

# 第 1 章 序論

- 1.1 シリコンナノ構造
  - 1.1.1 量子サイズ効果
  - 1.1.2 Si ナノ構造
- 1.2 光吸収スペクトル
- 1.3 発光スペクトル形状
  - 1.3.1 原子・分子のスペクトル
  - 1.3.2 Si ナノ微粒子のスペクトル
- 1.4 レーザーアブレーションによる  
Si ナノ微粒子の生成
  - 1.4.1 レーザーアブレーション
  - 1.4.2 Si ナノ微粒子の生成
  - 1.4.3 Si ナノ微粒子の検出法
- 1.5 表面修飾
- 1.6 目的

20世紀後半から半導体産業の中心はシリコン(Si)であり、現在でも変わりはない。さらに近年においては、電子素子の微細化が進みナノメートルの領域に入りつつある。こうした時代の流れから、ナノテクノロジーという言葉が聞かれるようになった。「ナノテクノロジーとは、ナノ科学を応用して、ナノ構造を作り、そこから生まれる新しい機能を人間生活に役立てる技術」と定義されている [1]。これは新しい可能性を秘めた技術である。また、1~100 nm サイズの物質を作製したり、制御したり、加工したりする報告を聞く機会が多くなった [2]。つまり、ナノ構造体による光・電子デバイス素子の作製及び新規の材料探索が求められるようになったということと考えられる。さらに従来の LSI との整合性から、Si でナノ構造体を作製できれば、非常に有用であると期待されている。このような理由により、本研究では Si ナノ構造体について研究を行った。以下に、Si ナノ構造の作製と検出及びその物性の背景について述べる。

## 1.1 シリコンナノ構造

### 1.1.1 量子サイズ効果

光は粒子性と波動性の二つの性質を持っている。これは量子力学では有名なことである。電子を波として考え、規則正しい結晶構造が無限に続く場合、つまり三次元方向に広がっている場合では、電子は一様に広がった波のように考えられる。そのため、電子のエネルギー準位は連続的なバンド構造をとる。これを一方向から狭くしていき、その方向が電子の波長程度の大きさになると、電子は二次元的にしか移動できなくなる。代表例として、量子井戸がある。さらにもう一つ別の方向に狭くしていくと、電子の動きは一次元的になる。これは量子細線と呼ばれるもので、オームの法則に従わないという性質がある。さらにもう一つの方向も狭くすると、電子はどこにも移動できなくなる。量子ドットやナノ微結晶といった、ゼロ次元構造である。このような電子の動きを閉じ込める領域は物質によって異なる。

電子をゼロ次元に閉じ込めることによる影響について半導体を例に述べる。半導体は、価電子帯と伝導帯というほぼ連続的な準位を有するバンド構造である。量子ドットやナノ微結晶になってもバルクの場合と同じくほぼ連続的な準位であると見なせる。Si の格子定数は 0.357 nm であるから、約 60 個の原子で 1 nm の球形の Si 微結晶となる。

2 nm の Si 微結晶を考えた場合、原子数は約 480 個になる。共有結合性物質である Si は  $sp^3$  混成軌道を形成する。混成軌道は結合性軌道と反結合性軌道に分かれる。各軌道にはそれぞれ 4 個の結合手が存在するため、価電子帯を形成する結合性軌道の結合手は 2 nm の Si 微結晶の場合、960 個になる。さらに、各軌道には上向きと下向きのスピンがあるために、価電子帯には 1920 個の電子状態が存在することになる。バルクの場合、価電子帯のエネルギー幅は約 10 eV であり、この中に Si 微結晶の電子状態があると考えられる。従って、2 nm の Si 微結晶の電子状態は、約 5 meV 間隔となる。Si 結晶のフォノンのエネルギーは数十 meV なので、フォノンとの相互作用により電子状態間の遷移は可能になる。よって、Si 微結晶の電子状態はほぼ連続と見なすことができる。しかしながら、状態数はバルクに比べて少ないため、価電子帯幅と電子帯幅はバルクより狭い。そのため、バンドギャップが増大する。このような影響が量子サイズ効果と考えるも良い。

量子サイズ効果には、電子、正孔、励起子、フォノンの場合があり、それぞれ閉じ込められる領域は異なる。フォノンの量子サイズ効果は、Rossetti らが 1983 年に共鳴ラマン散乱によって報告した [3]。発光に関する励起子の場合は、直接遷移型半導体において観測された [4]。

### 1.1.2 Si ナノ構造

Si はバンドギャップが 1.1 eV の間接遷移型半導体である。そのため、発光領域は近赤外域であり発光効率も非常に低い。1988 年に Furukawa らは 2~3 nm の Si ナノ微結晶を  $H_2$  ガス中の rf スパッタリング法により作製し、光学吸収測定から量子サイズ効果を実験的に観測した [5]。X 線回折から見積もられたサイズに対する光学ギャップを図 1.1 に示す。サイズに対してバンドギャップが増大しているのがわかる。さらに、 $SiH_4$  のプラズマ分解によって作製した Si ナノ微粒子のフォトルミネッセンス (PL) が Takagi らによって報告された [6]。図 1.2 に PL スペクトルを示す。PL ピークが 700~800 nm にあり、Si のバンドギャップより高エネルギーで発光しているのがわかる。その後、Canham が報告したポーラス Si の可視発光 [7] が有名になり、ポーラス Si 系の研究が活発になった。図 1.3 に光吸収によって報告された Si のサイズに対するバンドギャップをまとめた [5, 8-10]。量子サイズ効果が顕著に現れるのは、励起子はそのボーア半径以下のナノ構造内に閉じ込められたときであり、Si では約 10 nm のサイズである。

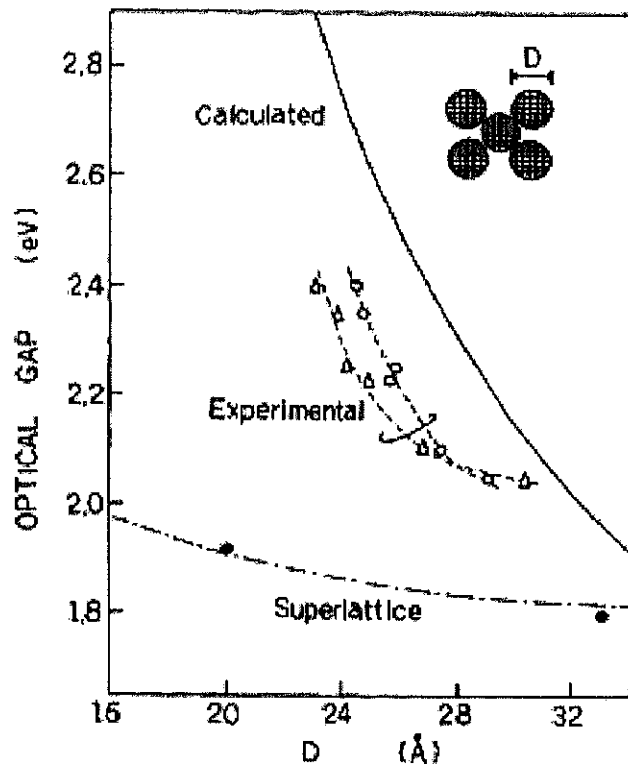


図 1.1 Si ナノ微結晶のバンドギャップ。[5] より転載。

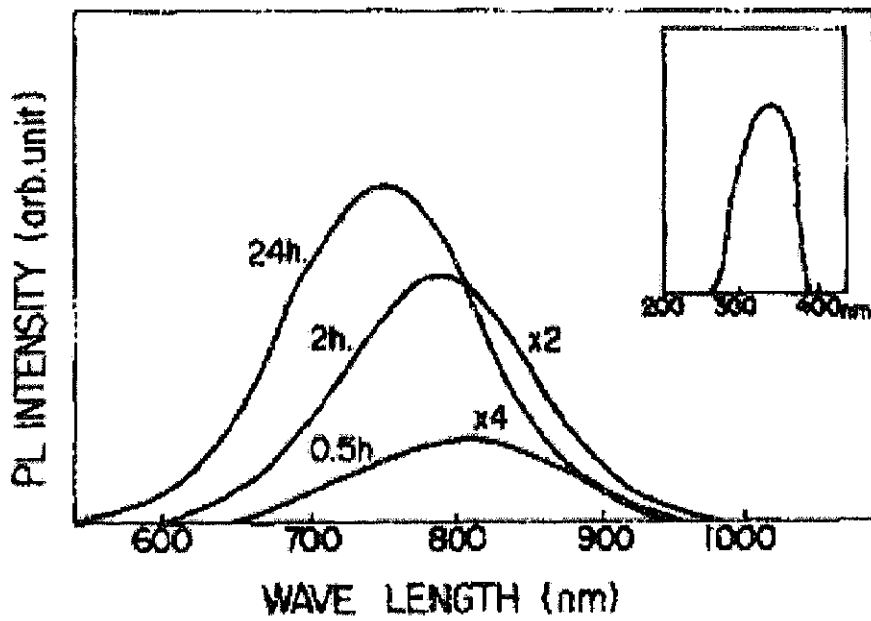


図 1.2 Si ナノ微粒子の PL スペクトル。[6] より転載。

Si のナノ構造を作製する手法は、陽極化成法 [7-9]、プラズマ CVD [11]、スパッタ [5, 12]、レーザーアブレーション [13,14] がある。図 1.4 にスパッタによって作製された SiO<sub>2</sub> 中の Si ナノ微結晶の PL スペクトルを示す。Si ナノ微結晶のサイズに依存して PL ピークが変化しているのがわかる。

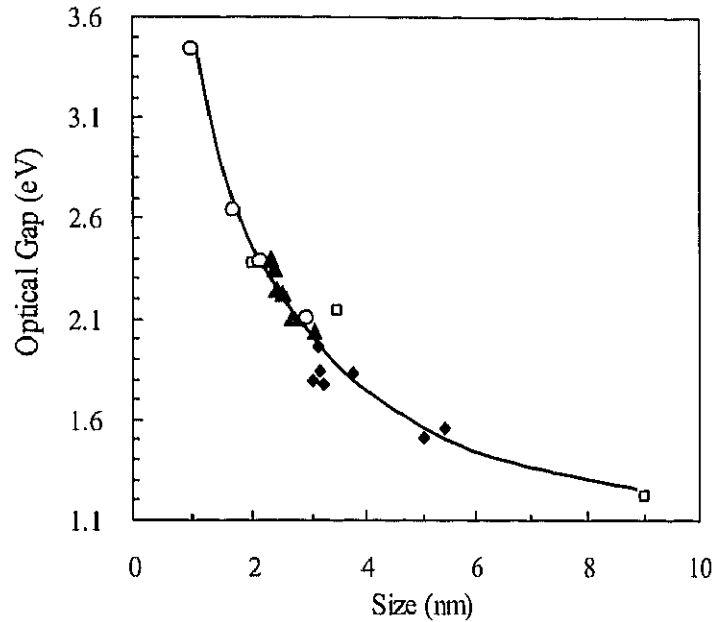


図 1.3 Si ナノ微粒子のバンドギャップ。○：[8]、▲：[5]、□：[9]、◆：[10] の実験結果である。

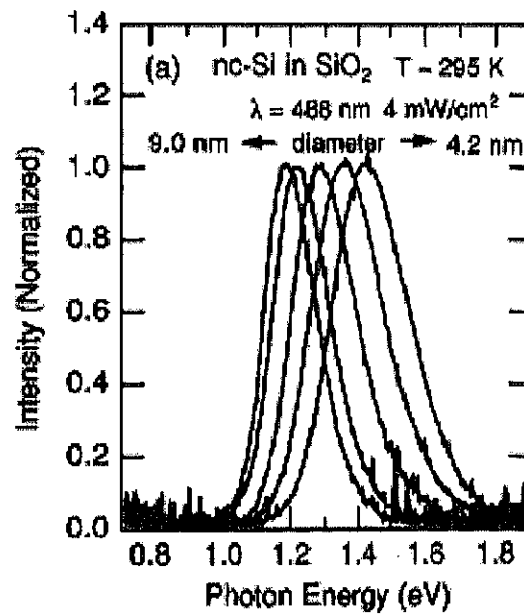


図 1.4 Si ナノ微結晶の PL スペクトル。[12] より転載。

## 1.2 光吸収スペクトル

発光に加えて吸収を測定することは、どこで吸収されて発光が生じているのか解るため、発光機構を知る上で非常に役立つ。吸収スペクトルから、その物質が結晶なのかアモルファスなのかわかる。また、バンドギャップを評価することができる。この節では、Siの光吸収についてとバンドギャップの決め方について述べる。

