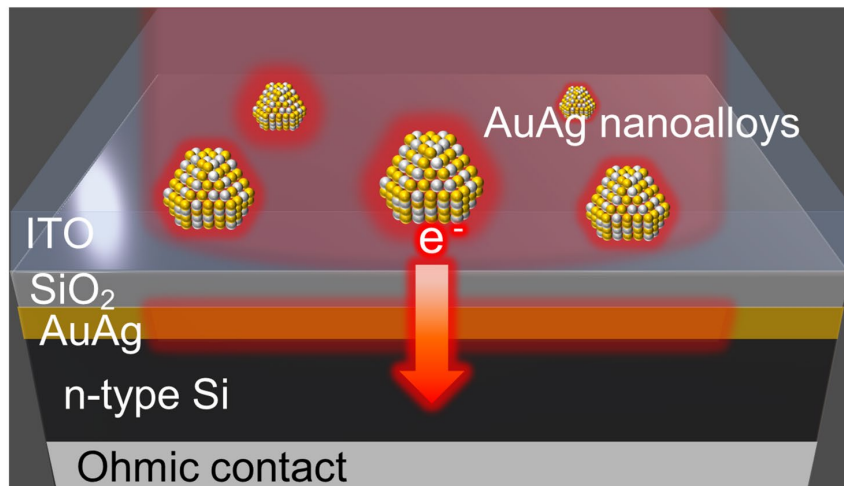


# ナノ合金で近赤外領域の光電変換効率を向上 —わずか一分でプラズモニックナノ合金を作製—

## 概要

京都大学 大学院理学研究科 北川 宏 教授、同大学 白眉センター 草田 康平 特定准教授（高等研究院/同研究科 連携准教授 兼任）、パナソニックホールディングス株式会社 岡本 慎也 主任研究者らの共同研究グループは、合金を使った新しい構造のプラズモニックショットキーデバイスを開発し、光通信・アイセーフ波長に対応する近赤外領域の光電変換効率を向上することに成功しました。プラズモニックショットキーデバイスは、金属と半導体との界面に形成されるエネルギー障壁（ショットキー障壁）を利用した光電変換デバイスであり、Siをはじめとする半導体の利用波長領域を拡張できる技術として近年注目されています。本研究では合金を用いてショットキー障壁高さを制御することで光電変換効率の向上を実現しました。また、アークプラズマ蒸着により Si 基板上へプラズモニックナノ構造をわずか一分で作製する手法を開発し、本手法により形成された理想的な合金と半導体の接合界面が高効率な電子移動を可能にすることが明らかになりました。本技術は光検出器にとどまらず、太陽電池や光触媒などへの応用が期待されます。

本成果は、2024年2月7日（現地時間）に米国の国際学術誌「*ACS Applied Materials & Interfaces*」にオンライン掲載されました。



アークプラズマ蒸着により作製した Si ベース合金プラズモニックショットキーデバイスの構造

## 1. 背景

様々な分野で利用されている半導体光検出器は半導体の pn 接合で構成され、吸収できる光の波長領域は半導体のバンドギャップに制限されます。これに対し、金属ナノ構造における表面プラズモン共鳴<sup>(1)</sup>と、金属と半導体の接合界面に形成されるエネルギー障壁（ショットキー障壁）を利用したプラズモニックショットキーデバイスが新しい光電変換デバイスとして注目されています。金属ナノ構造の形状や配置によって表面プラズモン共鳴による光吸収を制御できることから、金属ナノ粒子や精密に微細加工された金属ナノ構造を半導体上に形成した様々なデザインのプラズモニックショットキーデバイスが報告されています。

近赤外領域の光はイメージングや監視技術、アイセーフ波長<sup>(2)</sup>での長距離センシングなどへの応用が期待されていますが、広く普及しているシリコン（Si）光検出器はバンドギャップに対応する波長 1100nm までの光しか検出することができません。また、インジウムガリウムヒ素（InGaAs）などを用いた光検出器はさらに長波長の近赤外領域の光を検出することができますが、Si のように欠陥のない高品質で大きな基板を作製することが困難であり高価であることから、近赤外領域の光の実用的な応用は限定的なものになっています。そのため、Si ベースのプラズモニックショットキーデバイスが近赤外領域の汎用的な光検出器への応用に向けて研究されています。

