

# SiC ナノ構造における量子閉じ込め効果と発光機構の解明

東京理科大学 理学部第一部応用物理学科 宮島顕祐

Quantum Confinement Effect and Photoluminescence Mechanism of SiC Nanostructures

Kensuke Miyajima

Department of Applied Physics, Faculty of Science Tokyo University of Science,

我々は、レーザーアブレーション法によって SiC ナノ微粒子を作製し、その発光起源を明らかにするために発光スペクトル測定を行った。ターゲットは 4H-SiC 基板とし、ピコ秒パルスレーザー光で液中及び気中での微粒子作製を行った。液中レーザーアブレーションでは、3C-SiC ナノ微粒子が生成された。可視域での発光が観測され、その発光スペクトルの励起エネルギー依存性から、発光起源には量子サイズ効果を反映したバンド間遷移と表面準位があると結論づけた。表面準位からの発光強度はナノ微粒子が生成された溶媒に依存する。一方、Ar ガス圧 5 Pa 及び 450 Pa 下でも同様にアブレーションを行った。ナノ微粒子のサイズ分布はほぼ同じであったが、高圧下ではナノ微粒子の凝集が顕著であった。そして、それらの発光スペクトルを比較することで、ナノ微粒子の凝集が表面準位からの発光を減少させていることが示唆された。本研究により、表面準位からの発光特性はレーザーアブレーションを行った環境に強く依存すると結論づけた。

We fabricated SiC nanoparticles using the laser-ablation method and measured their photoluminescence (PL) spectra to reveal the origins of the luminescence. The ablation target was a 4H-SiC substrate; we fabricated nanoparticles in liquid or gaseous form using picosecond laser pulses. We demonstrated that 3C-SiC nanoparticles could be grown in liquids. PL was observed in the visible region. As a result of the PL spectra dependent on the excitation photon energy, we concluded that PL was contributed by a band-to-band transition associated with the quantum-size effect and the surface states. The PL intensity from the surface states depended on the solution in which the nanoparticles were fabricated. In addition, we performed laser ablation in Ar gas at 5 and 450 Pa. Their size distributions of the SiC nanoparticles were similar, but the aggregation of nanoparticles was significant at 450 Pa. The PL origin appeared to be almost the same as that in the case of liquids. However, the PL spectral width was broader than that in the case in liquids because the crystallinity of the nanoparticles was not uniform. By comparing the PL spectra at 5 and 450 Pa, we believed that the aggregation of the SiC nanoparticles resulted in the degradation of PL from the surface states. We concluded that the characteristics of PL from the surface states depend on the laser-ablation environment.

## 1. はじめに

炭化ケイ素(Silicon Carbide: SiC)はワイドバンドギャップ半導体であり、高い熱伝導度や絶縁破壊電圧を持つことから、高周波デバイスや高電圧スイッチングデバイス材料として応用されている<sup>[1]</sup>。一方、そのバンド構造は間接遷移型であるため、吸収係数や発光効率は小さく、光学デバイスへの応用には不向きとされてきた。しかし、間接遷移型半導体においても、ナノ構造中では電子、正孔エネルギーの量子化に伴い光学遷移における波数保存則が緩和され、発光効率が増大する<sup>[2,3]</sup>。したがって、SiC ナノ構造は、SiC 自体の持つ高い熱的・電気的特性を生かした光学デバイスや化学的安定性を利用したバイオイメージングへの応用が期待される。しかし、これまで SiC ナノ構造の光学的研究は少なく、発光効率の増大を実現するためにはその発光機構を明らかにする必要がある。

本研究では、SiC ナノ微粒子の発光特性について報告する。これまで発光特性が報告されている SiC ナノ微粒子は主に電気化学エッチング法などで作製されている<sup>[4,5]</sup>が、本研究ではレーザーアブレーションによる微粒子生成を行った。しきい値以上のエネルギーを持つパルスレーザー光が固体材料に照射された時、表面の構成元素が原子、分子、イオンなど様々な形態で爆発的に放出され、それらが凝集することでナノ微粒子が生成される。このように、レーザーアブレーションは化学薬品などを使用しないクリーンな微粒子作製方法である。これまで、エタノール中で Si をアブレーションすることによって SiC 微粒子が生成された例<sup>[6]</sup>や、蒸留水中で SiC 基板へのアブレーションにより微粒子が生成された例<sup>[7,8]</sup>が報告されている。しかし、レーザー波長やパルス幅によって報告されている微粒子サイズや結晶構造が異なっている。