Siの代表的な光吸収スペクトルを図1.5に示す[15]。結晶Siはc-Siと示されている点線であり、アモルファスSiはa-Siで示されている。図1.5は横軸が光子エネルギー、縦軸が吸収係数である。結晶の場合では光子エネルギーが1.5 eV付近から、吸収係数は急激に減少している。しかし、アモルファスの場合は、1.9 eVぐらいから光子エネルギーの減少に伴い、吸収係数はなだらかに減少していく。結晶かアモルファスかの見分け方は、低エネルギーで裾をひくかどうかである。裾をひく理由は、図1.6に示すように結晶とアモルファス（非晶質）の状態密度が違うからである。アモルファスは周期性がないため、状態密度はバンドギャップ内にも存在する。図1.6(b)非晶質半導体に示されている移動度ギャップがアモルファスのバンドギャップであり、結晶のバンドギャップよりエネルギー間隔が大きいことがわかる。

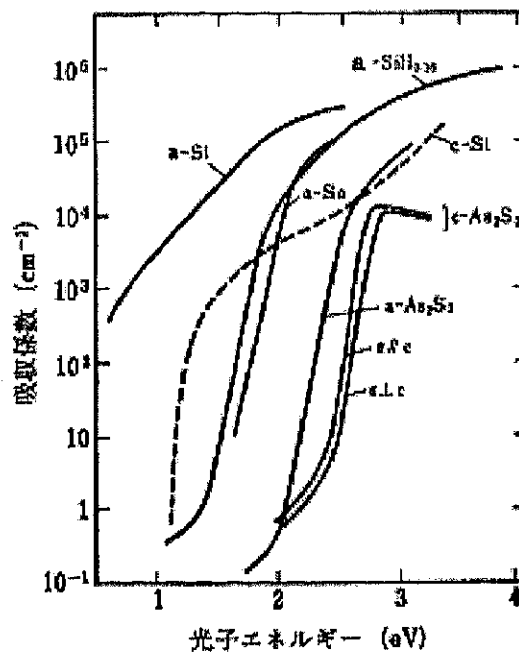


図 1.5 Siの光吸収スペクトル。[15]より転載。

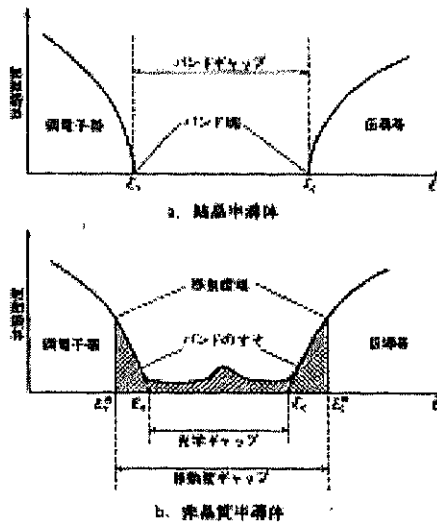


図 1.6 (a) 結晶と (b) アモルファスの状態密度。[16] より転載。

吸収スペクトルからバンドギャップの求め方について以下に述べる。結晶 Si は間接遷移型の半導体であるため、 $\Gamma$  点の価電子帯の頂上から X 点近くにある伝導帯の底へ遷移するには、エネルギー保存則 (式(1.1)) 及び運動量保存則 (式(1.2)) が満たされていればよい。

$$E_g = \hbar\omega \pm E_p \quad (1.1)$$

$$k_c = k_v \pm k_p \quad (1.2)$$

ここで、 $E_g$  はバンドギャップ、 $\hbar\omega$  は光子エネルギー、 $E_p$  はフォノンのエネルギー、 $k_i$  は波数ベクトルであり、添え字  $i$  は  $c$ : 価電子帯の電子、 $v$ : 伝導帯の電子、 $p$ : フォノンを表している。

間接遷移型の吸収係数  $\alpha$  はフォノン吸収する場合 ( $\alpha_a$ ) と放出する場合 ( $\alpha_e$ ) に分かれ、それぞれは式(1.3) で表される。

$$\left. \begin{aligned} \alpha_a &= \frac{\pi C}{8} (\hbar\omega - E_g + E_p)^2 \left\{ \exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1 \right\}^{-1} & (\hbar\omega \geq E_g - E_p) \\ \alpha_e &= \frac{\pi C}{8} (\hbar\omega - E_g - E_p)^2 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) \right\}^{-1} & (\hbar\omega \geq E_g + E_p) \end{aligned} \right\} (1.3)$$

(但し、 $C$  は定数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。)

ここで、 $\hbar\omega \leq E_g - E_p$  のときは  $\alpha_a = 0$ 、 $\hbar\omega \leq E_g + E_p$  のときは  $\alpha_e = 0$  である。式(1.3) の両辺を  $1/2$  乗すると式(1.4) となる。

$$\left. \begin{aligned} \alpha_a^{1/2} &= \sqrt{\frac{\pi C}{8}} \left\{ \exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1 \right\}^{-1/2} (\hbar\omega - E_g + E_p) && (\hbar\omega \geq E_g - E_p) \\ \alpha_e^{1/2} &= \sqrt{\frac{\pi C}{8}} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) \right\}^{-1/2} (\hbar\omega - E_g - E_p) && (\hbar\omega \geq E_g + E_p) \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

これから、 $\alpha^{1/2}$  は  $\hbar\omega$  に対して直線二本で表すことができることがわかる。この二本の直線と横軸  $\hbar\omega$  との交点が、図 1.7(a) に示すように  $E_g - E_p$  (フォノンを吸収する場合) と  $E_g + E_p$  (フォノンを放出する場合) である。フォノンのエネルギーは同じなので、二本の直線と横軸  $\hbar\omega$  との交点の中心がバンドギャップ  $E_g$  となる。図 1.7(b) には室温での結晶 Si の吸収スペクトルを示す [15]。横軸は光子エネルギー、縦軸は吸収係数の  $1/2$  乗である。点線で示されているのは  $\alpha_e^{1/2}$  であり、図 1.7(a) のように  $\alpha_a^{1/2}$  を引くと、バンドギャップが約 1.1 eV であることがわかる。Si ナノ微粒子は間接遷移型の半導体 [17] とみなせるため、式(1.4) で示した二本の直線でフィットすることができる。

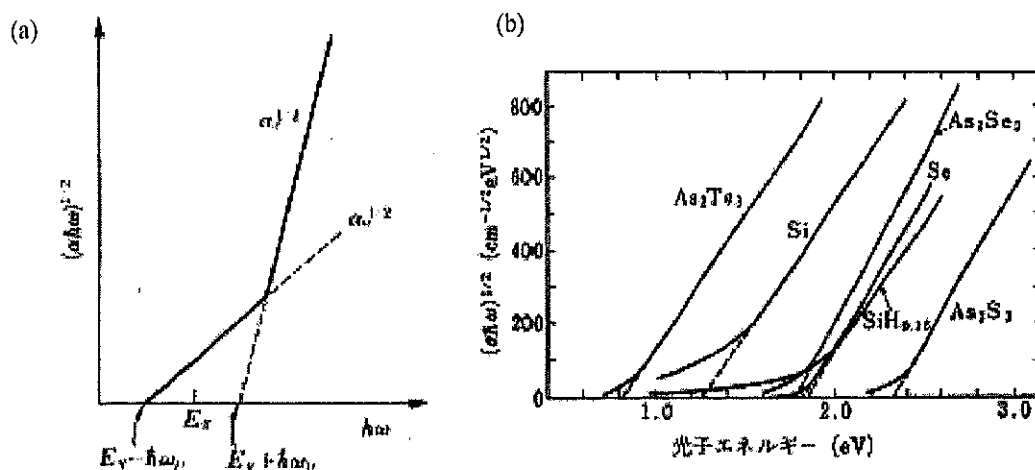


図 1.7 (a) バンドギャップの求め方の例、 $\hbar\omega_p = E_p$  である。(b) Si の吸収スペクトル [15]。



## 1.3 発光スペクトル形状

発光スペクトルの形状から発光種を特定することができる。この節では、原子やイオン、分子のスペクトルについて述べる。それから、本研究の対象となるナノ微粒子の発光スペクトルの特徴を述べる。

### 1.3.1 原子・分子のスペクトル

原子やイオンの発光スペクトルは、原子の準位間の遷移となるために、線スペクトルである。分子になると、発光スペクトルは電子系のエネルギー準位、振動準位、回転準位の和になる。Si ナノ微粒子の発光は図 1.2 で示したように、半値全幅が約 150 nm ありブロードである。

線スペクトルと言っても実際には線幅がある。それは、自然幅、ドップラー幅、シュタルク幅があるためである。自然幅は、励起された原子が他の状態へ遷移すると考えると、準位のエネルギーには遷移の寿命の逆数に比例した不確定さが生じるために現れる幅である。ドップラー幅は、原子がある速度で運動していると、その速度に依存してドップラーシフトを受けて観測されるためにスペクトルに幅が生じる。また、原子が一様な電場中に存在していると、シュタルク効果によりエネルギー準位が変化する。そのため発光波長がずれることによって生じる幅がシュタルク幅である。

分子の場合には、さらに回転と振動による影響が加わる。これは分子の振動状態と回転状態が共に変化することにより生じる。振動と回転が相互に影響を及ぼすことが多い。まず分子の振動準位を指定し、それから回転準位を指定するのが良い。振動エネルギー準位と回転エネルギー準位をまとめて表すと式(1.5)のようになる。式(1.5)の第一項と二項が振動エネルギー項であり、第三項は回転エネルギー項を表している。

$$\text{回転・振動エネルギー} \quad E_{v,J} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) \quad (1.5)$$

$$\text{回転常数} \quad B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.6)$$

$v$  は振動量子数、 $J$  は回転量子数、 $\omega_e$  は振動数、 $\omega_e \chi_e$  は非調和性の分光常数、 $B_e$  は回転常数、 $\alpha_e$  は分光学定数である。

