

## 第2章 手法開発と検出手法

2.1 はじめに

2.2 Si ナノ微粒子の検出手法の原理

2.3 実験

2.4 時間分解フォトルミネッセンス法

2.4.1 はじめに

2.4.2 Si ナノ微粒子の PL

2.4.3 分光測定

2.4.4 PL の起源

2.4.5 Si ナノ微粒子からの

Si<sub>2</sub>分子の解離

2.5 レーザー分解法

2.5.1 はじめに

2.5.2 Si ナノ微粒子の分解による発光

2.5.3 分光測定

2.5.4 Si ナノ微粒子の検出

2.6 まとめ

## 2.1 はじめに

Si ターゲットをレーザーアブレーションすると発光粒子が放出され、希ガス中では Si ナノ微粒子が生成する。Si ナノ微粒子の生成過程を明らかにするために、本研究ではまず、Si ナノ微粒子の時間空間分解検出手法を開発した。Si ナノ微粒子の検出手法として、時間分解 PL 法 [1]、レーザー分解法 [2]、さらに時間分解 PL 法を用いて励起スペクトルを測定し、成長過程における Si ナノ微粒子のサイズを見積もった。

## 2.2 Si ナノ微粒子の検出手法の原理

時間分解法と画像計測を組み合わせることで、Si ナノ微粒子がどの時間に、どの場所で生成するかを調べる二種類の手法を用いた。図 2.1 に発光粒子の空間分布を測定するために本研究で用いた (a) 装置の概略図、(b) パルスの時間的順序を示す。

第一に、アブレーションによって放出された Si 原子・イオン及び Si ナノ微粒子の空間分布を調べるために、ゲートインテンシファイアー付き CCD カメラ (Princeton Instruments, inc, ITE/CCD-576-G/RB-E)(C) を用いた。放出された Si 原子およびイオンのある時間における空間分布は、図 2.1(b) に示すように、アブレーションレーザー光 ( $L_1$ ) と CCD カメラのゲートが開くまでの時間 ( $\tau_c$ ) を変化することで観測できる。CCD カメラとパソコンは接続していて、アブレーションによって放出された発光粒子 (アブレーションプラズマ) の空間分布は図 2.2 に示すように得られる。図 2.2 は Ar ガス中で Si ターゲット ( $T$ ) をアブレーションしたときの代表的な空間分布である。CCD カメラのゲート時間 ( $\tau_g$ ) は  $0.3 \mu\text{s}$  である。

第二に、Si ナノ微粒子の空間分布を観測するために、第二レーザー光 ( $L_2$ ) を照射して得られる発光の空間分布を観測した。第二レーザー光はアブレーションレーザー光に遅延信号発生器 (DG) を用い、時間遅延 ( $\tau$ ) をつけて Si ターゲットに平行に照射した。第二レーザーには波長が 355 nm、パルス幅 7 ns の Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics, GCR-250) と波長が 400~700 nm、パルス幅 が約 10 ns の波長可変レーザーである光パラメトリック発振器 (Spectra-Physics, MOPO-710) (OPO) を用いた。

Si ナノ微粒子は連続的な準位を有しており、バンドギャップはサイズによって異なる [3]。そのため、ギャップ中に局在準位のない理想的な Si ナノ微粒子を検出するには、第二レーザー光の波長はバンドギャップ以上のフォトンエネルギーの波長が必

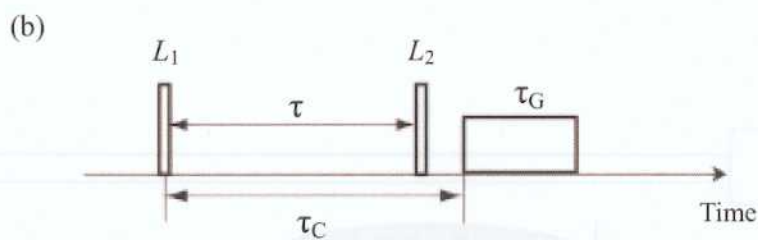
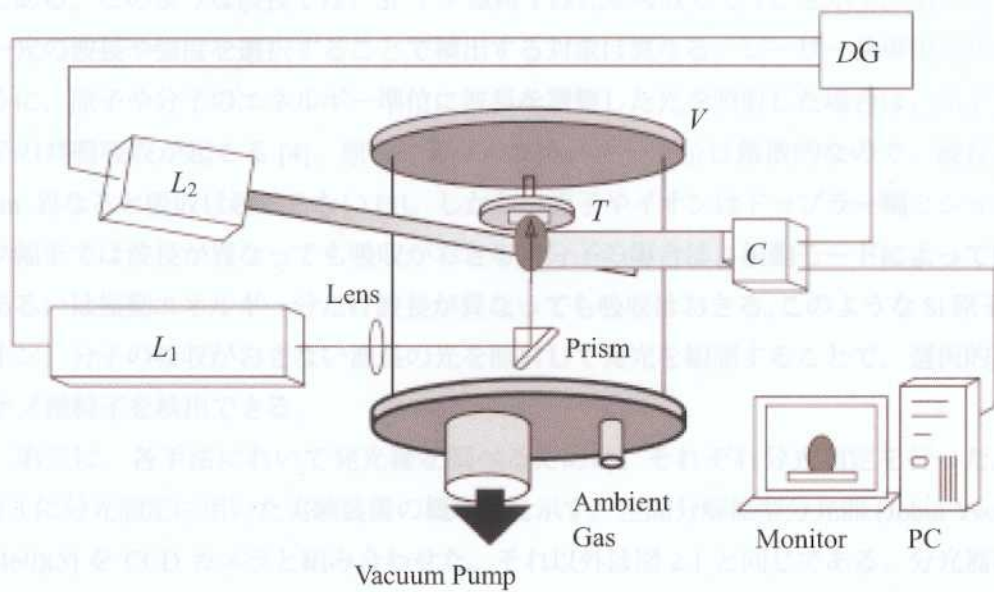


図 2.1 (a) 装置の概略図、(b) パルスの時間的順序。

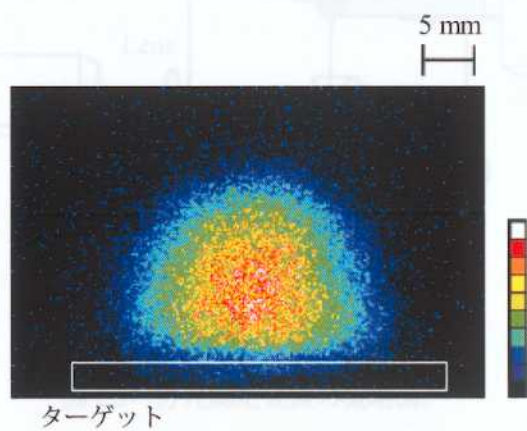


図 2.2 アブレーションによって放出された Si 原子・イオンの空間分布。  
5 Torr の Ar ガス中で、時間遅延は 200  $\mu$ s である。

要である。このような波長では、Si ナノ微粒子は光を吸収して PL を示す。第二レーザー光の波長や強度を選択することで検出する対象は異なる。レーザー誘導蛍光法のように、原子や分子のエネルギー準位に波長を調整した光を照射した場合は、原子や分子の共鳴吸収が起こる [4]。原子や分子のエネルギー準位は離散的なので、波長が 1 nm 異なると吸収は起こらない [5]。しかし、原子やイオンはドップラー幅とシュタルク幅までは波長が異なっても吸収がおきる。分子の場合は、振動モードによって回転あるいは振動エネルギー分だけ波長が異なっても吸収はおきる。このような Si 原子、イオン、分子の吸収がおきない波長の光を照射して発光を観測することで、選択的に Si ナノ微粒子を検出できる。

第三に、各手法において発光種を調べるために、それぞれ分光測定を行った。図 2.3 に分光測定に用いた実験装置の概略図を示す。空間分解能型分光器 (Jobin Yvon, HR460)(S) を CCD カメラと組み合わせた。それ以外は図 2.1 と同じである。分光器は空間分解能があるため、分光器のスリットに対して縦方向の距離の情報は失われない。

