(査読有)
- 2) E. Manirakiza, T. Seto, S. Osone, K. Fukumori, and Y. Otani, High-Efficiency Unipolar Charger for Sub-10 nm Aerosol Particles Using Surface-Discharge Microplasma with a Voltage of Sinc Function, Aerosol Sci. Tech., 47, 60-68 (2013). DOI: 10.1080/02786826.2012.725492 (査読有)
- 3) A. Inoue, T. Seto and Y. Otani, Onion-like carbon nanoparticles generated by multiple laser irradiations on laser-ablated particles, Carbon, 50, 1116-1122 (2012). (査読有)  
DOI: 10.1016/j.carbon.2011.10.024
- 4) M. Tsuji, T. Seto and Y. Otani, Effect of surrounding gas temperature on the morphological evolution of TiO<sub>2</sub> nanoparticles generated by laser ablation in tubular furnace, J. Nanoparticle. Res., 14, 674-683 (2012).  
DOI 10.1007/s11051-011-0674-7 (査読有)

〔学会発表〕(計 9件)

- 1) 瀬戸章文、大曾根早帆、大内康久、東秀憲、大谷吉生、レーザーを用いた選択成長による複合ナノ粒子の合成、化学工学会第79年会、2014年3月18日~3月20日、岐阜大学
- 2) T. Seto, Aerosol Nanoparticles – Synthesis, Measurement and Control, Asian Aerosol Conference (招待講演)、2013年12月2日~12月5日、Australian Technology Park, Sydney
- 3) 大内康久、東秀憲、瀬戸章文、大谷吉生、レーザーアブレーション法によるシリコンをコアとした複合ナノ粒子の合成、応用物理学会秋期学術講演会、2013年9月16日~9月20日、同志社大学(発表奨励賞受賞)
- 4) 牛尾高朗、瀬戸章文、大谷吉生、福森幹太、ナノ粒子の静電沈着による高分子フィルム状への二次元パターン形成、化学工学会第45回秋期大会、2013年9月16日~9月18日、岡山大学
- 5) T. Seto, Aerosol Nano-Processing for Nanomaterial Synthesis, Korean Association for Particle and Aerosol Research(招待講演) 2013年7月4日、ヨンピョン(韓国)
- 6) 瀬戸章文、エアロゾルナノテクノロジー: ナノ粒子の発生・計測・制御とその応用、応用物理学会第13回界面ナノ電子化学研究会(招待講演) 2013年03月22日、芝浦工業大学
- 7) 井上歩、瀬戸章文、大谷吉生ら、エアロゾルレーザーアブレーションによる炭素ナ

ノ粒子の形態変化、化学工学会 第78年会、2013年3月17日~3月19日、大阪大学  
8) 大内康久、瀬戸章文、大谷吉生ら、エアロゾルプロセスによるコアシェルナノ粒子の合成、化学工学会 第78年会、2013年3月17日~3月19日、大阪大学  
9) 澤田和弥、瀬戸章文、大谷吉生ら、レーザーアブレーションによる透明基板上へのカーボン薄膜の堆積、化学工学会 第78年会、2013年3月17日~3月19日、大阪大学

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕  
特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

瀬戸章文 (SETO Takafumi)  
金沢大学・自然システム学系・教授  
研究者番号: 40344155

### (2) 研究分担者

大谷吉生 (OTANI Yoshio)  
金沢大学・自然システム学系・教授  
研究者番号: 10152175

### (3) 連携研究者

なし