式(1.6)は振動一回転結合常数であり、振動量子数 $v$ によって変化する。振動や回転はそれぞれの準位は離散的になる。さらに、分子の発光スペクトルにはバンドヘッドが観測されるのが特徴である。バンドヘッドとは、スペクトルの高エネルギー側で強度がゼロから急激に立ち上がる構造である。スペクトルの低エネルギー側では強度はゆっくりと減少している。バンドヘッドについては、本節の後半で述べる。

本論文では $\text{Si}_2$ 分子の振動スペクトルに関する議論があるために、表 1.1 に $\text{Si}_2$ 分子の電子状態の分光定数を示す [18–22]。さらに、図 1.8(a) に $\text{Si}_2$ 分子のエネルギーダイアグラムと電気双極子遷移の状態、(b)には $\text{Si}_2$ 分子と $\text{Si}_2^+$ 分子の報告されているエネルギーダイアグラムを示す [23]。図 1.8(a) から、基底状態  $X^3\Sigma_g^-$  に対して電気双極子遷移が許容される最初の状態は  $D^3\Pi_u$  であることがわかる。それから  $H^3\Sigma_u^-$  であり、この  $H \leftarrow X$  の遷移がレーザー誘導蛍光法で $\text{Si}_2$ 分子を検出するために用いられることがある [24,25]。

表 1.1  $\text{Si}_2$ 分子の分光定数。

State		$T_e$ (cm $^{-1}$ )	$\omega_e$ (cm $^{-1}$ )	$\omega_e x_0$ (cm $^{-1}$ )	$B_e$ (cm $^{-1}$ )	$a_e$ (cm $^{-1}$ )	Ref
P	$^3\Pi_g$						18
O	$^3\Sigma_u^-$	53395.5	404.2	3	0.222	0.003	18
N	$^3\Sigma_u^-$	467621	452.7				19
N	$^3\Sigma_u^-$	46789.1	458.6	4.8	0.2193	0.0025	18
L	$^3\Pi_g$	x+28629	494		0.237		18
K	$^3\Sigma_u^-$	30768.77	462.6				19
K	$^3\Sigma_u^-$	30794	462.6	5.95	0.2186	0.0031	18
H	$^3\Sigma_u^-$	24429.1	275.3	1.99	0.1712	0.0013	18
H	$^3\Sigma_u^-$	24582.64	271.32				19
D	$^3\Pi_u$	x	547.94	2.43	0.2596	0.0015	18
D	$^3\Pi_u$	296	545/548				20
X	$^3\Sigma_g^-$	0	510.98	2.02	0.239	0.0013	18

		$T_e$ (eV)	$\omega_e$ (cm $^{-1}$ )		Ref
d	$\Sigma_g^+$	$1.152 \pm 0.01$			21
c	$\Sigma_g^+$	$0.586 \pm 0.01$			21
c	$\Sigma_g^+$	$0.637 \pm 0.01$	365		22
b	$\Pi_u$	$0.544 \pm 0.002$			21
b	$\Pi_u$	$0.593 \pm 0.01$	540 $\pm$ 10		22
a	$\Delta_g$	$0.435 \pm 0.0002$			21
a	$\Delta_g$	$0.435 \pm 0.0001$	486 $\pm$ 10		22

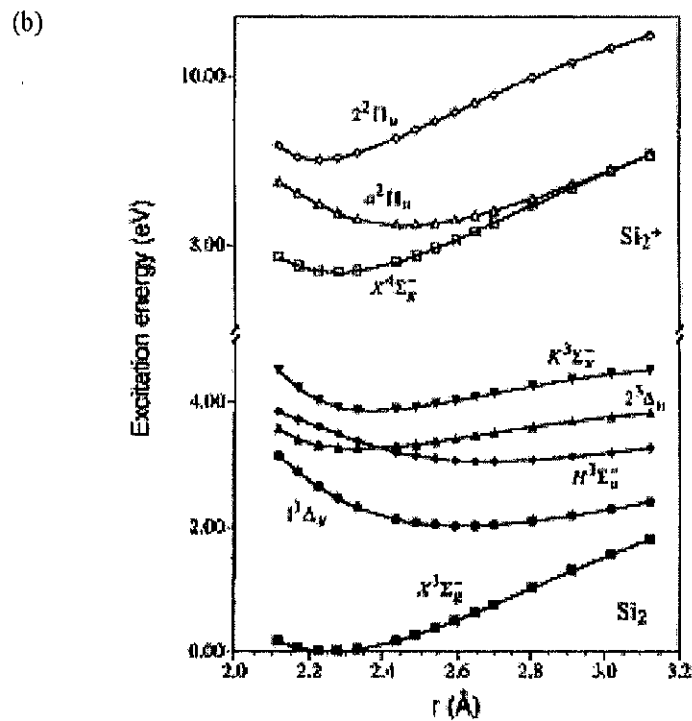
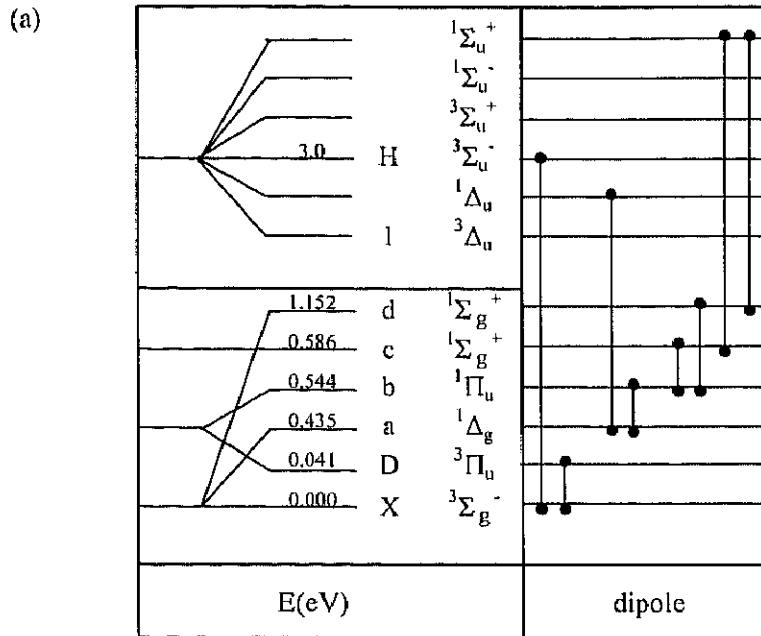


図 1.8 (a)  $\text{Si}_2$  分子のエネルギーダイアグラム。E (eV) は基底状態からのエネルギーであり、dipole は電気双極子遷移が許容されている状態を線で結んでいる。(b)  $\text{Si}_2$  分子と  $\text{Si}_2^+$  分子のエネルギーダイアグラム。[23]より転載。

実際に観測される分子のスペクトルを図 1.9 と図 1.10 に示す。図 1.9 は  $\text{Si}_2$  分子の  $\text{H}^3\Sigma_u^- (v'' = 8-9) \leftarrow \text{X}^3\Sigma_g^- (v' = 0)$  の励起スペクトルである [25]。  $v'$  と  $v''$  は振動量子数である。  $v'' = 8$  が明確に観測されている。図 1.10 は、レーザー誘導プラズマ発光によって 10 K の Ne マトリックス中にある  $\text{Si}_3$  分子の発光スペクトルである [26]。スペクトルの間隔から  $v_1'' = 0$  の準位からの遷移のみが観測されている。

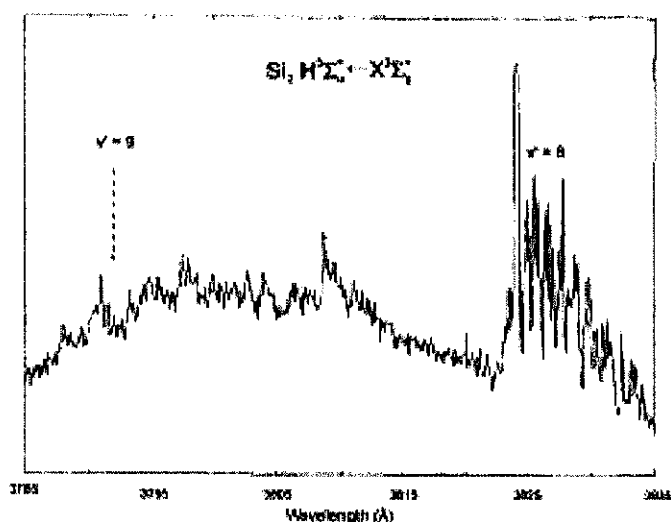


図 1.9  $\text{Si}_2$  分子のレーザー誘導蛍光スペクトル。[25] より転載。

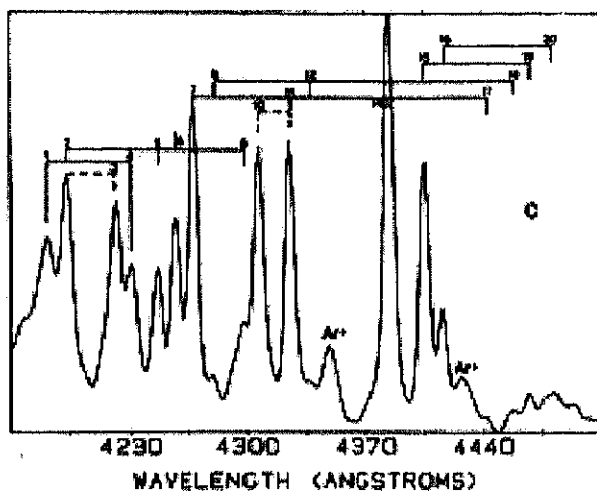


図 1.10  $\text{Si}_3$  分子の発光スペクトル。[26] より転載。

電気双極子許容での振動遷移は、振動量子数  $v$  の変化が  $\pm 1$  のときである。回転遷移は、回転量子数  $J$  の変化が  $-1, 0, +1$  に限られる。この変化に対応する回転構造はそれぞれ、P 枝、Q 枝、R 枝と呼ばれる。Q 枝が基準線となり、P 枝は Q 枝より低波数領域に現れる。R 枝は Q 枝より高波数領域に現れるが、 $J$  がある値以上では  $J$  が増加するとスペクトル線が低波数に逆戻りする場合がある。この折り返し点の波数がバンドヘッドと呼ばれる。分子のスペクトル解析には、横軸に一つのバンドの回転線の波数を取り、縦軸にそれぞれの回転線の座標を直交座標系にとったフォトルラ図がよく用いられる。この図は回転線 P 枝、Q 枝、R 枝を区別するのに有用である。図 1.11 に、シランプラズマ中の  $\text{Si}_2$  分子の  $A^2\Pi_{u1/2} (v=1) \leftarrow X^2\Sigma_g^+ (v=0)$  の遷移での 6 個の枝を示す [27]。図中の  $R_{21}$  と記されている所にバンドヘッドが存在することがわかる。 $\text{C}_2$  分子の場合にはスワンバンドとして観測される [28, 29]。