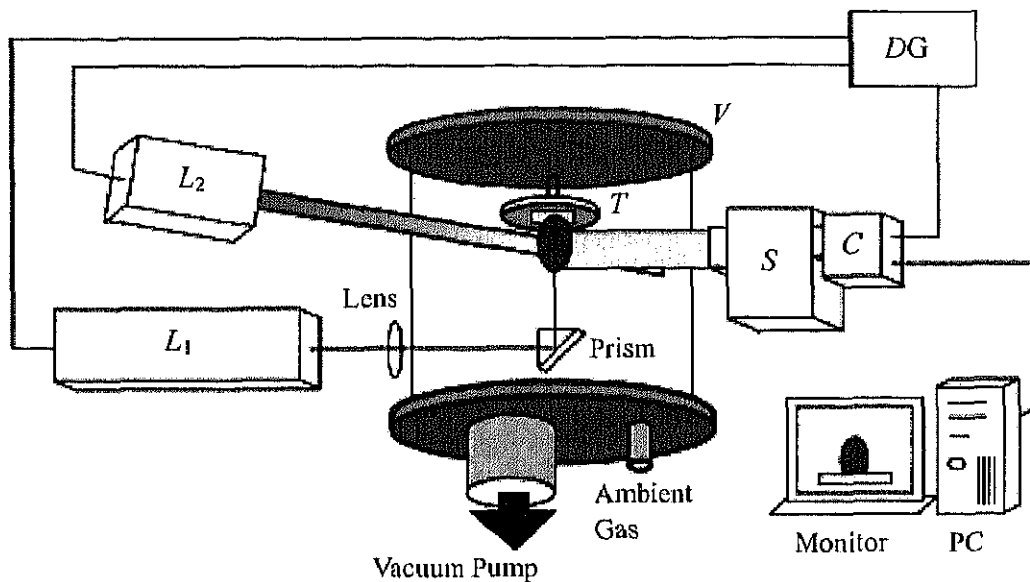


図 2.3 分光測定装置の概略図。

## 2.3 実験

本研究では、真空チャンバー内にて Si ターゲットをレーザーアブレーションした。Si ターゲットは片面研磨した Czochralski Si ウエハ（厚さ 600  $\mu\text{m}$ 、8~12  $\Omega\cdot\text{cm}$ ）を約 2×2 cm にカットしたものをを用いた。Si ターゲットは有機洗浄後、フッ酸を用いて酸化物を除去した。有機洗浄及びフッ酸処理は以下の手順で行った。

### (1) 有機洗浄

- 1) トリクロロエチレンで 2 分間超音波洗浄。  
汚れ及び切断の際に生じた Si 微粒子を除去するため。
- 2) アセトンで 2 分間超音波洗浄。  
油脂類を除去するため。
- 3) メタノールで 2 分間超音波洗浄。  
アセトン成分を除去するため。

### (2) フッ酸処理

10 倍に希釈した 5% のフッ酸水溶液に約 1 分間浸して、表面の酸化膜を除去。その後、純水にてリンスした。

洗浄後、チャンバー (V) 内に Si ターゲットを固定し、ロータリーポンプとターボポンプを用いて約  $2\times 10^{-7}$  Torr まで真空排気した。次にガス導入口から Ar ガス(99.999%)あるいは Ne ガス(99.99%)を 2~10 Torr の範囲でチャンバー内に導入した。ガスの圧力はバロトロン (MKS, 627A, 628A) で測定した。チャンバー内のガス流の影響を軽減するために、チャンバーは封じきりにした。アブレーションレーザー光は焦点距離が 40 cm のレンズで集光して Si ターゲットに照射した。アブレーションレーザー光のエネルギー密度は約 3~10 J/cm<sup>2</sup> である。アブレーションレーザーには、波長が 532 nm、パルス幅 7 ns の Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics, INDI-HG) を用いた。Si ターゲットは同じ場所をアブレーションしないために回転させた。これはターゲット表面が荒れてくると、アブレーションで問題となっているドロップレットが放出しやすくなるからである。

## 2.4 時間分解フォトルミネッセンス法

### 2.4.1 はじめに

アブレーション後に時間遅延を付けた第二レーザー光をチャンバー内に照射して Si ナノ微粒子からの PL を観測した。まず、アブレーション後の発光粒子の空間分布について調べた。次に発光種を同定するために分光測定を行い、Si ナノ微粒子の PL スペクトルを得た。また、PL の起源を知るために、励起スペクトルを測定した。最後に Si ナノ微粒子の PL スペクトルから得られた振動構造について述べる。

### 2.4.2 Si ナノ微粒子の PL

第二レーザー光のエネルギー密度は Si のアブレーションしきい値より十分に低い約  $0.2 \text{ J/cm}^2$  にした。第二レーザーには波長が  $355 \text{ nm}$ 、パルス幅  $7 \text{ ns}$  の Nd : YAG レーザーを用いた。Si ナノ微粒子は  $5 \text{ Torr}$  の Ar ガス中で生成し、アブレーションレーザー光のエネルギー密度は約  $5 \text{ J/cm}^2$  にした。CCD のゲート幅  $\tau_g$  は  $0.3 \mu\text{s}$  である。

Si ナノ微粒子を検出するために、時間遅延  $\tau$  を変化させて発光の空間分布を測定した。図 2.4 に  $\tau$  が (a)  $0.2 \text{ ms}$ 、(b)  $0.4 \text{ ms}$ 、(c)  $0.8 \text{ ms}$ 、(d)  $1.2 \text{ ms}$ 、(e)  $1.6 \text{ ms}$ 、(f)  $2.0 \text{ ms}$  の発光の空間分布を示す。白色の点線で囲まれる領域が第二レーザー光を照射した領域である。 $\tau = 0.2 \text{ ms}$  にてアブレーションプラズマが観測できる。 $\tau = 0.4 \text{ ms}$  ではアブレーションプラズマが減衰している。 $\tau = 0.8 \text{ ms}$  までにアブレーションプラズマは観測できないくらいに減衰した。アブレーションプラズマが減衰した後の  $\tau = 1.2 \text{ ms}$  において、ターゲット近傍で新しい発光を観測した。この発光は  $\tau = 1.6 \text{ ms}$  や  $\tau = 2.0 \text{ ms}$  に示すように、広い領域に存在し、 $\tau = 1.6 \text{ ms}$  ではアブレーションプラズマが存在していた領域を占有した。これから、第二レーザー光を照射した時に得られた新しい発光は、アブレーション後  $1.2 \text{ ms}$  から観測されることがわかった。

この新しい発光はアブレーションプラズマが減衰した後から観測される。また、アブレーションレーザー光のみ照射した場合や第二レーザー光のみを照射した場合は得られない。これから、新しい発光はアブレーションによって放出される Si 原子やイオンではなく、Si ナノ微粒子からの PL と予想される。アブレーション後に適当な時間遅延をつけて第二レーザー光を照射したとき、第二レーザー光を照射した領域で

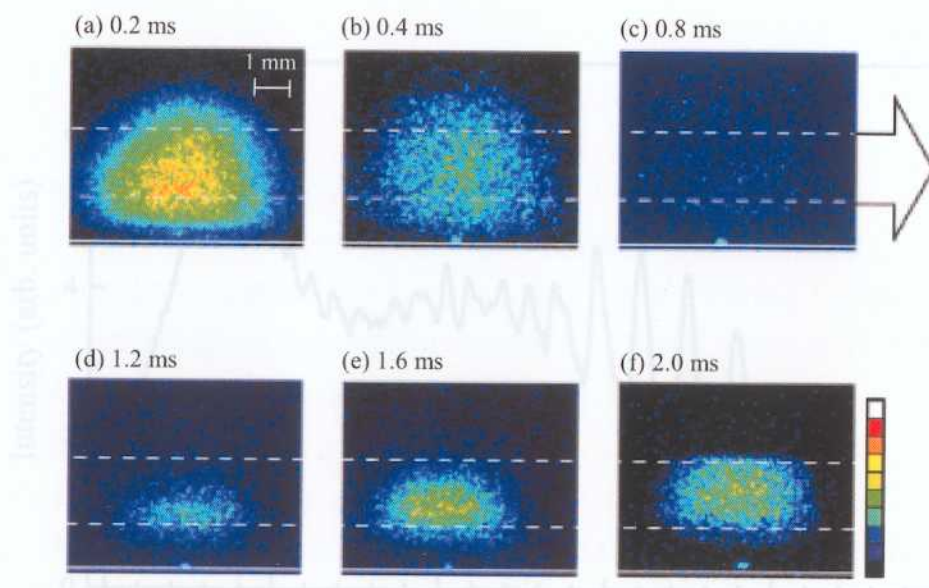


図 2.4 時間分解 PL 法による各時間遅延での Si ナノ微粒子の空間分布。白線はターゲット位置であり、白点線で囲まれた領域は第二レーザー光の照射領域である。

新しい発光が得られることがわかった。

### 2.4.3 分光測定

発光の起源を調べるために分光測定を行った。 $\tau = 90 \text{ ms}$ における発光スペクトルを図 2.5 に示す。このスペクトルには幾つかの特徴がある。1) スペクトルがブロードである。Si ナノ微結晶の発光はブロードである [6, 7] ため、この発光はわずかに酸化した Si ナノ微粒子からの PL と考えられる。2) 650~800 nm の領域において振動構造が観測された。この振動構造は  $\text{Si}_2$  分子の解離発光 [8] と考えられる。詳細は 2.4.5 節にて述べる。また、470 nm 付近のピークは熱酸化したポーラス Si の発光スペクトル [9] によく似ていることから、酸化物の発光と考えられるが、その構造については不明である。