本研究では、ピコ秒パルスレーザー光を用いたレーザーアブレーション法で液中及び気中で生成した SiC ナノ微粒子を発光特性について報告する。アブレーション環境の異なる条件下でのナノ微粒子作製と発光スペクトル測定を系統的に行うことで、発光機構を解明することを目的として研究を行った。ここで、SiC 結晶は多様な積層構造を持つポリタイプ現象を示し、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の3種類が主要な構造として挙げられる。ポリタイプの表記において数字は1周期あたりの積層数を示し、Cは立方晶(cubic)、Hは六方晶(hexagonal)を意味している。

## 2. 実験方法

アブレーションの光源には、モードロックチタンサファイアレーザー光をシード光とした再生増幅器(波長 800 nm, パルス幅 3 ps, 繰り返し周波数 1 kHz)を用いた。ターゲットには 4H-SiC 基板を用いた。液中アブレーションでは溶媒として蒸留水及びアセトンを用いた。アブレーション光は基板面に対して垂直に入射し、レンズを用いて集光しビーム径を 43  $\mu\text{m}$  とした。フルエンスは 23 J/cm<sup>2</sup> とし、ターゲット基板上を 50  $\mu\text{m/s}$  で走査しながらアブレーションを行った。アブレーション後の微粒子を含んだ溶液は、遠心分離を行って大きな粒子を取り除いた。微粒子は透過型電子顕微鏡(transmission electron microscopy: TEM)を用いて微粒子形状やサイズ及び電子線回折像を測定した。TEM 測定のため、カーボン支持膜付グリッドに溶液を滴下し乾燥させた。また、発光スペクトル測定用として、石英基板上に溶液をドロップキャストした試料を用意した。

一方、気中レーザーアブレーションにおいては、自作のステンレス製真空容器を用いた。内部にターゲット基板を設置し、真空引き後に Ar ガスを注入して圧力を制御した。ター

ゲットには液中アブレーション法と同じ4H-SiC基板を用いた。アブレーション光はターゲット面に対して入射角45°で照射し、微粒子の捕集位置とターゲットの間の距離は40 mmとした。フルエンスは22 J/cm<sup>2</sup>とし、速度100 μm/sでビームを走査した。TEM測定用として捕集位置にカーボン支持膜付グリッドを設置し、アブレーション時間3分で微粒子を作製した。一方、発光スペクトル測定用には石英基板を捕集位置に設置し、アブレーション時間を30分とした。

TEMは日本電子株式会社製JEM-2000EXを用いた。発光スペクトル測定では、励起光源として波長の異なる複数のレーザーを用いた。これらのレーザー光を光軸が一致するように光学系を構築し、試料の同一スポットに励起光が照射できるようにした。ここで用いた光源の波長(光子エネルギー)は325 nm(3.82 eV)、355 nm(3.49 eV)、404 nm(3.06 eV)、450 nm(2.75 eV)である。発光スペクトルは分光器とCCDを用いて測定した。光学測定は全て室温で行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 液中レーザーアブレーション

蒸留水中及びアセトン中でのアブレーションで得られた微粒子群のTEM明視野像を図1(a)及び(b)それぞれ示す。蒸留水中においては球形の微粒子が存在し、さらにそれらは3~5 nmサイズの小さな微粒子が凝集して構成されていた。アブレーションによってまず微小な1次粒子が生成され、それらが凝集して2次粒子が生成されたと考えられる。アセトン中では蒸留水と比べて1次粒子は凝集しておらず、微粒子の周囲が膜に覆われている。我々の研究では、液中アブレーションにおいてはターゲット基板の結晶構造によらず生成されるナ