Si ベースプラズモニックショットキーデバイスにおいてショットキー障壁は重要な役割を担っています。表面プラズモン共鳴によって近赤外領域の光を吸収するように設計された金属ナノ構造において光励起された電子（ホットエレクトロン）がショットキー障壁を超えて加速され Si の伝導帯へ注入されることで電荷分離され、光電流が発生します。しかしながら、高いプラズモン特性と大気中での安定性から最も多く利用されるプラズモン材料である金（Au）と Si の間に形成されるショットキー障壁高さはおよそ 0.7 eV で過剰に高く、特に 1.0 eV 以下（波長 1240 nm 以上）の近赤外領域の光で励起されたホットエレクトロンの Si への注入過程において光検出感度の低下に繋がることが課題とされてきました（図 1）。

これに対し、本研究では合金を用いて Si との間に形成されるショットキー障壁高さを制御し、近赤外領域の光検出感度を向上することを目指しました。ショットキー障壁高さは理想的な界面では金属の仕事関数と半導体の電子親和力の差で表されます。そのため、Au と、Au よりも仕事関数の低いプラズモン材料である銀（Ag）の合金でプラズモニックナノ構造を作製し、そのデバイス特性を評価しました。

## 2. 研究手法・成果

Si ベース合金プラズモニックショットキーデバイスをアークプラズマ蒸着により作製しました。アークプラズマ蒸着は、アーク放電によりカソード材料をプラズマ化し基材へ蒸着する手法であり、粉末状の担体への触媒ナノ粒子の担持や基板へのナノ粒子の作製・成膜に利用できることが報告されており、本研究で初めて Si ベースプラズモニックショットキーデバイスの作製に適用しました。まず、原子レベルで平坦で欠陥がほとんどない清浄な Si 基板表面に、AuAg 合金を蒸着源に用いアークプラズマ蒸着を行いました。透過型電子顕微鏡観察によりナノ構造解析を行った結果、アークプラズマ蒸着のパルス数によって異なるナノ構造が Si 表面に形成されることがわかりました（図 2）。また、上部のナノ粒子の密集度はアークプラズマ蒸着のパルス数で制御できることがわかりました。次に、走査透過型電子顕微鏡観察<sup>(3)</sup>を用いて、デバイス断面の元素分析を行った結果、作製されたナノ構造は AuAg ナノ粒子/SiO<sub>2</sub>膜/AuAg 膜/Si であることが明らかになりました（図 3）。さらに、AuAg 膜/Si 界面にシリサイドや酸化膜はなく、AuAg/Si が直接接合した均一なショットキー障壁が形成されていることがわかりました。また、AuAg ナノ粒子と AuAg 膜は蒸着源とほぼ同じ合金組成比で制御できることがわかりました。このナノ合金構造はわずか 1 分で作製することができ、リソグラフィによる

金属ナノ構造の微細加工や金属薄膜の高温アニールによる金属ナノ粒子の作製に比べ、アークプラズマ蒸着はワンステップで基板上に金属ナノ粒子を作製できる簡易な手法として応用が期待されます。