わずかに酸化した Si ナノ微粒子からの PL と考える理由は、純粋な Si ナノ微粒子はギャップ中に、非輻射再結合中心となる表面状態やダングリングボンドの局在準位が存在するために発光しないからである。酸化の原因は Si ターゲットと考えられる。一つは、チャンバーのリークや雰囲気ガス中の残留酸素がアブレーションの際にターゲットと反応するためである。もう一つは、1 ショットのアブレーションでターゲットに  $\text{SiO}_x$  微粒子が堆積する [10] ので、この微粒子が次にアブレーションする際にアブ

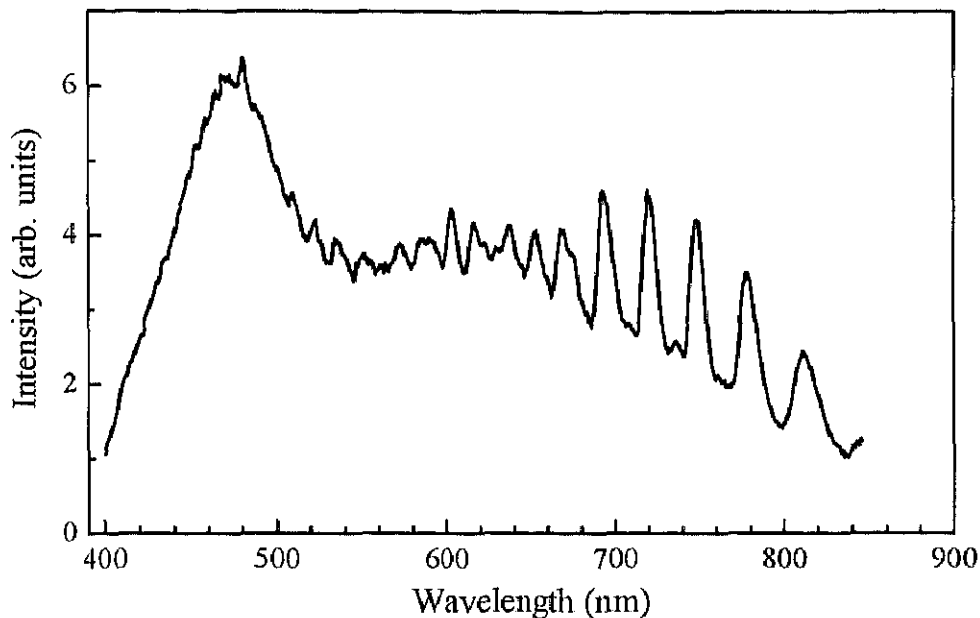


図 2.5 Si ナノ微粒子の PL スペクトル。CCD ゲート幅  $\tau_g$  は  $100 \mu\text{s}$  で測定した。

レーションされるためである。しかしながら、完全に酸化した Si ナノ微粒子は  $\text{SiO}_2$  になるため、バンドギャップが約  $8 \text{ eV}$  以上と大きくなり第二レーザー光によって内部の電子状態は励起できなくなる。Si ナノ微粒子の酸化については第 4 章で述べる。

第二レーザー光の波長  $355 \text{ nm}$  に対して、得られた発光スペクトルの発光波長は異なっている。これから、得られた発光は波長変化がないレイリー散乱光ではない。検出している Si ナノ微粒子のサイズについては次節にて述べるが、目安として堆積後の STM 測定より  $5\sim 8 \text{ nm}$  であった [10]。  $355 \text{ nm}$  (約  $3.5 \text{ eV}$ ) では、大きさが  $1 \text{ nm}$  の Si ナノ微粒子は励起することができる [11]。そのため、 $1 \text{ nm}$  以上のサイズで、わずかに酸化した Si ナノ微粒子は励起されて PL を示したと考えられる。図 2.6 に Si ナノ微粒子からの PL の概略を示す。

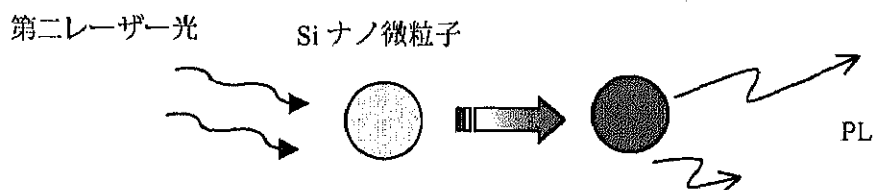


図 2.6 Si ナノ微粒子からの PL の概略。



#### 2.4.4 PLの起源

一般に、Si ナノ微結晶は間接遷移型の光吸収スペクトルを有し、サイズが小さくなるとバンドギャップが広がる [3]。前節までで観測してきた発光の起源として、発光スペクトルのピーク位置とスペクトル幅から Si ナノ微粒子であるとしてきた。この節では、PL の起源を調べるために励起スペクトルを測定した。励起スペクトル測定によって得られる情報には、バンドギャップ、結晶性、発光に関与するフォノンのエネルギー及び温度がある。

Si ナノ微粒子は 5 Torr の Ar ガス中で生成した。アブレーションレーザー光のエネルギー密度は約  $3 \text{ J/cm}^2$  にした。第二レーザー光は 450–560 nm の範囲で波長を変化させて、集光距離が 30 cm のレンズにて集光して照射した。エネルギー密度は波長によって異なるが約  $0.15\text{--}0.25 \text{ J/cm}^2$  の範囲であり、バルク Si のアブレーションしきい値より十分低い。CCD のゲート幅  $\tau_G$  は  $0.3 \mu\text{s}$  で測定した。

図 2.7 に第二レーザー光の光子エネルギーに対して 1 フォトンあたりの PL 強度をプロットした。(a) 1.3 ms ( $\blacktriangle$ )、(b) 1.5 ms ( $\square$ )、(c) 2.0 ms ( $\bullet$ ) は時間遅延  $\tau$  である。すべての  $\tau$  において、光子エネルギーの増加に対し PL 強度はべき乗で増加している。

図 2.8 に PL 強度の  $1/2$  乗を第二レーザー光の光子エネルギーに対してプロットした。時間遅延  $\tau$  は図 2.7 と同様に (a) 1.3 ms、(b) 1.5 ms、(c) 2.0 ms である。すべての  $\tau$  において一本の直線を引くことができ、PL 強度が  $1/2$  乗に比例していることがわかる。これから、間接遷移型の吸収スペクトルを反映した励起スペクトルが得られていることがわかった。さらに、励起スペクトルに裾が観測されないことから、PL の起源は Si ナノ微結晶であると考えられる。また、Si ナノ微粒子のサイズ分布が大きくなると仮定して、励起スペクトルから Si ナノ微粒子のバンドギャップを見積もると約 2 eV である。このバンドギャップは約 3 nm の平均サイズの Si ナノ微粒子に対応する。サイズは図 1.3 から読みとった。

以上より、気相中の Si ナノ微粒子のバンドギャップを初めて測定することができた。気相中での PL スペクトルには 600–700 nm (約 2 eV) 付近にピークがあり、励起スペクトルから求めたバンドギャップ 2 eV と良い対応を示している。これから、測定された Si ナノ微粒子の平均サイズは約 3 nm である。さらに詳細な測定を行うことで、成長中の Si ナノ微粒子のバンドギャップを含む詳細な情報を得ることができることが明らかとなった。

