

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14200

研究課題名(和文) シリコン量子ドットへの原子膜物質の気相析出による界面制御

研究課題名(英文) Interface Control of Si Quantum dots by Vapor Deposition of Atomic Layer Materials

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：多成分ターゲットへの気中同時レーザー照射により、核形成・成長過程を制御し、表面にナノオーダーのハイブリッド構造を有するSi量子ドットを生成することに成功した。得られた構造体は、直径が10nm以下の球形Siナノ粒子の周囲に数nmの金属ナノ粒子が部分的に複合化したものであり、Agとのハイブリッド粒子においてラマン散乱における特徴的な表面増強効果により1オーダー以上のピーク強度の増幅を観測した。現在のところ、本課題の最終目標とした完全被覆膜は得られていないが、本課題で開発した実験系をさらに多種の物質系に適用することで、原子膜状物質が均一にハイブリッド化したSi量子ドットの合成が期待される。

研究成果の概要(英文)：Hybrid structures between Si quantum dots and surface nanostructures were synthesized. From TEM analysis, the obtained structure was Si nanoparticles with diameter less than 10nm with partially hybridized with small metal nanoparticles. Strong enhancement of Raman signal (more than 1 order of magnitude) was observed from the prepared sample of the hybrid nanostructure between Si quantum dots and silver nanoparticles. Although the perfect coverage (final goal of this subject) was not achieved, such hybrid quantum dots were expected to be applied for many optical applications and further development is necessary using other material system.

研究分野：化学工学

キーワード：薄膜・微粒子形成操作 レーザー 量子ドット ナノ粒子 半導体 プロセス

### 1. 研究開始当初の背景

シリコン (Si) は、埋蔵量に富み、安全で高純度精製が可能である半導体技術の基盤となる材料である。しかし、その光機能半導体としての用途は赤外領域にある間接遷移型バンドギャップ(1.1eV)によって制約されている。一方、代表サイズが 10nm 以下の Si ナノ結晶 (Si 量子ドット) は、励起子の閉じ込め効果に由来するバンドギャップ増大により、可視光領域での発光特性が発現する 0次元量子材料である。サイズによりバンドギャップが制御できることや、単電子デバイスとしての応用への期待から、1990 年代のポラスシリコンの研究を皮切りに多くの研究開発が行われてきた。ここで、シリコンの表面状態は量子ドットの特性に大きく影響を与える。例えば、大気中でのハンドリングでは自然酸化によって SiO<sub>x</sub> が容易に形成され、表面に電気絶縁膜を形成する。この抑制のため、水素終端などの表面処理法が提案されてきた。しかし、このような化学反応をベースとした表面処理では、膜厚が限定され、またシリコンと反応しない異種物質のシェル形成は困難であるという大きな課題がある。Si 量子ドットの表面に金属や化合物などの異種物質結晶を成長させたハイブリッド Si 量子ドットは、表面増強プラズモンによる発光強度の増幅や、界面における電子交換相互作用により、コアとなる Si 量子ドットの機能を最大限に活用できる可能性のある材料系である。近年、液相成長法や気相化学成長による量子ドットのハイブリッド化の研究が報告されている (例えば、Hocevar ら、Nature Commun, 2012)。しかし、一般的に Si とシェル材料の格子定数に 5%以上のミスマッチ (不整合) があれば、表面に結晶を成長させることは極めて困難である。

我々はこれまで、独自のエアロゾルプロセスによる単分散 Si 量子ドットの気相合成に関する研究を展開してきた (関連学術論文 30 報以上)。ごく最近、レーザー照射ターゲットへのシンプルな工夫によって、上述の格子ミスマッチの問題を克服して、Si ナノ粒子をコアとした二層 (コアシェル) 構造をワンステップで合成できる可能性を見出した。また、炭素ナノ粒子に同技術を適用すれば、レーザー再照射により、多層の原子膜構造が形成できることを示した (Seto ら、Carbon, 2013)。本提案では、この二つの要素技術を融合し、Si 量子ドット表面に単層あるいは多層の原子膜物質を結晶成長し、その構造ならびに物性を明らかにすることに挑戦する。

### 2. 研究の目的

半導体量子ドットは、ナノ領域への励起子の閉じ込めによる量子効果が発現できる次世代材料である。量子ドット実用化に向けた最も大きな課題の一つは表面状態の制御である。本提案では、申請者らが独自に開発してきたエアロゾルプロセスによって単分散

シリコン (Si) 量子ドットを合成し、その表面に単層あるいは多層の原子膜物質を結晶成長させたハイブリッド材料の合成に挑戦する。このために、レーザー照射により多成分ターゲットを同時に蒸発させ、それらの核生成・結晶成長過程を厳密に制御することで Si 量子ドット表面のナノレベルでの制御を目指す。表面を原子膜物質で完全被覆された Si 量子ドットが合成できれば、コアとなる Si 量子ドットの特性の大幅な向上が見込まれる他、微粒子合成プロセスに新たな界面制御法の概念を導入できる。