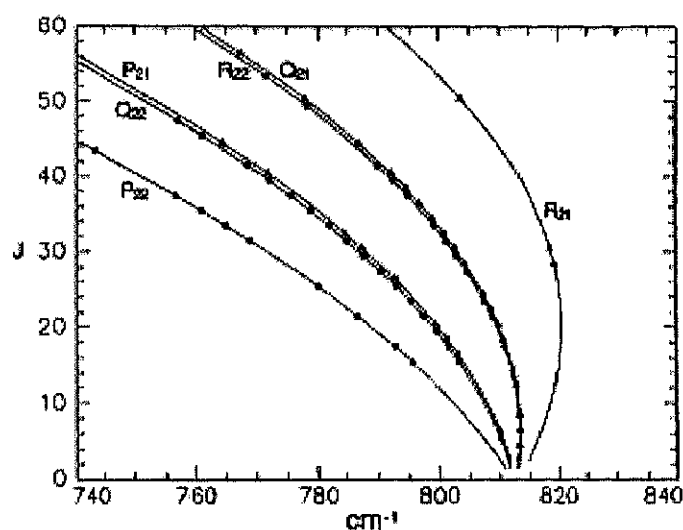


図 1.11  $\text{Si}_2$  分子のフォトルラ図。[27] より転載。

### 1.3.2 Si ナノ微粒子のスペクトル

Si ナノ微結晶のスペクトルには、サイズ分散による不均一幅、フォノンサイドバンドが加わり 0.1 eV 以上の線幅になる。電子-フォノン相互作用によって、フォノンを考えない場合のゼロフォノン線からフォノンのエネルギーだけ離れたところに状態ができる。そのために、遷移が可能になるのがフォノンサイドバンドである。また、Si ナノ微粒子はサイズによってバンドギャップが異なる。それ故、それぞれのサイズのスペクトルが重なり、得られるスペクトルはブロードになる。図 1.12 にサイズが一定のポーラス Si の STM 発光スペクトルを示す [30]。サイズが一定にも拘わらず、スペクトル幅があることがわかる。この幅の起源は不明である。また、サイズが小さくなるにつれてスペクトルのピークが高エネルギーにシフトして量子サイズ効果が見られる。

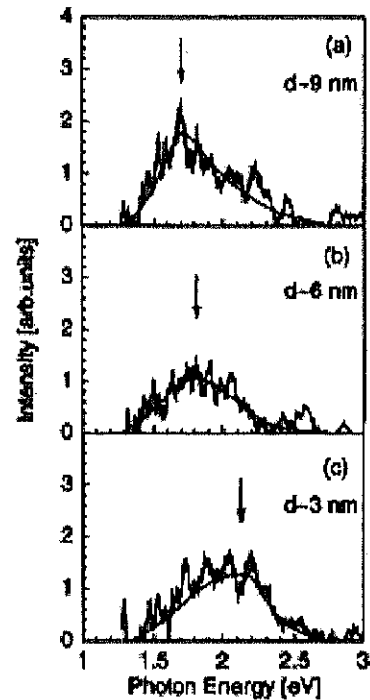


図 1.12 ポーラス Si の STM 発光スペクトル。[30] より転載。

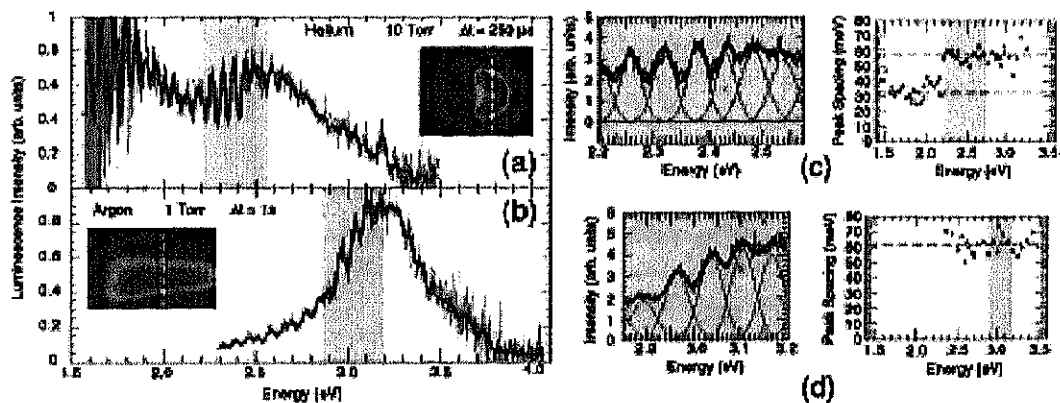


図 1.13 気相中の Si ナノ微粒子の PL スペクトル。[31] より転載。

Si ナノ構造の発光スペクトルには振動構造が観測されることがある。気相中の Si ナノ微粒子の PL スペクトルからフォノンに関与した振動構造が観測された [31]。図 1.13 は (a) 10 Torr の He ガス中、(b) 1 Torr の Ar ガス中での PL スペクトルである。He ガスの場合、PL ピークが 2.5 eV 付近では振動の間隔が  $57 \pm 5$  meV、1.8 eV 付近では  $34 \pm 6$  meV である。Ar ガス中では 3.2 eV に PL ピークがあり、振動の間隔は  $62 \pm 6$  meV である。(c) と (d) はそれぞれ拡大したスペクトルと振動の間隔をプロットしたものである。振動は PL ピークより低エネルギー側で観測されていて、間隔はほぼ一定である。この振動は、低温でポーラス Si を共鳴励起した PL スペクトルに観測されるフォノン (TO モード: 57 meV や TA モード: 18 meV) に関与していて、発光の起源は表面フォノンの影響であると述べられている。

他には、有機物内にある Si ナノコロイドの PL スペクトルから振動構造が観測されている [32]。図 1.14 に Si ナノコロイドの PL スペクトルを示す。ポーラス Si で観測されるフォノンによる振動と間隔が異なること、また Si-O-Si の非対称伸縮モードと一致していることから、起源は表面に局在した振動であるとされている。

Si 以外では、ガス蒸発法によって生成した CdSe ナノ結晶の PL スペクトルに振動構造が観測されている [33]。振動構造は Se 分子の振動エネルギーと一致していることから、Se 分子の解離とされている。

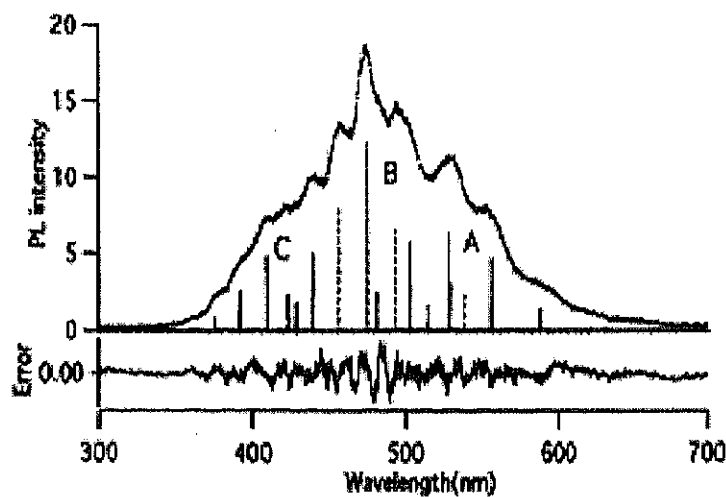


図 1.14 Si ナノコロイドの PL スペクトル。[33] より転載。

## 1.4 レーザーアブレーションによる Si ナノ微粒子の生成

本研究では、Si ナノ微粒子を生成する手法としてレーザーアブレーション法を用いる。この節では、レーザーアブレーション法は具体的にどのような手法でどんな特長があるのかを述べる。それから、Si ナノ微粒子の生成のメカニズム、Si ナノ微粒子の検出手法と生成過程について述べる。

### 1.4.1 レーザーアブレーション

レーザーアブレーションは固体表面に高強度のレーザー光を照射することにより、その光エネルギーが固体表面で電子的及び熱的エネルギーに変換され、その結果、中性原子、イオン、分子、電子、フォトンなどが爆発的に放出され、固体表面がエッチングされる現象である。レーザーアブレーションが利用されている分野は広く、産業応用だけでなく医学応用の分野においても用いられている。例としては、切断などの微細加工、薄膜堆積、物質創成、近視矯正が挙げられる。近年ではレーザーの発展に伴い、微細加工 [34] や新規の物質創成 [13, 14, 35-37] を目指す研究に用いられている。例えば、ガラスの三次元加工 [34] やフラーレン [35]、カーボンナノチューブ [36]、Si ナノワイヤ [37]、Si ナノ微粒子 [13, 14] がある。

レーザーアブレーションにはレーザー光と固体の相互作用が必要である。そのため、レーザー光の波長、ピークパワー、パルス幅によって現象は異なることがある。また、物質が金属か非金属か、結晶かアモルファスか、によっても異なる。レーザーアブレーションで大事なものは、単位面積あたりの照射エネルギー密度 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) である。これが“ある値”より小さい場合には、温度上昇や電子励起により固体表面から、原子や分子の放出が起こる。一方、“ある値”より大きい場合は、温度上昇によって固体表面に過渡的な熔融層が生じ、さらに沸点に達する。これがレーザーアブレーションである。ここでいう“ある値”は物質によって異なり、Si の場合では約  $2 \text{ J}/\text{cm}^2$  である。レーザーアブレーションの特長として、高融点の物質においても、ナノ秒パルスのレーザー光照射によって過渡的に熔融できることがあげられる。逆に問題となっているのは、数  $\mu\text{m}$  サイズのドロップレットと呼ばれる液滴粒子の放出がある [38]。

レーザーアブレーションを用いると高次の Si ナノ構造を作製できると期待できる。レーザーアブレーションではパルスレーザー光を用いることができるため、現象



をパルス的にできる。そのため、Si ナノ微粒子の生成後にパルスガス吹きつけを行うことで、Si ナノ微粒子に存在するダングリングボンドをパッシベートするなどの表面修飾が可能になる。また、生成時あるいは Si と同時に不純物をアブレーションすることで、Si ナノ微粒子に不純物をドーピングできる可能性がある。さらに、この手法では、Si ナノ微粒子を生成する真空チャンバーの外部にレーザーを設置するので、クリーンな環境であることも利点の一つである。

### 1.4.2 Si ナノ微粒子の生成

レーザーアブレーションを用いた Si ナノ微粒子の生成は、まずパルスレーザー光を用いて、Si ターゲットをアブレーションすることで Si 原子やイオンの発光集合体（アブレーションプラズマ）を発生させる。これを雰囲気ガス中で行うことで、雰囲気ガス原子との多重衝突によって冷却し Si ナノ微粒子を生成させる [14,39]。この際、雰囲気ガスの圧力によりサイズを制御できる [14,40]。アブレーションにより放出される Si 原子やイオンの運動エネルギーは照射するレーザーのエネルギー密度によって異なるが、10~100 eV に達する [41]。そのため、Si ナノ微粒子が生成するには、Si 原子やイオンの運動エネルギーの減少とアブレーションプラズマの電子系の温度の減少が必要である。Si のクラスタリングには、この両方の温度が 1 eV 以下にならなければいけない。理由は、Si クラスターの結合エネルギーが数 eV のオーダー [40, 42] であり、イオン化エネルギーもサイズに依るが数 eV であるためである。図 1.15 にイオン化エネルギーと電子親和力のサイズ依存の相関を示す。1 nm の Si ナノ微粒子の場合、原子数は