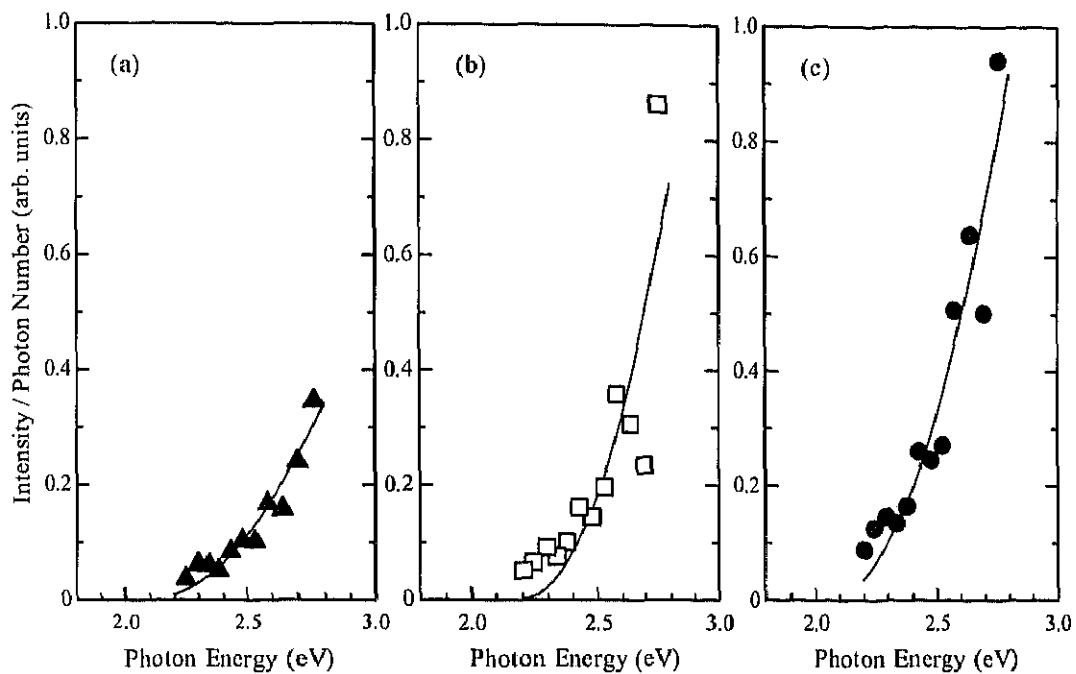


図 2.7 第二レーザー光の光子エネルギーに対する PL 強度。

(a) 1.3 ms (▲)、(b) 1.5 ms (□)、(c) 2.0 ms (●) である。

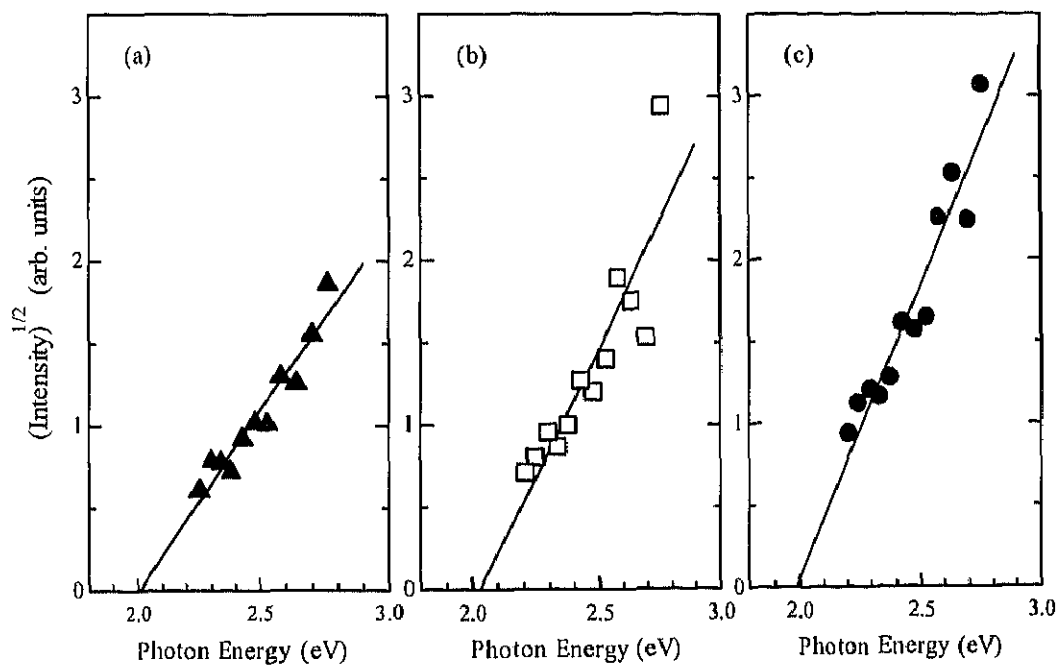


図 2.8 Si ナノ微粒子の励起スペクトル。時間遅延は (a) 1.3 ms、(b) 1.5 ms、

(c) 2.0 ms である。

## 2.4.5 Si ナノ微粒子からの Si<sub>2</sub> 分子の解離

Si ナノ微粒子の PL スペクトルにおいて、650 nm から 800 nm の範囲に見られる振動構造の起源を調べるために詳細な分光測定を行った。図 2.9 に波長分解能を 2 nm として測定したスペクトル (a) と 0.2 nm として測定したスペクトル (b) を示す。図 2.9(b) を拡大したスペクトルを図 2.10 に示す。各振動構造は 3つのピークが存在していることがわかった。スペクトルからは次のことが言える。1) 各振動構造にはバンドヘッドが観測でき、小さい分子からの発光である。2) 各振動構造のエネルギー間隔は約 65 meV であった。チャンバー内に存在すると考えられる生成分子の振動エネルギー間隔  $\Delta E$  を表 2.1 に示す。

それぞれの分子の振動エネルギー間隔  $\Delta E$  は、分光定数 [12] と式(1.5) から計算した。これから、Si<sub>2</sub> 分子の基底状態 ( $X^3\Sigma_g^-$ ) 或いは励起状態 ( $D^3\Pi_u$ ) の振動エネルギー間隔 62 meV や 67 meV にほぼ等しいことがわかった。従って、PL スペクトルに現

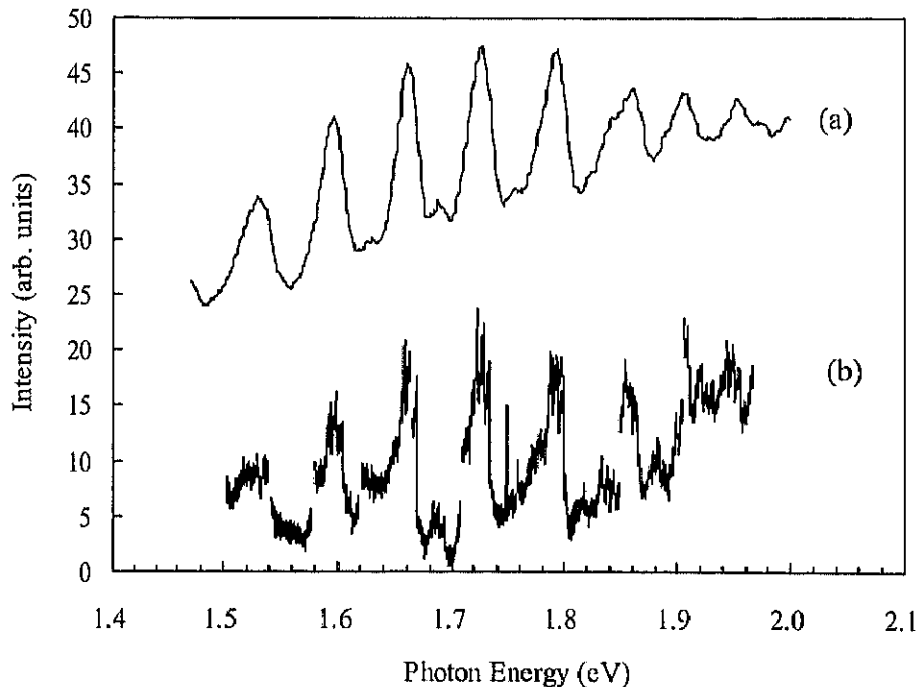


図 2.9 Si ナノ微粒子の PL スペクトル。波長分解能が (a) 2 nm として測定したスペクトル、(b) 0.2 nm として測定したスペクトルである。CCD のゲート幅  $\tau_g$  は 100  $\mu$ s で測定した。

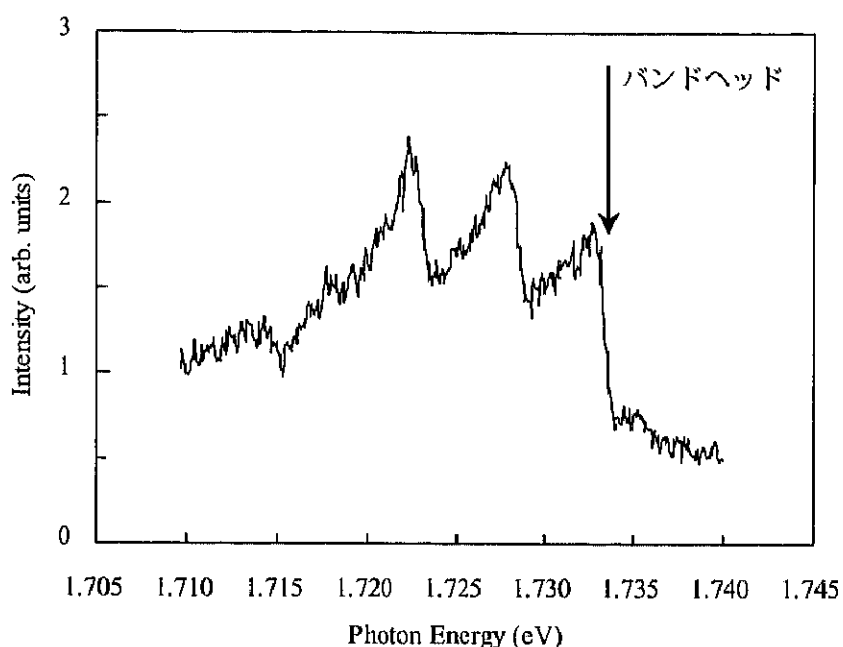


図 2.10 振動構造の詳細なスペクトル。

表 2.1 様々な分子の振動エネルギー間隔。

基底状態 X	$^3\Sigma_g^-$	$^1\Sigma^+$	$^3\Sigma_g^-$	$^2\Pi^+$	$D^3\Pi_u$	$H^3\Sigma_u^-$	$a^3\Sigma^+$	$b^3\Pi$
	Si <sub>2</sub>	SiO	O <sub>2</sub>	SiH	Si <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub>	SiO	SiO
$\Delta E$ (meV)	62.85	152.45	192.95	244.35	67.33	33.64	96.93	123.82
$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	510.98	1241.54	1580.19	2041.80	547.94	275.3	790	1013.8