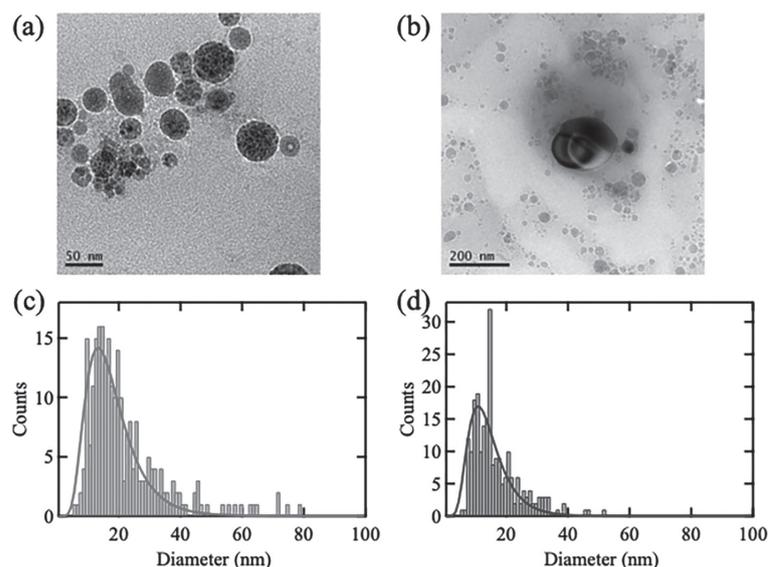


図1 液中レーザーアブレーションで得られたSiCナノ微粒子のTEM明視野像(蒸留水中(a)、アセトン中(b))と微粒子直径のヒストグラム(蒸留水中(c)、アセトン中(d))。(c)及び(d)の実線は正規対数分布関数でのフィッティング結果を示す。

ノ微粒子の結晶構造は3C-SiCとなる結果が得られている<sup>[9]</sup>。したがって、本実験でも3C-SiCナノ微粒子が凝集していると考えられる。図1(c)及び(d)に、蒸留水中及びアセトン中で得られたナノ微粒子サイズのヒストグラムとそれを正規対数分布関数でフィッティングした結果を示す。蒸留水中で得られた微粒子の平均直径は21 nm, フィッティングで得られた最頻値は13.2 nmであった。一方、アセトン中の微粒子の平均直径は16 nm, 最頻値は10.8 nmであった。凝集した1次粒子のサイズを正確に見積もることができず、その結果蒸留水中での微粒子の方が大きなサイズとなっている。

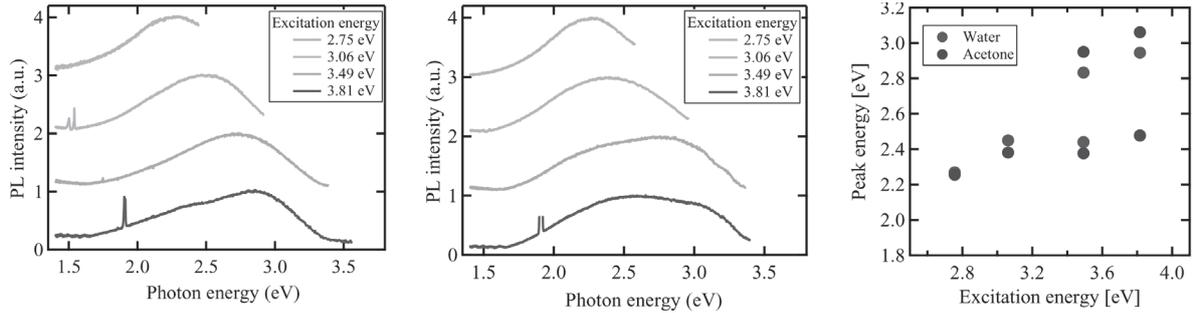


図2 液中レーザーアブレーションで得られたSiCナノ微粒子の発光スペクトルの励起エネルギー依存性(蒸留水中(a)、アセトン中(b))及び発光ピークエネルギーの励起エネルギー依存性(c)。赤丸が蒸留水中、青丸がアセトン中での結果を示す。