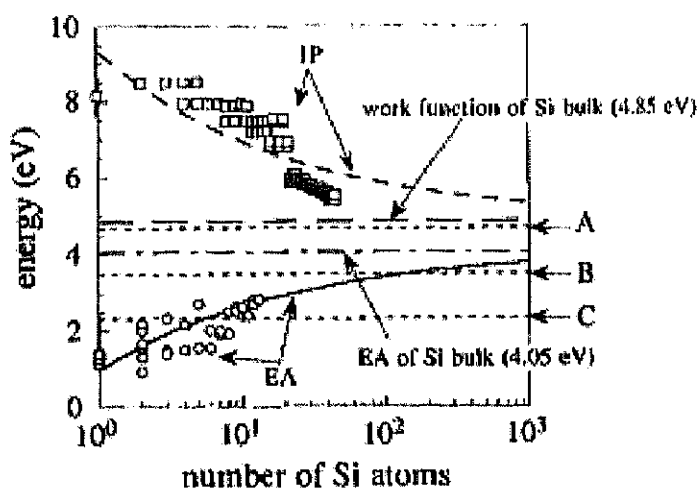


図 1.15 Si の電子親和力 (○) とイオン化エネルギー (□)。[43]より転載。

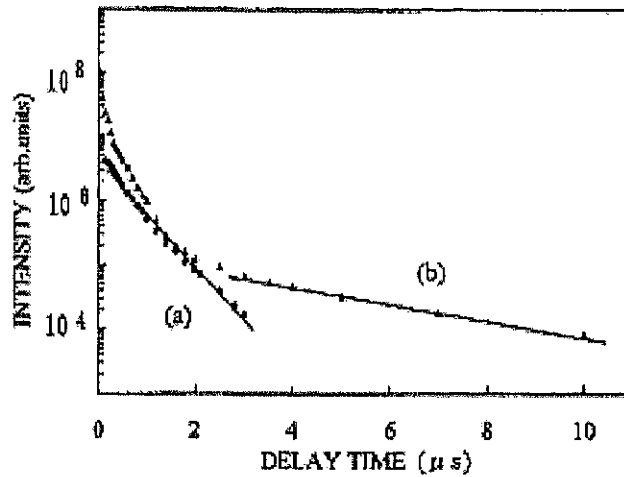


図 1.16 レーザーアブレーション後の発光の時間変化。  
 (a) 真空中、(b) 5 Torr の He ガス。[46]より転載。

約 60 個なので、イオン化エネルギーは約 6 eV、電子親和力は約 3.5 eV である。アブレーションによって放出された粒子の運動エネルギーは雰囲気ガスとの衝突によって 1~10  $\mu\text{s}$  で減少する [41,42,45]。一方、プラズマ中の電子との衝突によって励起され高くなった電子系の温度は、放出粒子が発光することで減少していく。図 1.16 に発光強度の減少を示す [46]。真空中より He ガス中の方が減少が遅いのは、アブレーションプラズマ内の電子が衝突して He 原子を再励起するためである。

レーザーアブレーションの利点を用いた、表面修飾や不純物のドーブという高次元なナノ構造物質を作製するためには、Si ナノ微粒子がアブレーション後のどの時間に、どの場所で、どのように生成するかを知ることは非常に重要なことである。レーザーアブレーションの場合、現象をパルス的にすることができるため、時間分解測定により Si ナノ微粒子の生成過程を追跡することができる。

### 1.4.3 Si ナノ微粒子の検出手法

レーザーアブレーション法による Si ナノ微粒子の生成過程は今までに幾つか報告されている。Murakami らがレーザープラズマ軟 X 線吸収分光によってアブレーション後の初期過程を調べた [47,48]。図 1.17 にアブレーション後 40 ns から 8  $\mu\text{s}$  までの時間において、ターゲットから 1 mm 離れた領域のレーザープラズマ軟 X 線吸収分光スペクトルを示す。アブレーション後 40 ns では Si の多価イオンが観測されている。その

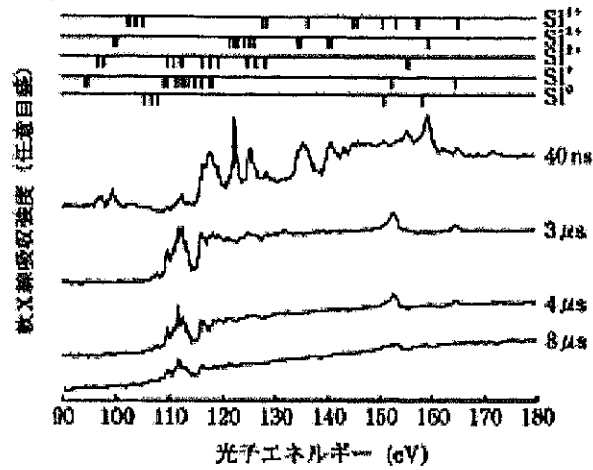


図 1.17 レーザープラズマ軟 X 線吸収分光スペクトル。[48]より転載。

後、時間の経過と共に、価数の低いイオンが観測されるようになった。アブレーション後 15  $\mu\text{s}$  では、Si の中性原子や 1 価のイオンが主に観測される。これより、 $\text{Si}_2$  分子やクラスターはアブレーション後 15  $\mu\text{s}$  以降に生成されることが明らかになった。

Muramoto らはレーザー誘導蛍光法を画像計測器と組み合わせて、アブレーション後の Si 原子の消滅の空間分布を観測した。さらに、レイリー散乱法を用いて微粒子の空間分布を観測した [49]。5 Torr の He ガス中における結果を図 1.18 に示す。アブレーション後 100  $\mu\text{s}$  まで、Si 原子は拡散によって広がっていく。その後 200  $\mu\text{s}$  ではアブレ

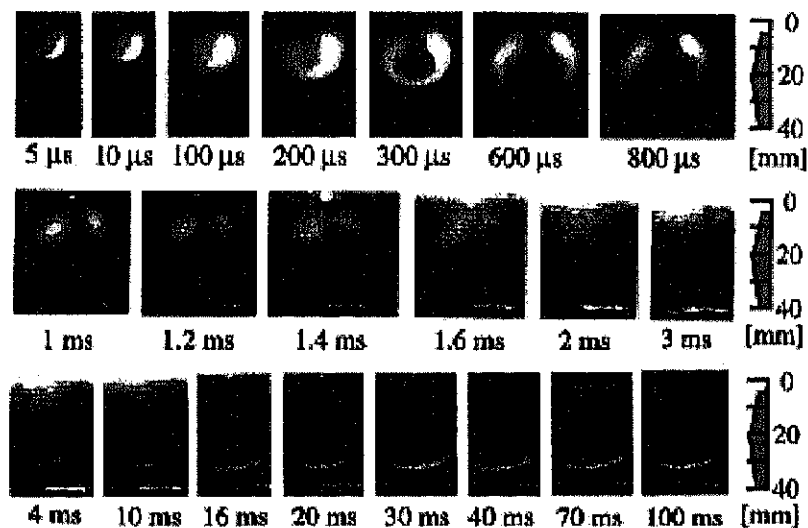


図 1.18 Si 原子と微粒子の時間分解空間分布。[49]より転載。

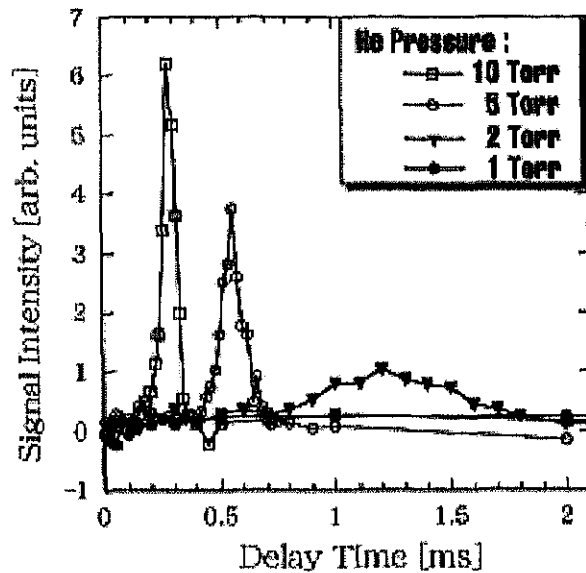


図 1.19 He ガス中でレーザー誘導蛍光法によって観測された  $\text{Si}_2$  分子の飛行時間分布。[24]より転載。

ーシオンプラズマの中心付近で Si 原子が消滅するのが観察された。300  $\mu\text{s}$  では明確に観察することができ、アブレーションプラズマの領域内の黒い部分である。この領域は時間の経過につれて広がっていく。レイリー散乱光が観測されるのは、アブレーション後 4.0 ms からであり、図中では、ターゲットから約 30 mm 離れた所において、横長の形で観測されている。レイリー散乱光は微粒子サイズの 6 乗に比例するので、数 nm の微粒子に対しては感度が低い。その後の研究で、レイリー散乱法で観測しているのは、粒径が約 35 nm の Si ナノ微粒子の凝集体であることが明らかになった [50,51]。

レーザー誘導蛍光法では  $\text{Si}_2$  分子も観測できる。レーザー誘導蛍光法を用いて、He ガス中においてターゲットから 15 mm の位置で観測された  $\text{Si}_2$  分子の飛行時間分布を図 1.19 に示す [24]。He ガスの圧力が増加すると  $\text{Si}_2$  分子は早く生成されているのがわかる。 $\text{Si}_2$  分子が存在する時間は、2 Torr では 0.8~1.8 ms、5 Torr では 0.4~0.7 ms、10 Torr のときは 0.2~0.4 ms であった。これより、Si 原子が消滅した後に  $\text{Si}_2$  分子が生成され、クラスタリングが開始することが明らかになった。しかし、この手法では数 nm サイズの Si ナノ微粒子の生成を観測するのは不十分であった。何故なら、レーザー誘導蛍光法は原子や小さな分子のみに感度があるためである。