### 3. 研究の方法

シリコン量子ドット表面に単層・多層の原子膜物質をハイブリッド化するために、複合ターゲットを用いたレーザーアブレーションによる Si 量子ドット表面への前駆体被覆、原子膜物質の結晶化および、得られる物質の構造解析を行う。まずモデル金属として Ag を用い、レーザーアブレーションターゲットの工夫により、Si 量子ドット表面の被覆を試みた。さらに高分解能電子顕微鏡や元素分析等により、界面構造を原子レベルで解析した。ここで得られる知見を元に、Si 量子ドット表面における金属ナノ構造のハイブリッド化を試み、得られる物質の構造解析に加え、光物性 (表面増強ラマン散乱) について、表面状態が物性に与える影響を詳細に解析した。

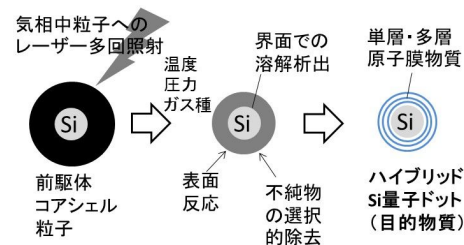


図1 Si 量子ドット表面への原子膜の析出

### 4. 研究成果

本研究では、粒子生成法として、低圧化で純度の高いナノ粒子が生成可能なレーザーアブレーション法を採用した。図2は気相中での単成分ナノ粒子の生成過程を模式的に表したものである。高エネルギーのレーザーを固体ターゲットに照射すると、その表面温度は急激に上昇し、原料が蒸発する。発生した蒸気はブルームと呼ばれる粒子生成場を形成し、雰囲気ガスとの衝突により急激に冷却されることで、核生成を経てナノ粒子が生成される。粒子生成は主にこのブルームの終端部分近傍で生じることが知られている。ここで、レーザーアブレーション法により、複合ナノ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ことが必要である。そこで、本研究では、図2に示すような工夫を加えた二

成分複合ターゲットを採用した。このターゲットは、このSiのロッドに、中心に穴の開いた金属ターゲットを被せたものである。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、孔の底部からシリコンの蒸気が、またリング状の照射面から金属蒸気がほぼ同時に発生する。ここで、生成する複合粒子の形態は、それぞれのプルームの混合状態に大きく影響されるものと考えられる。そこで本研究では、ターゲット形状、特に金属ターゲットの孔の深さに着目し、その孔の深さを変えることで、プルームの混合状態の制御を試み、ハイブリッドナノ粒子の生成条件を求めた。

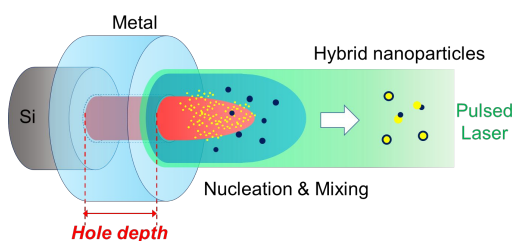


図2 レーザーアブレーションによる二成分粒子の発生概念図

実験経路としては、上述の複合ターゲットを粒子生成チャンバーの中心部分に設置し、波長 532 nm の Nd:YAG レーザーをレンズで集光照射した。このときの、ターゲット表面のレーザーフルエンスは  $1.2\text{J}/\text{cm}^2$  とした。

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インパクタへ導入され、透過型電子顕微鏡 (TEM) 用のグリッド上に捕集することで、TEM 試料および光学特性評価用試料とした。また、系内の圧力は He ガス流量と、真空ポンプのバルブを調節することで 3.5Torr に保った。

実験パラメータとして、図2に示した金属ターゲットの孔の深さを 1,2,3 mm と変化させ、孔の深さが生成粒子に与える影響を検討した。

図3は Ag を金属ターゲットとして生成した粒子の TEM 像であり、金属ターゲットの孔の深さが 2mm のときの結果を示す。TEM の原理より、原子番号の高い元素ほどコントラストが濃く写るため、色の濃い粒子が Ag、色の薄い粒子が Si であると考えられる。まず、孔が 1mm のときには、Si はアモルファス凝集体を形成しており良好な結合状態は見られなかった。一方で、図3に示す深さ 2mm においては、Si は球形化し、平均径がおよそ 9nm の比較的良好な結晶性の粒子が得られた。また、多くの Ag ナノ粒子が Si ナノ粒子と接合し、複合化していることが分かる。図4に同 TEM 像から求めた Si と Ag 粒子の粒度分布を示した。孔の深さが 3mm では、Si ナノ粒子の粒度分布が若干大径側にシフトし、確認できた Si 粒子数も少なくなった。