次に、デバイスの光学特性を調べました。Si 基板上に形成された AuAg ナノ構造は近赤外領域でプラズモン吸収を示しました。続いて、作製したデバイスに光通信で用いられる近赤外領域の光（波長 1310 nm、1550 nm）を照射し、デバイス特性を調べました（図 4）。いずれの波長の光も、Si のバンドギャップエネルギーに満たないにもかかわらず、光電流の発生を確認しました。これは、AuAg ナノ構造を形成していない参照デバイスでは光電流は発生しないことから、AuAg ナノ構造におけるプラズモン吸収により励起され生成したホットエレクトロンがショットキー障壁を超え加速され Si の伝導体に注入されたことで電流が発生したことを示しています。さらに、AuAg の組成比を変えて作製したデバイスに対し光応答を調べたところ、Ag の組成比を大きくするにつれ光電流は増大し、Au<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub> のデバイスで最大となることがわかりました。この結果は、Au よりも仕事関数の低い Ag との合金でショットキー障壁高さを低減し、ホットエレクトロンの Si への注入効率が向上したことを示しています。Au<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub> からさらに Ag の組成比を大きくすると光電流の値は低下することから、光電変換効率を向上させるためには電荷分離に必要な適切なショットキー障壁高さに精密に制御する必要があります。本研究では合金組成比によってそれを実現したことを意味します。さらに、このように電荷分離に重要な役割を担うショットキー障壁が AuAg 膜の形成によって Si 基板全体に均一に広がっていることも光電変換効率向上に寄与していることが明らかになりました（図 5）。これらに基づき、本研究で作製したデバイスの内部量子効率、ゼロバイアス駆動の Si ベースプラズモニックショットキーデバイスにおける先行文献に対し大きく改善していることがわかりました（波長 1310 nm において 4.6 倍、波長 1550 nm において 6.5 倍に向上）。

### 3. 波及効果、今後の予定

プラズモニックショットキーは、半導体を用いた光電変換技術において半導体のバンドギャップ以下のエネルギーの光の利用を可能にするため、光検出器の他にも太陽電池や光触媒などの分野で研究されています。今回、合金を用いて実証したショットキー障壁の制御技術は、これまで課題であったホットエレクトロンの半導体への注入効率改善による光電変換効率の向上に加え、利用波長をさらに拡張することにも繋がります。これにより、センシング技術の発展だけでなく、太陽光の有効利用などによりエネルギー問題・環境問題の解決にも貢献できることが期待されます。さらに、プラズモンによる光制御技術と合わせ、利用波長を拡張・精密制御する技術を確立し、新たなアプリケーションへの展開を目指します。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は京都大学 大学院理学研究科とパナソニックホールディングス株式会社 テクノロジー本部の共同研究を通じて行われました。電子線ホログラフィーによる分析はファインセラミックスセンターで実施されました。

#### <用語解説>

- (1) **表面プラズモン共鳴**：光と金属表面の自由電子の集団運動が共鳴する現象です。金属ナノ構造のサイズや形状などによって共鳴する波長を制御することができます。
- (2) **アイセーフ波長**：波長 1400～2600 nm の光で、人間の網膜での吸収がほとんどなく眼に対する傷害が少

ないため、安全性の高いレーザーとして様々な応用での利用が注目されています。

**(3) 走査透過型電子顕微鏡：**透過型電子顕微鏡の1つです。集束レンズによって細く絞った電子線プローブを試料上で走査し、各々の点での透過電子を検出することで原子レベルでの像観察を可能とします。

#### <研究者のコメント>

これまでの Si ベースプラズモニックショットキーデバイスに関する研究では金属ナノ構造の設計によるプラズモン吸収の制御が主な研究対象とされてきましたが、本研究ではショットキー障壁に注目し、合金を用いたショットキー障壁制御、および光電変換効率の向上を実証することができました。この新たなアプローチを様々な応用へ展開し、それらの性能向上を実現するとともに、新しいアプリケーションを創出することを目指して研究を行います。

#### <論文タイトルと著者>

タイトル： Facilely fabricated zero-bias silicon-based plasmonic photodetector in the near-infrared region with a Schottky barrier properly controlled by nanoalloys (簡易に作製されたナノ合金によりショットキーバリアを制御した近赤外領域のゼロバイアス Si ベースプラズモニック光検出器)

著者： Shinya Okamoto, Kohei Kusada, Yuki Nomura, Eiji Takeda, Yasuhisa Inada, Kazuya Hisada, Satoshi Anada, Kazuo Yamamoto, Taku Hirasawa, and Hiroshi Kitagawa