次に、図2(a)に蒸留水中、(b)にアセトン中で生成した微粒子の発光スペクトルの励起エネルギー依存性を示す。励起強度は1 mWで一定とした。励起エネルギー2.75 eVのとき発光ピークエネルギーは2.23 eVであった。そして励起エネルギー増大に伴い、2つの発光帯に分離していった。蒸留水中で作製した微粒子においては、高エネルギーシフトしていく主要な発光帯と低エネルギー側にとどまる発光帯に分かれていく。一方、アセトン中で作製した微粒子においては、蒸留水中での微粒子に比べて低エネルギー側の発光帯が顕著となった。以上の結果より、SiC微粒子の発光帯は主に2つあり、生成された溶媒によってそれらの相対的な発光強度が異なることが示された。図2(c)に発光ピークエネルギーの励起エネルギー依存性を示す。ここで、発光ピークエネルギーは、励起エネルギー2.75、3.06 eVにおいては1つのガウス関数、3.49、3.81 eVにおいては2つのガウス関数でフィッティングを行って求めた。

高エネルギーシフトする発光帯は、量子サイズ効果を反映したバンド間発光が寄与していると考えられる。量子サイズ効果によって励起子(電子-正孔対)のエネルギーが離散化している場合、第2励起準位が選択励起された後、第1励起に緩和して発光する。よって、励起エネルギーを高くするにつれ、発光エネルギーが高エネルギーシフトする。観測された発光エネルギーは3C-SiCバルク結晶でのバンドギャップエネルギー2.23 eVより高エネルギー側に発光が現れている。ここで、SiCナノ微粒子中の励起子エネルギー $E$ は

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{8\mu r^2} - 1.8 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$$

で表される<sup>[3]</sup>。 $E_g$ はバンドギャップエネルギー、 $\mu$ は励起子換算質量、 $\epsilon$ は比誘電率、 $r$ は微粒子半径である。 $E_g=2.2$  eV、 $\epsilon=10$ 、 $\mu=0.195m_0$ とすると、微粒子直径が3 nmのときに励起子エネルギーは2.9 eVとなる。よって、TEM明視野像で得られた3~5 nmのSiC 1次ナノ微粒子がこのバンド間発光に寄与していると考えられる。低エネルギー側の発光は、励起エネルギーに大きく依存しないため、表面準位による発光であると考えられる。特にTEM明視野像の結果より、アセトン中では微粒子が膜に覆われており、それが表面準位からの発光を強くしている可能性がある。

### 3.2 気中レーザーアブレーション

図3(a)及び(b)にArガス圧3.5 Pa及び420 Paで作製したSiC微粒子のTEM明視野像

を示す。3.5 Pa では球形のナノ微粒子が観察された。一方 420 Pa ではナノ微粒子が連なるように凝集していた。図 3 (c) 及び (d) に 3.5 Pa 及び 420 Pa それぞれのガス圧下で得られた微粒子サイズのヒストグラムと正規対数分布関数でのフィッティング結果を示す。3.5 Pa 及び 420 Pa での平均粒径は 8.4 nm 及び 8.5 nm であり、フィッティングで得られた最頻値は 6.0 nm 及び 6.4 nm であった。ガス圧が 100 倍以上異なっても微粒子サイズは変化せず、凝集度に大きな違いが生じることが分かった。また、電子線回折測定では両方の試料において SiC 結晶による回折ピークが観測された。それに加え、3.5 Pa の微粒子では Si 結晶による回折ピーク、420 Pa では Si 結晶とグラファイトに相当する回折ピークも観測された。

図 4 (a) 及び (b) に 5 Pa 及び 450 Pa で得られた微粒子の発光スペクトルを示す。励起波長 325 nm (3.82 eV)、355 nm (3.49 eV)、404 nm (3.06 eV) の光源を用いて、励起強度は  $100 \mu\text{W}$  とした。気中で作製した試料においては励起光照射中に発光強度が変化するため、発光スペクトルへの影響がないように励起強度を低くした。5 Pa での試料では、励起エネルギー増大に伴い発光ピークが高エネルギーシフトし、スペクトル幅が広がっていく。ここで、光子エネルギー 2.2 eV 以下においては発光スペクトルの形状が励起エネルギーによらず一致している。つまり、励起エネルギー増大に伴い、発光スペクトルの低エネルギー側は変化せず高エネルギーの発光が増えていく。発光が現れたエネルギー領域は液中レ