れる振動構造は Si<sub>2</sub> 分子の解離発光であると考えられる。しかし、Si<sub>2</sub> 分子の報告されている遷移のエネルギー領域とは一致しない [12]。その他の分子として、SiO [12] や Si<sub>3</sub> [13] があるが、どれも報告例とは一致しなかった。また、図 2.10 で観測できる 3 つのピークの間隔は約 5 meV である。Si<sub>2</sub> 分子の回転エネルギーの間隔は式(1.5) より 0.06 meV であるため、回転準位ではない。これから、3 つのピークは発光の始状態または終状態が 3 重項であるためと考えられる。発光のエネルギー領域と振動エネルギー間隔から Si<sub>2</sub> 分子の発光の振動エネルギーモデルを図 2.11 に示す。発光の終状態は振動エネルギーの間隔から  $X^3\Sigma_g^-$  或いは  $D^3\Pi_u$  となる。さらに振動構造の発光領域から発光の始状態は  $1^3\Delta_u$  と考えられる [14]。  $1^3\Delta_u \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  と  $1^3\Delta_u \rightarrow D^3\Pi_u$  の遷移では grade と ungrade の組み合わせが遷移しやすく、 $\Pi$  と  $\Delta$  の方が遷移しやすい。この結果だけではどちらの遷移なのか特定することはできない。今後、正確なエネルギー間

隔の測定が必要である。

Si<sub>2</sub>分子の解離はSiナノ微粒子からだと考えられる。グラファイトをターゲットにした場合には、アブレーション直後にC<sub>2</sub>分子が観測されるが、Siではターゲットからは直接Si<sub>2</sub>分子は放出されないからである[15]。また、Si原子が放出される前段階で、表面にステップがあるときには、アブレーションしきい値以下のエネルギーでもSi<sub>2</sub>分子が放出する[16, 17]。Si<sub>2</sub>分子は照射パルス数が増えると放出されなくなる。Siナノ微粒子の表面は粗いと考えられるのでSi<sub>2</sub>分子が解離するかもしれない。他にもSiナノ微粒子のPLスペクトルの振動構造が報告されていて、振動はフォノンに關与した遷移であると述べられている[18]。図2.9に示した振動構造には、バンドヘッドという分子特有の構造が観測されるため、フォノンに關与した発光ではなくSi<sub>2</sub>分子に關与した発光であると言える。Si<sub>2</sub>分子の解離のメカニズムについては未解明である。

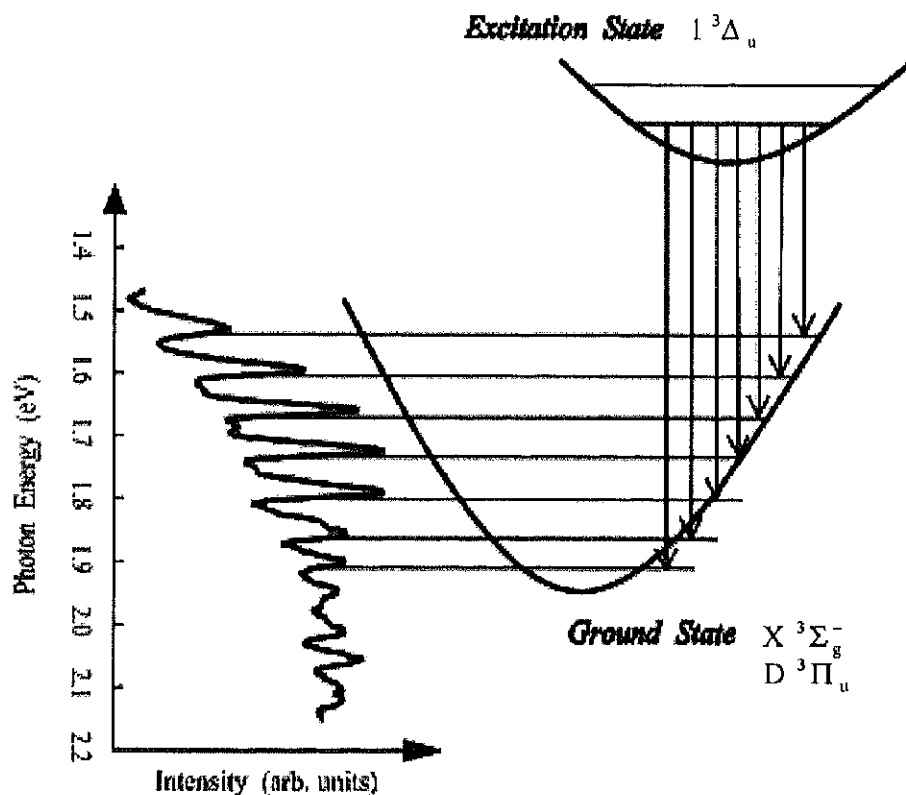


図 2.11 Si<sub>2</sub>分子の発光の振動エネルギーモデル。

## 2.5 レーザー分解法

### 2.5.1 はじめに

アブレーション後に時間遅延を付けた第二レーザー光をチャンバー内に強照射して Si ナノ微粒子を分解し、その結果得られる発光を検出した。レーザー分解法は Si ナノ微粒子を原子やイオンに分解する方法である [2]。Si ナノ微粒子を分解するためには、第二レーザー光を高エネルギー密度にして照射する必要がある。本節では 2.4 節と同様に、アブレーション後の発光粒子の空間分布を調べ、それから分光測定を行い、発光種を同定した。

### 2.5.2 Si ナノ微粒子の分解による発光

第二レーザー光には波長を 550 nm にした OPO と波長が 355 nm の Nd : YAG レーザー光を用いた。第二レーザー光は焦点距離が 30 cm のレンズで集光して、ターゲットから約 4 mm の位置に照射した。エネルギー密度は約  $2 \text{ J/cm}^2$  である。Si ナノ微粒子は Ar ガス中と Ne ガス中で生成した。アブレーションレーザー光のエネルギー密度は約  $5 \text{ J/cm}^2$  である。CCD のゲート幅  $\tau_g$  は  $0.1 \mu\text{s}$  で測定した。

2 Torr の Ar ガス中において、Si ナノ微粒子を検出するために、アブレーション後に時間遅延  $\tau$  で第二レーザー光を照射した場合の発光の空間分布を図 2.12 に示す。 $\tau$  は (a) 0.2 ms、(b) 0.3 ms、(c) 0.4 ms、(d) 0.6 ms、(e) 1.0 ms、(f) 2.0 ms である。白線はターゲット位置で、白色の矢印は第二レーザー光を示している。 $\tau = 0.2 \text{ ms}$  ではアブレーションプラズマが観測できた。その後、アブレーションプラズマが減衰してくる  $\tau = 0.4 \text{ ms}$  において、第二レーザー光を照射した領域において強度が増加しているのがわかる。この発光は  $\tau = 1 \text{ ms}$  というアブレーションプラズマが減衰した後においても明確に観測できた。また発光領域はどの  $\tau$  においてもほぼ一定である。これから、第二レーザー光を照射することで得られる発光は、アブレーション後 0.4 ms から観測できることがわかった。