Geohegan らは、ガスフロー中における Si ターゲットのレーザーアブレーションに

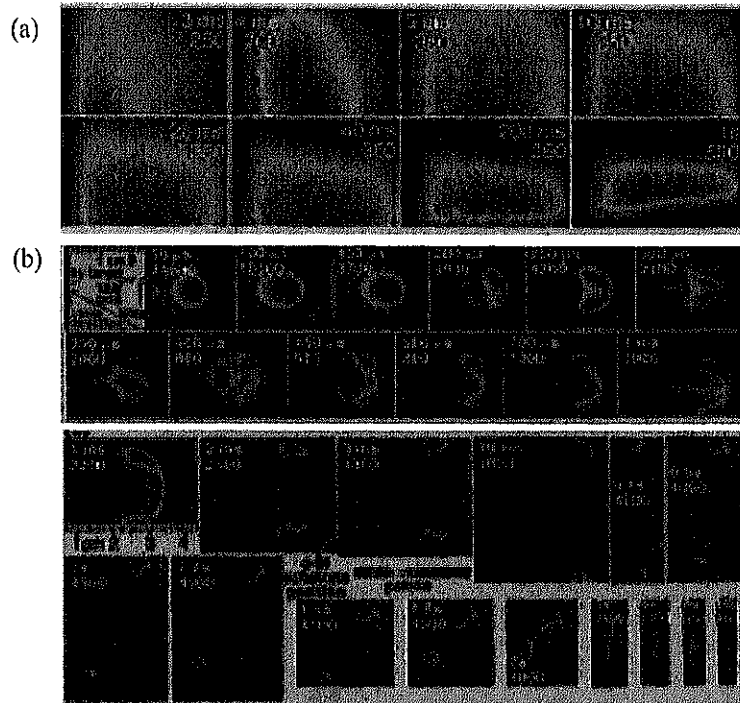


図 1.20 (a) 1 Torr の Ar ガス、(b) 10 Torr の He ガス中での気相中のナノ微粒子の空間分布。[41]より転載。

よって生成した気相中のナノ微粒子からの PL を観測した [41]。図 1.20 に (a) 1 Torr の Ar ガス中、(b) 10 Torr の He ガス中におけるナノ微粒子の空間分布を示す。1 Torr の Ar ガス中では、アブレーション後 3 ms でターゲット近くから PL は観測される。その後、5 ms までにアブレーションプラズマが存在していた領域全体に広がる。10 Torr の He ガス中では 0.15~0.2 ms で PL は観測され始めた。また、雰囲気ガスの違いによって、ナノ微粒子の挙動が異なっていた。Ar ガス中での空間分布はほぼ一定であるのに対し、He ガス中では流動的な空間分布であった。この手法によって Si ナノ微粒子が観測された時間は Muramoto らの結果と一致していない。ガス雰囲気及び測定手法が異なることが大きな理由であると考えられる。

直接的に Si ナノ微粒子の生成を観測できる手法としてレーザー分解法を著者らは報告した [52]。この手法は Si ナノ微粒子にアブレーションレーザー光とは別のレーザー光を照射し、Si ナノ微粒子を分解してそれからの発光を検出する手法である。詳細は第 2 章で述べる。その後、Si ナノ微粒子がレーザー光照射によって分解されることが、Muramoto らが報告した再解離レーザー誘導蛍光法によっても確かめられた [53]。図 1.21 に (a) レーザー誘導蛍光法とレイリー散乱法、(b) 再解離レーザー誘導蛍光法に

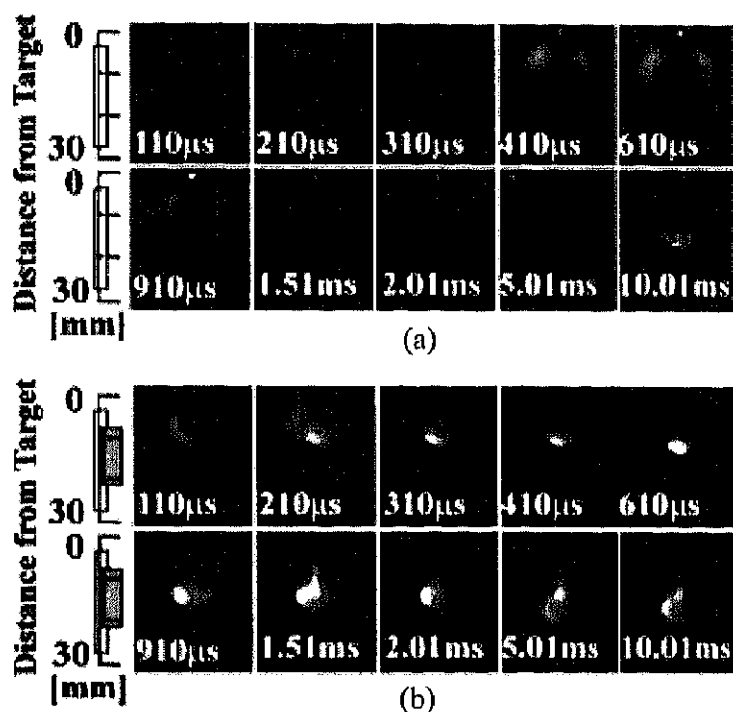


図 1.21 (a) レーザー誘導蛍光法とレイリー散乱法、(b) 再解離レーザー誘導蛍光法によって観測した Si 原子及び微粒子の空間分布。[53]より転載。

よって観測された 10 Torr の He ガス中での粒子の空間分布を示す。レーザー誘導蛍光法とレイリー散乱法から、Si 原子の消滅が観測されるのは 210  $\mu\text{s}$  であり、レイリー散乱光が観測されるのは 910  $\mu\text{s}$  であると述べられている。一方、再解離レーザー誘導蛍光法を用いた場合、110  $\mu\text{s}$  ではレーザー誘導蛍光法との違いは観測されない。しかし、210  $\mu\text{s}$  において、ターゲットから約 10 mm の所に発光が観測されていることがわかる。これは、Si クラスタあるいは Si ナノ微粒子を分解したことによって得られた Si 原子であると述べられている。

その後 2002 年になって、Nakata らが再解離レーザー誘導蛍光法を用いて、異なる雰囲気ガス中での Si のクラスタリングの開始時間について報告した [54]。ガスの圧力が 10 Torr の場合における Si のクラスタリングの開始時間と Si クラスタが観測される時間を表 1.2 に示す。希ガス (He, Ne, Ar) 中では 250–420  $\mu\text{s}$ 、 $\text{N}_2$  ガス中では 1.2 ms から Si クラスタが存在すると報告されている。表 1.2 の “Time difference” は、 $\text{Si}_2$  分子から Si クラスタまで成長する時間を意味していて、希ガス中では 50–150  $\mu\text{s}$  である。このようなガス種によるクラスタリングの開始時間の違いは、ガスの粘性による影響と述べられている。

表 1.2 Si のクラスタリング開始時間と Si クラスターの観測される時間。[54]より転載。

Gas	Time of onset clustering ( $\mu\text{s}$ )	Time of the appearance of clusters in ReD-LIF	Time difference ( $\mu\text{s}$ )
He	200	250 $\mu\text{s}$	50
Ne	250	400 $\mu\text{s}$	150
Ar	300	420 $\mu\text{s}$	120
N <sub>2</sub>	800	1.2 ms	400

他の微粒子を検出する手法として、Ar-SiH<sub>4</sub> プラズマ中でレーザー光を照射して発光スペクトルを観測するレーザー誘導微粒子爆発蒸発法がある [55]。検出できる微粒子のサイズは、微粒子を分解したことによるプラズマから 2~3 nm のサイズであると報告されている [56]。

これまでの Si ナノ微粒子の生成についてまとめると図 1.22 のようになる。アブレーション後 0.1 ms では Si 原子が観測される。それから Si 原子の密度が減少していく時間において Si<sub>2</sub> 分子が生成される。Si のクラスタリングが始まるのは、おおよそ Si<sub>2</sub> 分子の生成時間と一致するはずである。また、本研究の後に報告された再解離レーザー誘導蛍光法により、Si<sub>2</sub> 分子から Si クラスターが観測されるまでの時間は、希ガス中においては 50~150  $\mu\text{s}$  である。Si クラスターの生成後、数 ms においてナノ微粒子の凝集体が生成される。このように、これらの手法では、Si ナノ微粒子は検出できていない。

一方、PL 法では数 nm の Si ナノ微粒子を検出している。しかし、図 1.22 に示した 10 Torr の He ガスに注目すると、Si<sub>2</sub> 分子が観測される前からでも Si ナノ微粒子が観測されている。これは、観測前のアブレーションでターゲット上に堆積した Si ナノ微粒子が原因である可能性があり [57]、Si ナノ微粒子の本当の生成時間を示していない可能性がある。Si ナノ微粒子の生成過程を明らかにするためには、1) 数 nm の微粒子を検出する最適な手法の確立、2) ターゲット上に先に堆積した Si ナノ微粒子を取り除き、3) 正確な生成時間を測定して、ガス圧力依存性を詳細に調べ、これまでの報告の違いを明らかにする必要がある。

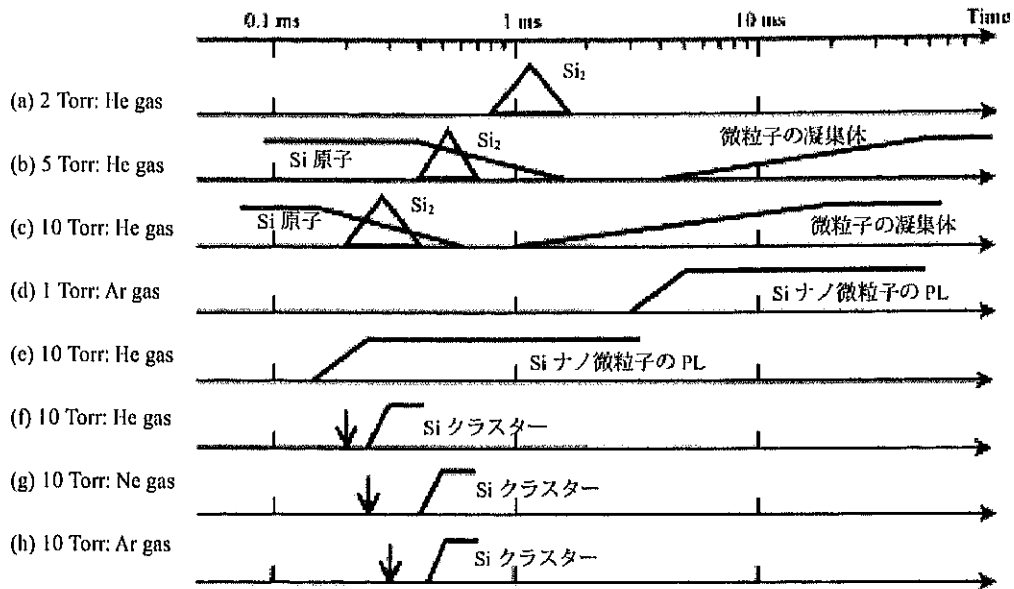


図 1.22 (a)–(c) はレーザー誘導蛍光法とレイリー散乱法 [24, 49]、(d)–(e) は時間分解 PL 法 [41]、(f)–(h) は再解離レーザー誘導蛍光法 [54] によって測定された。(f)–(h) の矢印はクラスタリングの開始時間である。



## 1.5 表面修飾

レーザーアブレーション法では、Si ターゲットと雰囲気ガスのみが真空チャンバ内にある。超高真空の場合には、原理上は酸化されていない Si ナノ微粒子が生成される。そのため Si ナノ微粒子の表面には多数のダングリングボンドが存在し、バンドギャップ中や価電子帯に準位が形成される。この準位は表面準位または欠陥準位と呼ばれる。表面準位は表面付近の電子-格子系の全エネルギーが低くなるように形成される。そのため、表面原子の構成により異なる。種々の Si 清浄表面に対する低速電子エネルギー損失分光スペクトルを図 1.23 に示す [58]。(a) Si (111) 7×7 表面、(b) Si(100)2×1 表面であり、(c) Si(100) は 1 原子層の C 原子を吸着させた表面である。(a) と (b) にのみ観測されるピークが表面のダングリングボンドによる準位と考えられている。また、ダングリングボンドは安定でないために、表面原子が再構成される。そのため、Si(111)7×7 ではバックボンドが表面準位を形成することがある。図 1.23 では 1.9 eV、7.3 eV、14.1 eV がバックボンドによる表面準位である。