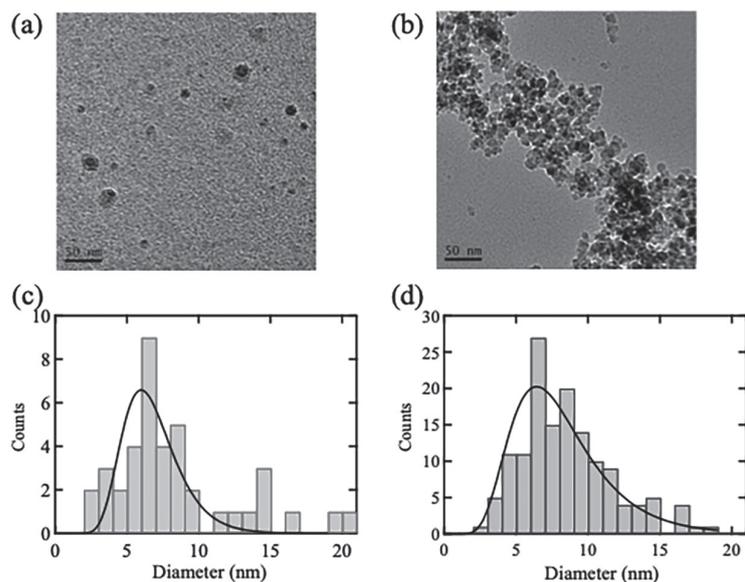


図 3 Ar ガス中のレーザーアブレーションで得られた SiC ナノ微粒子の TEM 明視野像 (3.5 Pa (a)、420 Pa (b)) と微粒子直径のヒストグラム (5 Pa (c)、450 Pa (d))。 (c) 及び (d) の実線は正規対数分布関数でのフィッティング結果を示す。

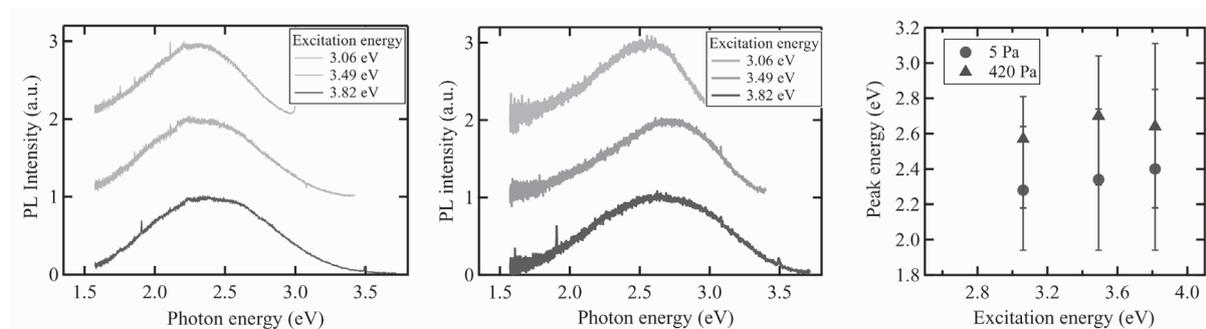


図 4 Ar ガス中のレーザーアブレーションで得られた SiC ナノ微粒子の発光スペクトルの励起エネルギー依存性 (5 Pa (a)、450 Pa (b)) 及び発光ピークエネルギーの励起エネルギー依存性 (c)。赤丸が 5 Pa、青三角が 450 Pa での結果を示す。またエラーバーは発光スペクトルの半値全幅の範囲を示す。