新しく得られた発光は、第二レーザー光による Ar ガスの励起やチャンバー内の散乱光を観測しているのではない。何故なら、第二レーザー光のみ照射した場合では、

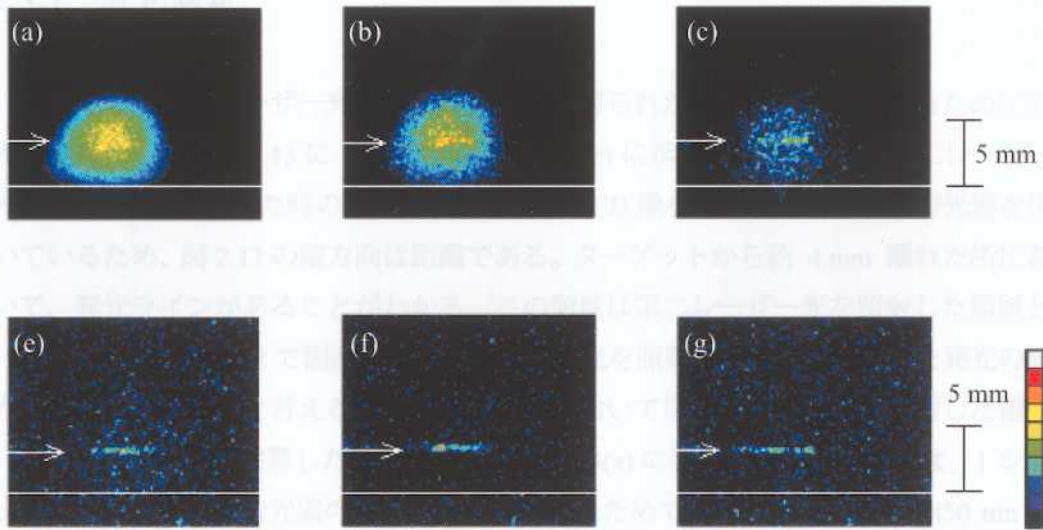


図 2.12 時間遅延  $\tau$  で第二レーザー光を照射した場合の発光粒子の空間分布。  
 $\tau$  は(a) 0.2 ms、(b) 0.3 ms、(c) 0.4 ms、(d) 0.6 ms、(e) 1.0 ms、(f) 2.0 ms  
 である。白線はターゲット位置であり、白矢印は第二レーザー光である。

この発光は観測されないからである。また、図 2.12 に示したように  $\tau = 0.4$  ms 以降から、第二レーザー光を照射したことによる発光が観測されるので、レーザーアブレーションによる初期生成物である Si の中性原子やイオンを観測しているわけではない。以上のことから、新たに得られた発光はアブレーションレーザー光を照射した後に、適当な  $\tau$  で第二レーザー光を照射することで第二レーザー光を照射した領域に観測できることがわかった。

### 2.5.3 分光測定

前述した第二レーザー光を照射した領域で得られた新たな発光を調べるために分光測定を行った。図 2.13 に  $\tau = 0.4$  ms (図 2.12(c) に示した CCD 像) で第二レーザー光 (550 nm) を照射した時の発光スペクトルの CCD 像を示す。空間分解型分光器を用いているため、図 2.13 の縦方向は距離である。ターゲットから約 4 mm 離れた所において、発光ラインがあることがわかる。この領域は第二レーザー光を照射した領域と一致するので、図 2.12 で観測した第二レーザー光を照射することで得られた発光の発光スペクトルであると言える。この CCD 像において第二レーザー光を照射した領域 (図中 2~6 mm) を加算したスペクトルを図 2.14(a) に示す。線幅が広いのは、1 ショット測定するために分光器のスリットを広くしたためである。700 nm から 850 nm の範囲において数本の強い発光ラインが得られた。Si ナノ微粒子の発光スペクトルはブロードであり、中性原子やイオンは線スペクトルである。分子の場合は、電子系のエネルギー準位、振動準位、回転準位の和であり、それぞれの準位間の遷移が重なってバンド状のスペクトルになる。得られた発光スペクトルは連続的でなく離散的なことから、発光種は中性原子やイオンであることがわかった。

図 2.14 に (a)  $\tau = 0.4$  ms で第二レーザー光 (550 nm) を照射した時の発光スペクトルと (b)  $\tau = 0.1$  ms におけるアブレーションプラズマの発光スペクトルを示す。(a) と (b) の発光スペクトルと比較すると、700 nm から 850 nm の範囲での強い発光ラインは一致している。それぞれの発光ラインは文献値 [19] と比較することで、その発光種を

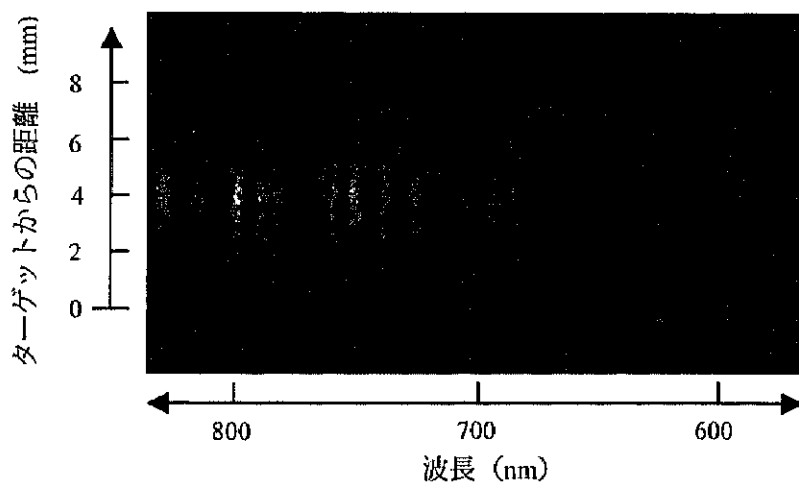


図 2.13 第二レーザー光 (550 nm) を照射したときの発光スペクトルの CCD 像。  
CCD のゲート幅  $\tau_G$  は  $0.5 \mu\text{s}$  で測定した。



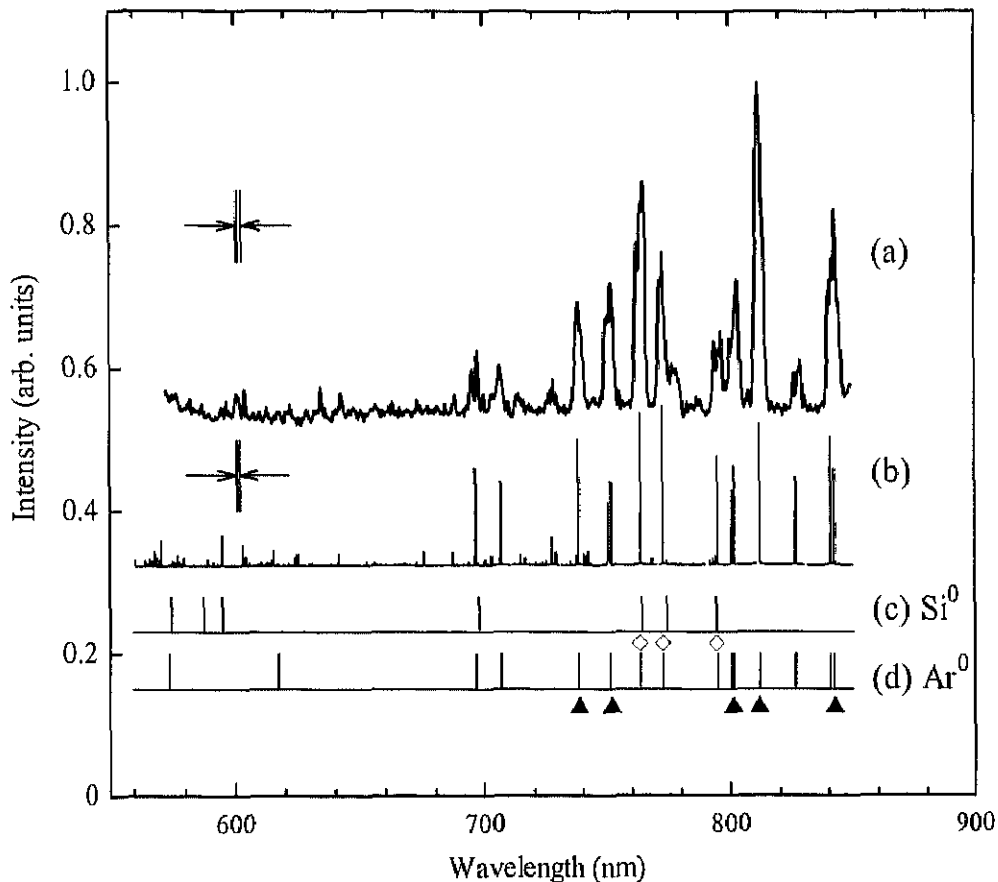


図 2.14 (a) 0.4 ms で第二レーザー光を照射した領域の発光スペクトル ( $\tau_G = 0.5 \mu\text{s}$ )、(b) 0.1 ms におけるアブレーションプラズマの発光スペクトル ( $\tau_G = 10 \mu\text{s}$ ) である。下に示しているマーカーは(c) Si の中性原子( $\text{Si}^0$ ) と(d) Ar の中性原子( $\text{Ar}^0$ ) の発光ラインである。

同定した。図 2.14(c) と 2.14(d) に Si の中性原子と Ar の中性原子の発光ラインを示す。Ar の中性原子のラインと一致するラインには▲印をつけ、Ar の中性原子と Si の中性原子の発光ラインが重なっているラインには◇印をつけた。