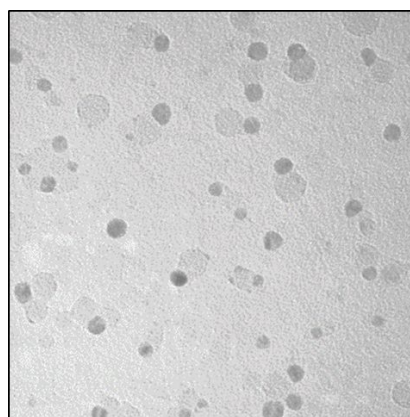


図3 得られたハイブリッド粒子の TEM 像

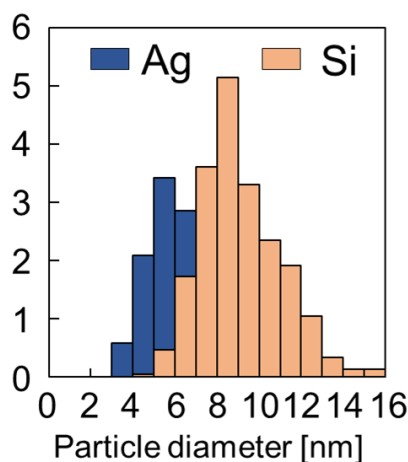


図4 TEM 像から求めた粒子径分布

つぎに得られたハイブリッド粒子の光学的性質を調べるために、ラマンスペクトルを用いて、解析を行った。ハイブリッド化の有無を比較するために、集光レンズ前に、孔径を調整した絞りを設置し、Si のみにレーザー照射ができるようにした。孔の深さが 2mm のときのラマン散乱の結果を図5に示す。ラマン励起レーザー条件は、波長 532nm、レーザー強度 18.17mW とした。

図中の青い実線は Si のみのときのスペクトルを示している。ピークは  $506\text{cm}^{-1}$  付近に出現しており、バルク結晶 Si の  $521\text{cm}^{-1}$  と比較して、ピークシフトしていることが分かる。これは、Campbell らによって報告されている、量子ドット特有のフォノン閉じ込め効果に起因するシフトだと考えられる。

一方、図中の赤線は Si/Ag ハイブリッド粒子のラマンスペクトルである。図より、Si のみの場合と同じ波数に、非常に強いピークが出現していることが分かる。これは、Ag の SERS による、Si 量子ドットのラマンスペクトル増強効果であると思われる。ここで、増強効果を評価するために、ピーク増強比 X を求めたところ、33.6 倍であることが分かった。

孔の深さを変えて実験を行ったところ、アモルファス粒子が観察された孔の深さが 1mm

のときは、Ag 有の条件でもスペクトルはほとんど増強効果が見られなかったが、孔の深さが 3mm のときは、2mm のときと同様の増強効果が観測された。

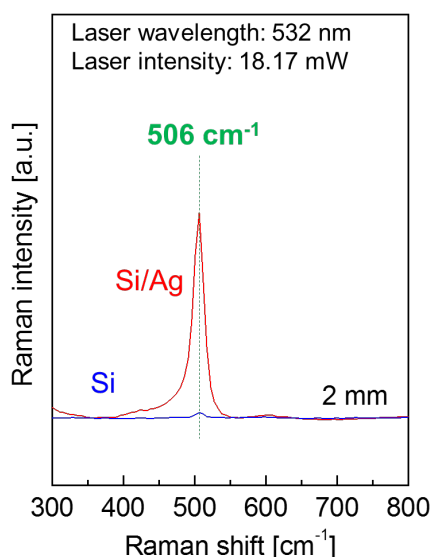


図5 ハイブリッド Si 量子ドットのラマン散乱

以上より、レーザー照射により多成分ターゲットを同時に蒸発することでハイブリッド構造を有する Si 量子ドットを生成することに成功し、ラマン散乱において特徴的な表面増強効果が観測された。現在のところ、完全な原子状膜は得ることが困難ではあるが、今回得られた知見をさらに多種の物質系に適用することで原子膜状物質の完全被覆への道筋を付けることが期待される。

## 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1件)

M. Kim, S. Osone, T. Kim, T. Seto, Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review, Kona Powder and particle Journal, 34, 80-90 (2016) 査読有, DOI: 10.14356/kona.2017009

[学会発表](計5件)

大口瑛輔、M. Abd El-Aal、大谷吉生、瀬戸章文、平澤誠一、銀ナノ粒子の複合化によるシリコン量子ドットの表面増強ラマン散乱効果、2017年度粉体工学会春期研究発表会、早稲田大学、2017年5月  
T. Seto, Synthesis of nanoparticles and nanomaterials by aerosol process, The 23<sup>rd</sup> international conference on

aerosol science & technology, Yang-Ming University, Taipei, Sep. 23-34 (2016)

東秀憲、吉川徹、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、レーザーアブレーション法により生成する炭素ナノ粒子の形態に及ぼす雰囲気流体の影響、化学工学会第81年会、大阪(関西大学)、2016年3月

T. Yoshikawa, H. Higashi, M. Kumita, T. Seto, Y. Otani, Fabrication of Nanocarbon by Irradiating Pulse Laser in Supercritical Carbon Dioxide, 7<sup>th</sup> International symposium on molecular thermodynamics (MTMS '15), Fukuoka, August 4-7 (2015)

服部大志、小島翔太、東秀憲、汲田幹夫、瀬戸章文、大谷吉生、シリコン量子ドットを核とした表面被覆ナノ粒子のレーザー合成、2015年度粉体工学会春期研究発表会、東京(連合会館)、2015年5月

## 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

東 秀憲 (HIGASHI, Hidenori)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：40294889