レーザーアブレーションで得られた発光と同じであるため、3C-SiC ナノ微粒子による発光であると考えられる。そして、ピークエネルギーの高エネルギーシフトは量子サイズ効果によるバンド間発光を反映し、低エネルギー側のスペクトル形状が変わらない理由は微粒子の表面準位が発光起源となっているためと考えられる。しかし、液中で作製したナノ微粒子と比べて発光のスペクトル幅が広く、2つの起源の発光帯は分かれていない。これはナノ微粒子の結晶性が不均一である影響だと考えられる。電子線回折像では SiC 結晶以外の回折ピークが観測されており、液中で作製した微粒子より結晶性が不均一であることが示されていた。一方、ガス圧 450 Pa では、5 Pa の結果と比べて発光スペクトルが全体的に高エネルギーシフトしていた。図 4 (c) に発光ピークエネルギーの励起エネルギー依存性を示す。2つのガス圧下においてナノ微粒子のサイズ分布に大きな違いはなかったため、発光スペクトル形状の違いはナノ微粒子の凝集に起因すると考えられる。ナノ微粒子が凝集している場合は、発光スペクトルの低エネルギー側を占める表面準位からの発光が減少していると考えられる。つまり、微粒子間の界面が非輻射過程を生成していることが示唆される。

Ar ガス中で作製した SiC ナノ微粒子は、励起光照射による発光強度変化があるなど、液中で作製されたナノ微粒子とは異なる性質を示す。ナノ微粒子の凝集度や励起条件によって発光スペクトルも変化するため、その発光機構の詳細は未解明であり今後の研究の課題としたい。

#### 4. まとめ

ピコ秒パルスレーザー光によるレーザーアブレーションで作製した SiC ナノ微粒子の発光特性の研究を行った。蒸留水中およびアセトン中で作製した SiC ナノ微粒子では、量子サイズ効果を反映したバンド間遷移と励起エネルギーに依らない表面準位の2つの発光起源が存在することを明らかにした。アセトン中で作製されたナノ微粒子では表面準位発光の寄与が大きく、微粒子作製時の溶液による影響が現れることが分かった。さらに Ar ガス中 (~5 Pa 及び ~450 Pa) にてレーザーアブレーションによる微粒子作製を行った。得られたナノ微粒子のサイズ分布はガス圧に依存せず、凝集度に大きな違いが見られた。発光スペクトルは液中で作製された SiC ナノ微粒子と比べてスペクトル幅が広く、結晶性が不均一であることを反映していると考えられる。また微粒子が凝集している 450 Pa での試料では表面準位からの発光が小さく、ナノ微粒子間の界面がキャリアの非輻射過程の原因になっていると考えることができる。以上の結果から、表面準位の発光がアブレーション環境に強く依存することが明らかになった。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。また、透過型電子顕微鏡の実験は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム (A-20-UT-0251) の支援を受けて行われた。

#### 6. 参考文献

- 1) Jr. C. R. Eddy, and D. K. Gaskill, *Science*, **324**, 1398-1400 (2009).
- 2) J. Fan, H. Li, J. Wang, and M. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 131906 (2012).

- 3) X. L. Wu, J. Y. Fan, T. Qiu, X. Yang, G. G. Siu, and P. K. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026102 (2005).
- 4) J. Botsoa, V. Lysenko, A. G elo en, O. Marty, J. M. Bluet, and G. Guillot, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 173902 (2008).
- 5) J. Zhu, Z. Liu, X. L. Wu, L. L. Xu, W. C. Zhang, and P. K. Chu, *Nanotechnology* **18**, 365603 (2007).
- 6) S. Yang, W. Cai, H. Zeng, and X. Xu, *J. Mater. Chem.* **19**, 7119-7123 (2009).
- 7) J. Zhu, S. Hu, W. W. Xia, T. H. Li, L. Fan, and H. T. Chen, *Mater. Lett.* **132**, 210-213 (2014).
- 8) S. Castelletto, A. F. M. Almutairi, G. Thalassinos, A. Lohrmann, R. Buividas, D. W. M. Lau, P. Reineck, S. Juodkazis, T. Ohshima, B. C. Gibson, and B. C. Johnson, *Opt. Lett.* **42**, 1297-1300 (2017).
- 9) T. Yamada, F. Araki, J. Ishihara, and K. Miyajima, *AIP Advances* **9**, 105011 (2019).