同定できなかった Ar の中性原子と Si の中性原子を区別するために、He ガス中のアブレーションプラズマを分光した。その結果を図 2.15 に示す。(a) 2 Torr の He ガス、(b) 2 Torr の Ar ガスである。(a) He ガスでは 587 nm で He の中性原子の強い発光ラインが観測できた。700 nm から 850 nm の範囲においては強い発光ラインは観測できなかった。(b) Ar ガスと比較すると、 $\text{Si}^0$  として示しているラインが一致し、Si の中性原子を特定することができた。He ガスにおいても He の中性原子の発光が観測され、 $\tau = 0.1 \text{ ms}$  では雰囲気ガス中の中性原子が発光していることがわかった。

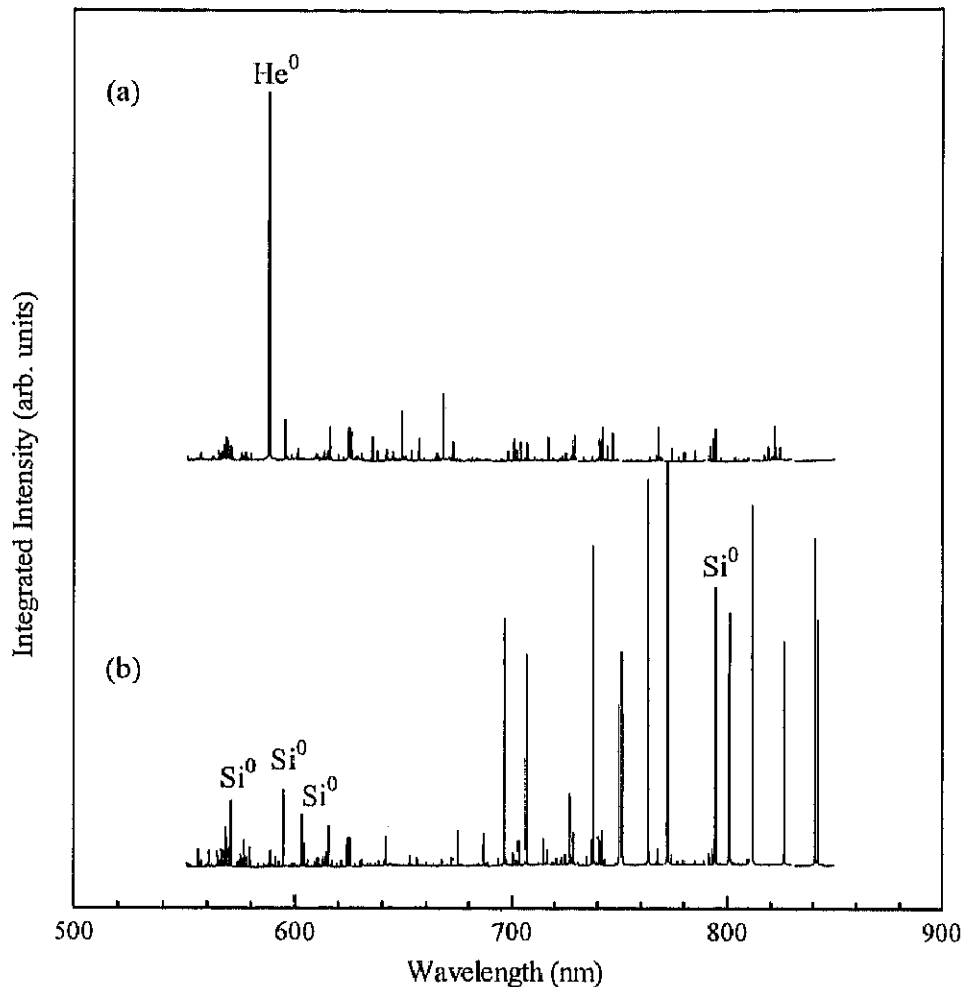


図 2.15 アブレーションプラズマの発光スペクトル。雰囲気気ガスは(a) He ガス、(b) Ar ガスである。CCD のゲート幅  $\tau_g$  は  $10 \mu\text{s}$  で測定した。

Si ナノ微粒子はサイズが小さくなるとバンドギャップが広がる [3]。これから、第二レーザー光の波長を短波長にすることで、より小さいサイズの Si ナノ微粒子を検出することができると考えられる。そこで、第二レーザー光に Nd : YAG レーザーの第三高調波 ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ 、 $2.5 \text{ J/cm}^2$ ) を用いた。この波長では約  $1 \text{ nm}$  以上の Si ナノ微粒子を励起できる。

第二レーザー光 ( $355 \text{ nm}$ ) のエネルギー密度が  $2.5 \text{ J/cm}^2$  の場合で、 $\tau = 1 \text{ ms}$  における発光スペクトルを図 2.16(a) に示す。スペクトルは離散的であり、原子からの発光であることがわかる。図 2.16(b) と 2.16(c) に示した Si と Ne の中性原子の発光ライン [19] と比較して、Ne の中性原子の発光ラインは▲印で示し、Si と Ne の中性原子の発光ラ

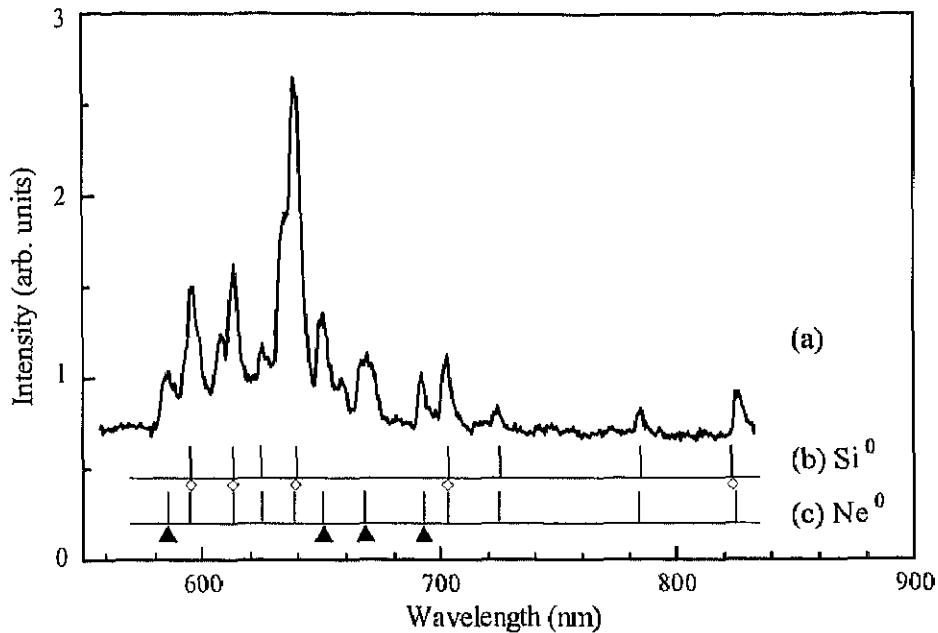


図 2.16 (a) レーザー分解法による発光スペクトル、(b) Si の中性原子( $\text{Si}^0$ ) と(c) Ne の中性原子( $\text{Ne}^0$ )の発光ラインである。5 Torr の Ne ガス中で、CCD のゲート幅  $\tau_G$  は  $1 \mu\text{s}$  で測定した。

インが重なっているラインは◇印で示した。このような中性原子からの発光は、図 2.14 で示した Ar ガス中と同じであり、第二レーザー光の波長が 355 nm の場合において、Si ナノ微粒子を分解できることがわかった。

以上の分光測定から、第二レーザー光を照射することで得られた発光は Si 及び Ar の中性原子からの発光であることがわかった。また、発光スペクトルがアブレーションプラズマの発光スペクトルとほぼ同じなので、第二レーザー光照射により Si ナノ微粒子がアブレーションされていると考えられる。つまり Si ナノ微粒子を分解したことによる発光を観測している。

## 2.5.4 Si ナノ微粒子の検出

アブレーションプラズマが消滅してから第二レーザー光を Si ナノ微粒子に照射することで、Si の中性原子だけではなく Ar の中性原子からの発光が観測された。このメカニズムについては次のように考えられる。第二レーザー光のみの場合では、雰囲気ガスである Ar の中性原子は励起されないので発光は観測されない。これから、第二レーザー光照射によって分解された Si ナノ微粒子からの放出粒子が Ar 原子を励起し発光させたと言える。実際、固体ターゲットをレーザーアブレーションした場合に、雰囲気ガスが励起されて発光することは前節で述べた。Si ナノ微粒子はほぼ連続的な準位を持つため、バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光は吸収する。第二レーザー光の波長は 550 nm (約 2.25 eV) であり、約 2 nm 以上の Si ナノ微粒子なら励起することができる [3]。5 Torr の Ar ガス中において、レーザーアブレーション後 1.3~2.0 ms での Si ナノ微粒子のサイズについては、2.4.4 節で述べたように 3 nm であり、基板に堆積した後では 5~8 nm であった [10]。Si ナノ微粒子に第二レーザー光を照射することで、Si ナノ微粒子は第二レーザー光のエネルギーを吸収して原子、イオン、電子を放出する。放出粒子の中で、電子が Ar 原子の電子と衝突して Ar 原子を励起したり、イオン化したりすると考えられる。この Si ナノ微粒子の分解の概略図を図 2.17 に示す。Si の中性原子の発光より Ar の中性原子の発光が強いのは、Si ナノ微粒子を分解して放出される Si 原子より周りには Ar 原子の数が多いため、あるいは発光の強度（遷移確率）が異なるためであると考えられる。