掲載誌： *ACS Applied Materials & Interfaces*

DOI： <https://doi.org/10.1021/acsami.3c15328>

< 参考図表 >

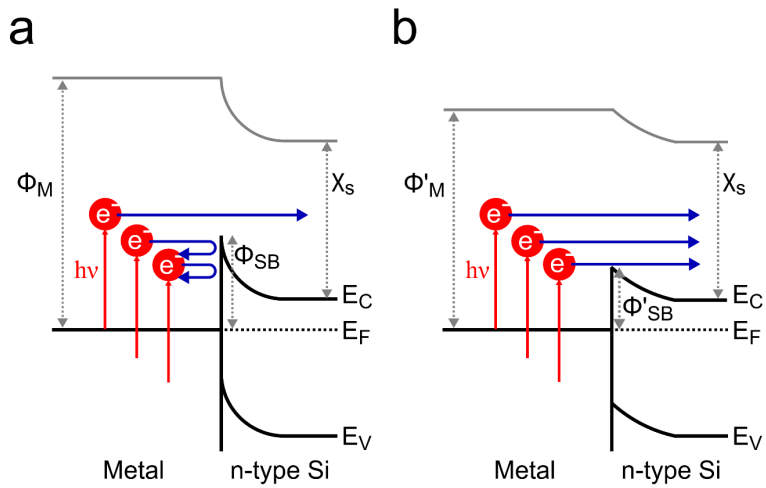


図1 Si ベースプラズモニクショットキーデバイスのエネルギーバンド図：ショットキー障壁が過剰に高い場合 (a) に比べて、ショットキー障壁を低減し制御できれば (b)、金属ナノ構造における表面プラズモン共鳴によって生成したホットエレクトロンの Si への注入効率が改善し、光電変換効率の向上に繋がる。

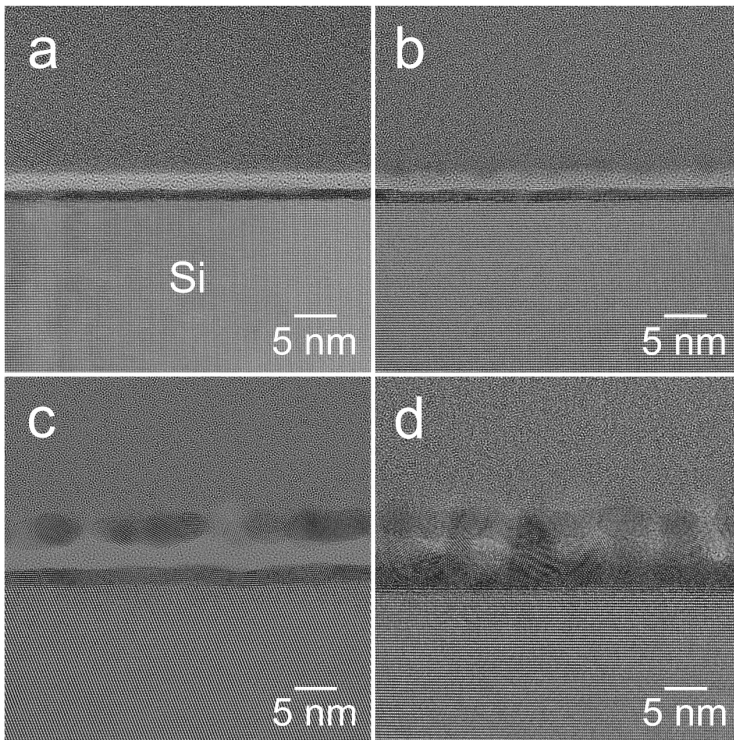


図2 透過型電子顕微鏡を用いたデバイスの断面観察像（アークプラズマ蒸着のパルス数：(a) 10回 (b) 20回 (c) 40回 (d) 80回）：アークプラズマ蒸着のパルス数によってSi基板表面に形成される構造、ナノ粒子の密集度を制御できることが分かる。最適条件としてパルス数：40回でデバイスを作製した。