Si ナノ微粒子のエネルギーダイヤグラムを書くと図 1.24 のようになる。(a) 結晶 Si、(b) 純粋な Si ナノ微粒子、(c) 表面修飾した Si ナノ微粒子を示している。結晶 Si はバンドギャップ ( $E_g$ ) が約 1.1 eV であるが、Si ナノ微粒子は量子サイズ効果により

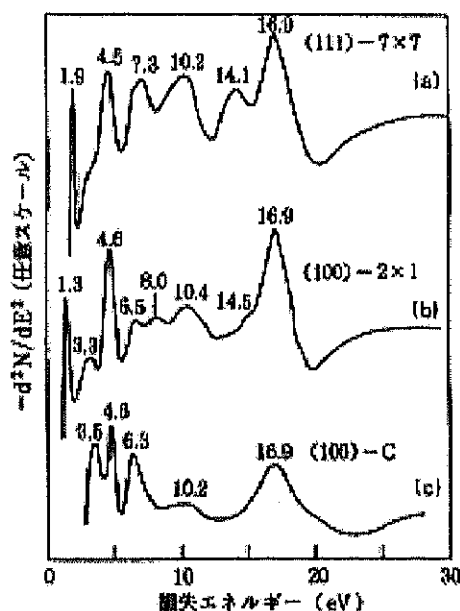


図 1.23 種々の Si 清浄表面に対する低速電子エネルギー損失分光スペクトル。  
[58] より転載。

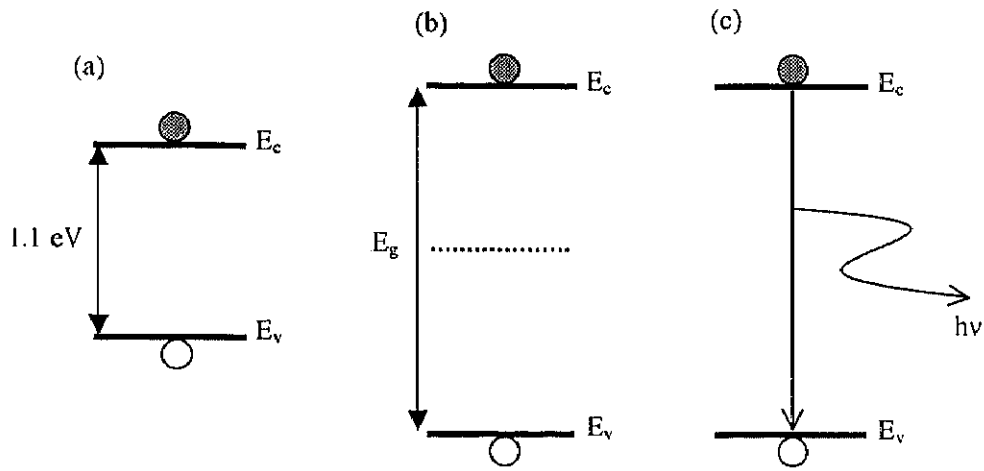


図 1.24 (a) 結晶 Si、(b) 純粋な Si ナノ微粒子、(c) 表面修飾した Si ナノ微粒子のエネルギーダイヤグラム。Ec は荷電子帯、Ev は伝導帯である。

$E_g$  が大きくなる。図 1.24(b) の点線で示しているのが、ダングリングボンド等によりギャップ中に形成された準位である。一般的に、このような準位は非輻射再結合中心となるので PL は示さない。図 1.24(c) のように PL を示す Si ナノ微粒子を生成するためには、非輻射再結合中心を消滅する必要がある。これを実現するには、水素により表面を終端する方法と酸化膜によって表面を被覆する方法が考えられる。

図 1.4 に示したように、酸化膜である  $\text{SiO}_2$  中に埋め込まれた Si ナノ微結晶は PL を示す [12,59,60]。図 1.25 には Ar ガス中、或いは Ar ガスに  $\text{H}_2$  ガスや  $\text{D}_2$  ガスを加え

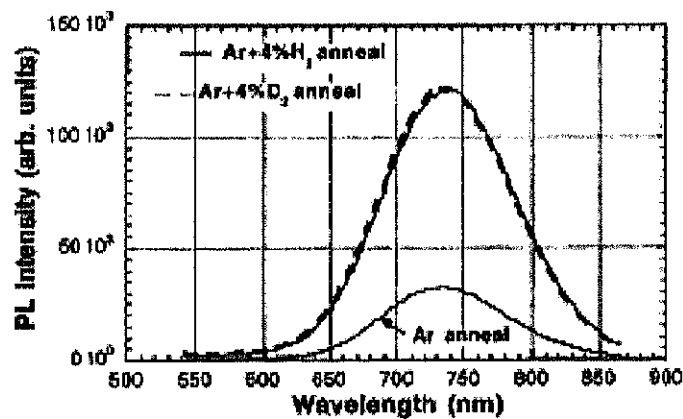


図 1.25 水素ガスを含むガス中で作製した Si ナノ微結晶からの PL スペクトル。[61]から転載。

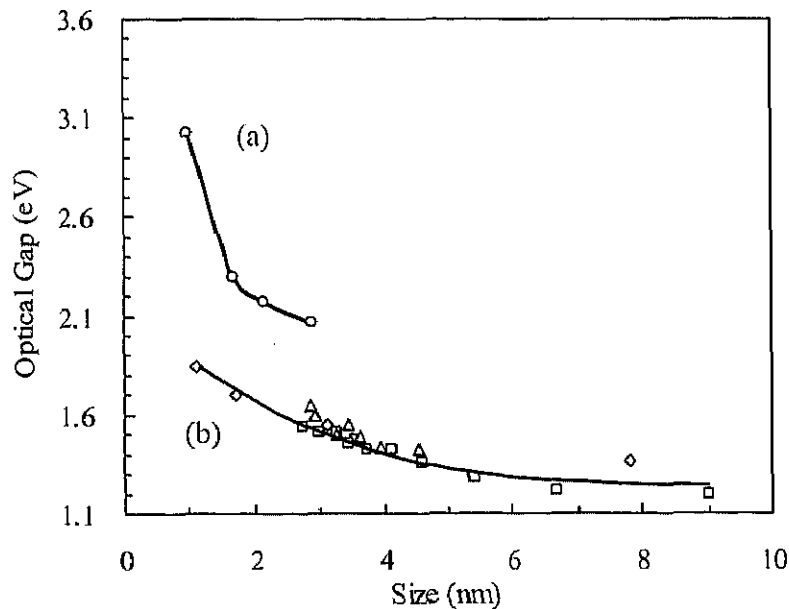


図 1.26 表面状態が (a) 水素、(b) 酸素の場合での Si ナノ微粒子の PL ピーク。  
○ : [8], △ : [6], ◇ : [61], □ : [12] の実験結果である。

たガス中で作製した Si ナノ微結晶の PL を示す [61]。水素がある場合において PL 強度が増加しているのがわかる。また、 $\text{SiO}_2$  中に埋め込まれた Si ナノ微結晶に水素ガスを含むガス中で熱アニールすることにより、PL ピークがシフトすることが報告されている [62]。これらの報告にある実験結果は、水素原子によって表面準位が終端されるためと考えられる。そのため、発光強度が増加したり、Si ナノ微結晶のコアからの発光が支配的になり PL ピークがシフトしたりする。

Si ナノ微粒子の表面終端が酸素によるか水素によるかで PL ピークは異なる。図 1.26 に酸化膜に覆われた Si ナノ微結晶と水素終端された Si ナノ微結晶のサイズに対する PL ピークを示す [6, 8, 12, 63]。(a) 水素終端された Si ナノ微結晶、(b) 酸化膜で覆われた Si ナノ微結晶である。酸化膜で覆われた場合では、PL ピークは約 2 eV より高エネルギーで観測されていない。水素の場合は約 3 eV まで PL ピークは観測されていて、図 1.3 で示したサイズに対する Si ナノ微粒子のバンドギャップから、わずかに減少するがほとんど一致する。このような結果から、水素の場合では、サイズを制御することで発光領域を赤色から青色まで制御できると期待できる。

Si ナノ微粒子の表面を酸素から水素に変化させるために、Si ナノ微結晶を含む  $\text{SiO}_2$  膜にフッ酸水溶液を垂らした [64]。フッ酸により  $\text{SiO}_2$  膜は除去されるので、Si ナノ微結晶の表面は水素終端されると考えられる。図 1.27 に (a)  $\text{SiO}_2$  中の Si ナノ微結晶、

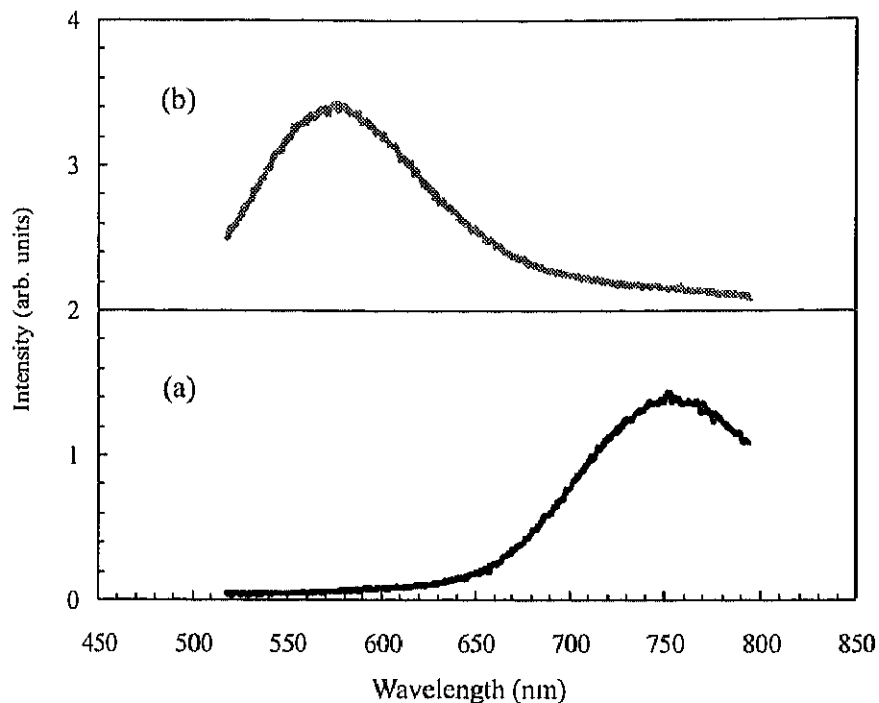


図 1.27 フッ酸処理によって水素化された Si ナノ微結晶。(a) SiO<sub>2</sub> 中の Si ナノ微結晶、(b) フッ酸水溶液中の Si ナノ微結晶。