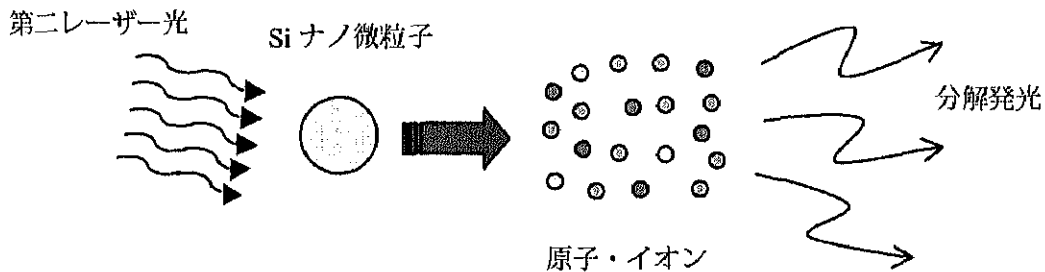


図 2.17 Si ナノ微粒子の分解の概略。

第二レーザー光照射によって得られる発光の他の起源としてドロップレット [20, 21] の可能性がある。ドロップレットとはレーザーアブレーションに伴いターゲットから放出される数  $\mu\text{m}$  サイズの液滴粒子のことである。ドロップレットの飛行速度は 2~11 mm/ms である。図 2.12 では、 $\tau = 1.0 \text{ ms}$  においてターゲットから約 4 mm のところに発光が観測されている。ドロップレットの速度と一致する。ドロップレットの分解により発光が得られる場合は、不均一な分布が観測される。何故なら、ドロップレットは数が限られており、飛散方向がランダムであるからである。しかし、時間分解 CCD 像で得られた発光はアブレーションプラズマの中心部分の同じ場所に観測されるものであり、 $\tau = 90 \text{ ms}$  の時間においても観測できる。これからドロップレットの分解による発光は無視できる。

さらに、Muramoto らによる再解離レーザー誘導蛍光測定から、Si ナノ微粒子を分解した後に Si 原子が存在することが明らかになっている [22]。この報告は、第二レーザー光照射により Si ナノ微粒子を原子に分解できるという本研究結果を実験的に支持している。

以上より、第二レーザー光を照射し Si ナノ微粒子を分解して得られる発光を観測することで、Si ナノ微粒子を検出できる（レーザー分解法）ことが明らかになった。レーザー分解法を用いることで、Si ナノ微粒子を分解して検出する手法を開発した。この手法は微粒子が存在すれば分解して検出できるため、PL を示さない Si ナノ微粒子も検出することができる。それゆえ、Si ナノ微粒子の生成を調べるのに適した手法である。

## 2.6 まとめ

レーザーアブレーションを用いて Si ナノ微粒子を気相中で生成し、気相中にある Si ナノ微粒子を検出する二種類の手法を開発した。一つは時間分解フォトルミネッセンス法であり、もう一つはレーザー分解法である。二つの手法の違いは第二レーザー光のエネルギー密度であり、それぞれ約  $0.2 \text{ J/cm}^2$  と約  $2 \text{ J/cm}^2$  とした。それぞれの手法について以下にまとめる。

### 時間分解フォトルミネッセンス法

時間分解 PL 法は、Si ナノ微粒子を励起し、PL を観測することで Si ナノ微粒子を検出する手法である。第二レーザー光の波長を 355 nm から 560 nm まで変化させた場合、どの波長でも Si ナノ微粒子を検出することができた。また、時間分解 PL 法を用いて励起スペクトルを測定した。これより気相中で成長している Si ナノ微粒子のバンドギャップを初めて観測することができた。バンドギャップから、観測している Si ナノ微粒子の平均サイズは約 3.0 nm と見積もることができた。

### レーザー分解法

レーザー分解法は、PL を示す Si ナノ微粒子も非輻射再結合中心があって PL を示さない Si ナノ微粒子も分解することができ、この分解によって得られる中性原子の発光を観測することで、Si ナノ微粒子を検出する手法である。レーザー分解法においても第二レーザー光の波長が 355 nm から 550 nm までの範囲では、波長に関係なく Si ナノ微粒子を分解して検出することができた。

上記の手法を用い、以下のことが明らかになった。

(時間分解 PL 法)

- 1) アブレーションレーザー光のエネルギー密度を約  $5 \text{ J/cm}^2$  にし、5 Torr の Ar ガス中において Si ナノ微粒子を生成したとき、アブレーション後 1.2 ms から新しい発光が観測できる。

- 2) Si ナノ微粒子のブロードな PL スペクトルを観測できた。さらに 650 nm から 800 nm の範囲に振動構造が観測される。
- 3) 詳細な分光測定から、振動構造にはさらに細かい 3 つのピークがあり、バンドヘッドがあることがわかった。PL スペクトルの振動構造のエネルギー間隔が約 65 meV であり、Si<sub>2</sub> 分子の振動エネルギーにほぼ一致する。これは、Si ナノ微粒子を第二レーザーで励起すると、Si<sub>2</sub> 分子が解離放出されるためと考えられる。

(レーザー分解法)

- 4) アブレーションレーザー光のエネルギー密度を約 5 J/cm<sup>2</sup> にし、2 Torr の Ar ガス中で Si ナノ微粒子を生成したときに、新しい発光がアブレーション後 0.4 ms から観測することができる。
- 5) 得られた発光のスペクトルはアブレーションプラズマの発光スペクトルとほぼ同じであり、Si または Ar の中性原子の発光である。

## 参考文献

- [1] T. Mizuta, D. Takeuchi, T. Makimura and K. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 5739.
- [2] T. Makimura, T. Mizuta, T. Ueda and K. Murakami: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **536** (1999) 51.
- [3] D.J. Lockwood: *Solid State Commum.* **92** (1994) 101.
- [4] J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L563.
- [5] J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: *Appl. Surf. Sci.* **127–129** (1998) 373.
- [6] K. Murakami, T. Suzuki, T. Makimura and M. Tamura: *Appl. Phys. A* **69** (1999) 13.
- [7] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine and S. Giorgio: *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3829.
- [8] T. Makimura, T. Mizuta and K. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L144.
- [9] Y. Kanemitsu, N. Shimizu, T. Komoda, P.L.F. Hemment and B.J. Sealy: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 14329.
- [10] D. Takeuchi, T. Mizuta, T. Makimura, S. Yoshida, M. Fujita, K. Hata, H. Shigekawa and K. Murakami: *Appl. Surf. Sci.* **197–198** (2002) 674.
- [11] G. Belomon, J. Therrien, A. Smith, S. Rao, R. Twesten, S. Chaieb, M. H. Nayfeh, L. Wagner and L. Mitas: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 841.
- [12] K.P. Huber and G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, volume IV. Constants of Diatomic Molecule*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [13] C. B. Winstead, K. X. He, D. Grantier, T. Hammond and J. L. Gole: *Chem. Phys. Lett.* **181** (1991) 222.
- [14] D.A. Dixon, D. Feller, K.A. Peterson and J.L. Gole: *J. Phys. Chem.* **104** (2000) 2326.
- [15] T. Ohyanagi, A. Miyashita, K. Murakami and O. Yoda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 2586.
- [16] I.K. Yu and K. Tanimura: *Solid State Commum.* **101** (1997) 429.
- [17] J. Kanasaki: *International Symposium on Manipulation of Atoms and Molecules by Electronic Excitations*, Tokyo, 2002, p30.
- [18] D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, G. Duscher and S.J. Pennycook: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 439.
- [19] A.R. Striganov and N.S. Sventitkii: "Tables of spectrum lines of neutral and ionized atoms", IFI-Plenum, New York (1968).
- [20] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schults, P. Bauer and G. Saemann-Ischenko: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 3178.
- [21] E. Fogarassy, D.B. Geohegan and M. Stuke (ed.): *Proc. 3rd COLA (International Conference on Laser Ablation)*, Elsevier (1996).
- [22] J. Muramoto, T. Inmaru, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2334.