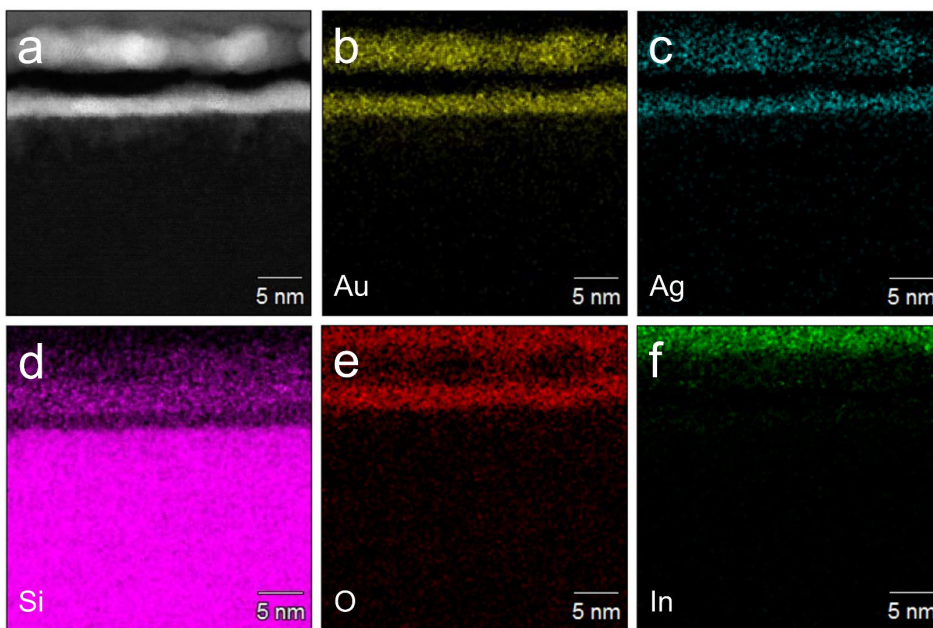


図3 走査透過型電子顕微鏡観察によって得られたデバイス断面像(a)と元素マップ(b)–(f)：AuAg ナノ粒子/SiO<sub>2</sub>膜/AuAg膜/Si構造が作製されていることが分かる。

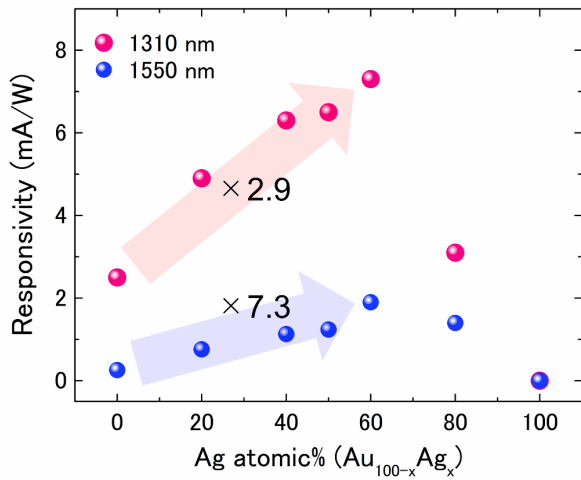


図4 AuAg合金の組成比を変えて作製されたデバイスの近赤外領域の光（波長1310 nmと1550 nm）に対する感度の比較：Au<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub>-Siデバイスで感度は最大となり、Au-Siデバイスの感度と比較すると、波長1310 nmにおいて2.9倍、波長1550 nmにおいて7.3倍に向上していることが分かる。これは、Auよりも仕事関数の低いAgとの合金で、Siとの間に形成されるショットキー障壁高さが低減されたことによる。

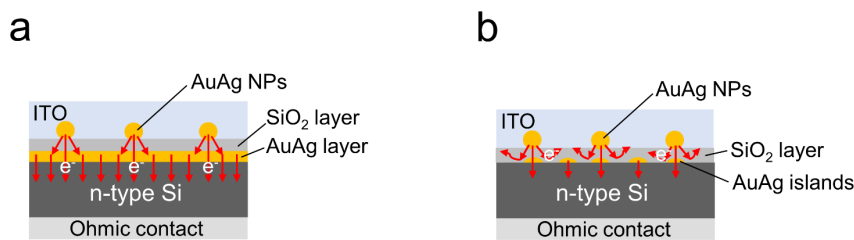


図5 AuAg膜の形成によるホット電子のSiへの注入効率改善の効果を示す図：均一なAuAg膜（a）は、島状のAuAgナノ構造（b）に比べ、電荷分離に必要なショットキー障壁をより広い面積で形成しホット電子のSiへの注入効率の向上に繋がる。