(b) フッ酸水溶液中の Si ナノ微結晶の PL スペクトルを示す。Si ナノ微結晶は 20 mTorr の O<sub>2</sub> ガス中で SiO<sub>2</sub> 膜を作製し、その後 Ar ガス中にて 1100°C、30 分間熱処理することで作製した。フッ酸水溶液は 25% の濃度であり、PL スペクトルはフッ酸処理後、240 秒の時間で測定した。SiO<sub>2</sub> 膜中の Si ナノ微結晶の PL ピークは約 750 nm であるが、フッ酸処理後は PL ピークが約 570 nm になり、短波長にシフトしているのがわかる。この結果のように、表面終端が酸素から水素に変わること、PL ピークが変化することが明らかになった。

He ガスと H<sub>2</sub> ガスの混合ガス中でのレーザーアブレーションにより作製した堆積膜は数ヶ月の間、大気に曝しても PL スペクトルがほとんど変わらないことが報告されている [65]。H<sub>2</sub> ガスを含まないガス中で作製した場合は、数ヶ月後には SiO<sub>2</sub> の欠陥に関係のあるスペクトルに変化した。水素が堆積膜中にあることで、堆積膜が安定していると考えられる。しかし、水素原子は堆積膜のどこに存在するのかわかり、また Si ナノ微粒子の表面に水素が存在していても、水素終端されるのは Si ナノ微粒子の生成時か堆積後なのかわかり、不明であった。

## 1.6 目的

構造が明確で安定である可視発光 Si ナノ微粒子を作製するためには、Si ナノ微粒子が生成する動的過程を知ることが重要である。しかしながら、Si ナノ微粒子の生成過程は明らかにされていない部分があり、問題なのは数 nm の Si ナノ微粒子を検出する手法がなかったことである。レーザー誘導蛍光法は原子と小さな分子にのみ感度があり、レイリー散乱法はサイズの大きい微粒子の凝集体を観測する。また時間分解 PL 法では、PL を示す Si ナノ微粒子しか観測できない。

そこで、本研究では第一に、既存のレーザー分解法を発展させて、希ガス中で Si ナノ微粒子が生成する過程を直接的に観測する手法を開発することを目的とする。さらに、今まで明らかにされていなかった Si ナノ微粒子の生成時間及び生成場所を明らかにすることを第二の目的にする。第三に、高次の Si ナノ構造の作製を目指すため、Si ナノ微粒子の表面修飾を行うことを目的とした。

### 本論文の構成

第 2 章では Si ナノ微粒子の検出手法について述べる。検出手法は時間分解 PL 法とレーザー分解法である。Si ナノ微粒子は、数 Torr の希ガス雰囲気中において、Si ターゲットをレーザーアブレーションすることにより気相中で生成を行う。また、Si ナノ微粒子のサイズを見積もるために、気相中の Si ナノ微粒子からの PL の時間分解励起スペクトルを測定する。

第 3 章では Si ナノ微粒子の生成過程について述べる。まず、Si ターゲットのレーザーアブレーションによって放出される Si 原子の挙動について調べる。次に、雰囲気ガスの圧力及び種類、アブレーションレーザー光のエネルギー密度を変化して Si ナノ微粒子を生成し、Si ナノ微粒子が生成し始める時間の差違を明らかにする。

第 4 章では、 $\text{H}_2$  ガスや  $\text{O}_2$  ガスを希ガスで希釈した雰囲気ガス中で、Si ナノ微粒子を生成し、表面修飾された Si ナノ微粒子の生成を試みる。さらに、時間分解 PL 法（発光空間分布測定、分光測定）を用いて、表面修飾された Si ナノ微粒子の空間分布について調べる。その後、Si ナノ微粒子の水素化や酸化のメカニズムについて考察する。

最後に第 5 章で結論を述べる。

## 参考文献

- [1] 大泊 巖：応用物理 **71** (2002) 951.
- [2] J.T. Dickinson, C. Fotakis, J.S. Horwitz, K. Murakami and A. Yabe (ed.): *The 6th International Conference on Laser Ablation*, Tsukuba, October 2001.
- [3] R. Rossetti, S. Nakahara and L.E. Brus: *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 1086.
- [4] L.E. Brus: *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4403.
- [5] S. Furukawa and T. Miyasato: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 5726.
- [6] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki and T. Nakagiri: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2379.
- [7] L.T. Canham: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046.
- [8] G. Belomoin, J. Therrien, A. Smith, S. Rao, R. Twesten, S. Chaieb, M. H. Nayfeh, L. Wagner and L. Mitas: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 841.
- [9] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi and H. Mimura: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2827.
- [10] D.J. Lockwood: *Solid State Commum.* **92** (1994) 101.
- [11] T. Ifuku, M. Otohe, A. Itoh and S. Oda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 4031.
- [12] S. Takeoka, M. Fujii and S. Hayashi: *Phys. Rev. B* **62** (2000) 16820.
- [13] E. Werwa, A.A. Seraphin, L.A. Chiu, Chuxin Zhou and K.D. Kolenbrander: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1821.
- [14] T. Makimura, Y. kunii and K. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 4780.
- [15] 塩谷 繁雄, 豊沢 豊, 国府田 隆夫, 終元 宏編, “光物性ハンドブック”, 朝倉書店 (1984) p376.
- [16] 物理学辞典編集委員会編, “物理学辞典 一縮刷版一”, 倍風館 (1992).
- [17] M.S. Hybertsen: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1514.
- [18] K.P. Huber and G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, volume IV. Constants of Diatomic Molecule*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [19] R.D. Verma and P.A. Warsop: *Can. J. Phys.* **41** (1963) 152.
- [20] S. Li, R.J. Van Zee and W. Welthner Jr.: *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 7079.
- [21] C.C. Arnold, T.N. Kitsopoulos and D.M. Neumark: *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 766.
- [22] T.N. Kitsopoulos, C.J. Chick, Y. Zhao and D.M. Neumark: *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 1441.
- [23] D.A. Dixon, D. Feller, K.A. Peterson and J.L. Gole: *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 2326.
- [24] J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: *Appl. Surf. Sci.* **127–129** (1998) 373.

- [25] C.B. Winstead, S.J. Paukstis and J.L. Gole: *Chem. Phys. Lett.* **237** (1995) 81.
- [26] C.B. Winstead, K.X. He, D. Grantier, T. Hammond and J.L. Gole: *Chem. Phys. Lett.* **181** (1991) 222.
- [27] Z. Liu and P.B. Davies: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 596.
- [28] Abhilasha, R.K. Dwivedi, and R.K. Thareja: *J. Appl. Phys.* **75** (1995) 8234.
- [29] S.S. Harilal, R.C. Issac, C.V. Bindhu, V.P.N. Nampoore and C.P.G. Vallabhan: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997) 1703
- [30] K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, and S. Ushioda: *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2536.
- [31] D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, G. Duscher, and S.J. Pennycook: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 438.
- [32] K. Kimura and S. Iwasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 609.
- [33] T. Orii, S. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari and T. Arai: *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 4483.
- [34] K. Obata, K. Sugioka, T. Akane, K. Midorikawa, N. Aoki and K. Toyoda: *Opt. Lett.* **27** (2002) 330.
- [35] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley: *Nature* **318** (1985) 162.
- [36] S. Iijima: *Nature* **354** (1991) 56.
- [37] A.M. Morales and C.M. Lieber: *SCIENCE* **279** (1997) 208.
- [38] E. Fogarassy, D.B. Geohegan and M. Stuke (ed.): *Proc. 3rd COLA (International Conference on Laser Ablation)*, Elsevier (1996).
- [39] T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada and K. Mutoh: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1772.
- [40] D.H. Lowndes, C. M. Rouleau, T. Thundat, G. Duscher, E. A. Kenik and S.J. Pennycook, *Appl. Surf. Sci.* **127–129** (1998) 355.
- [41] D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, G. Duscher and S.J. Pennycook: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2987.
- [42] T.N. Kitsopoulos, C.J. Chick, A. Weaver and D.M. Neumark: *J. Chem. Phys.* **95** (1990) 1441.
- [43] T. Fukuzawa, K. Obata, H. Kawasaki, M. Shiratani and Y. Watanabe: *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 3202.
- [44] M. Kuwata, B. Luk'Yanchuk and T. Yabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 4262.
- [45] R.F. Wood, J.N. Leboeuf, K.R. Chen, D.B. Geohegan and A.A. Puretzky: *Appl. Surf. Sci.* **127–129** (1998) 151.
- [46] T. Makimura and K. Murakami: *Appl. Surf. Sci.* **96–98** (1996) 242.
- [47] T. Ohyanagi, A. Miyashita, K. Murakami and O. Yoda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 2586.
- [48] 村上 浩一, 牧村 哲也: *応用物理* **67** (1998) 817.
- [49] J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L563.
- [50] J. Muramoto, T. Inmaru, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: *Appl. Phys. A* **69** (1999) s239.
- [51] T. Okada, J. Muramoto, Y. Nakata and M. Maeda: *The 4th NIMC international Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials*, Tsukuba, 2001, Extended Abstracts p74.
- [52] T. Makimura, T. Mizuta, T. Ueda and K. Murakami: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **536** (1999) 51.

- [53] J. Muramoto, T. Inmaru, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2334.
- [54] Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada, and M. Maeda: *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 1640.
- [55] L. Boufendi, J. Hermann, A. Bouchoule, B. Dubreuil, E. Stoffels, W.W. Stoffels and M.L. Giorgi: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 148.
- [56] L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet, G. Viera and M. Dudemaine: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 4301.
- [57] D. Takeuchi, T. Mizuta, T. Makimura, S. Yoshida, M. Fujita, K. Hata, H. Shigekawa and K. Murakami: *Appl. Surf. Sci.* **197–198** (2002) 674.
- [58] 高柳 邦夫, 田島 道夫, 松井 純爾監修, “半導体計測評価事典”, サイエンスフォーラム (1994) p93.
- [59] K. Murakami, S. Suzuki, T. Makimura and M. Tamura: *Appl. Phys. A* **69** (1999) s13.
- [60] T. Makino, Y. Yamada, N. Suzuki, T. Yoshida and S. Onari: *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5075.
- [61] S.P. Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budai, D.M. Hembree Jr. and J.C. Barbour: *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 396.
- [62] T. Fischer, V. Petrova-Koch, K. Shcheglov, M.S. Brandt and F. Koch: *Thin Solid Films* **276** (1996) 100.
- [63] S. Schuppler, S.L. Friedoman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.H. Xie, F.M. Ross, Y.J. Chabal, T.D. Harris, L.E. Brus, W.L. Brown, E.E. Chaban, P.F. Szajowski, S.B. Christman and P.H. Citrin: *Phys. Rev. B* **52** (1995) 4910.
- [64] 川口吉洋, 三谷真丈, 水田泰治, 牧村哲也, 村上浩一: 第63回応用物理学学会学術講演会, 講演予稿集 No.3, p1257 (2002年9月).
- [65] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, S. Giorgio, M. Sentis and W. Marine: *Appl. Phys. A* **69** (1999) s217.