

第3章 Si ナノ微粒子の生成過程

- 3.1 はじめに
- 3.2 アブレーションの初期過程
- 3.3 時間分解フォトルミネッセンス測定
 - 3.3.1 Si ナノ微粒子の PL
 - 3.3.2 雰囲気ガス圧依存性
 - 3.3.3 アブレーションレーザー光の
エネルギー密度依存性
 - 3.3.4 雰囲気ガス種依存性
 - 3.3.5 第二レーザー光の波長依存性
- 3.4 レーザー分解測定
- 3.5 まとめ

3.1 はじめに

高次の Si ナノ構造を作製するためには、Si ナノ構造を制御して生成させる必要がある。レーザーアブレーションによる Si ナノ微粒子の生成はパルス過程であるために、生成時に不純物をドーピングすることや生成後に表面をパルスの的に修飾することが可能になる。こうしたことを実現するためには、時間分解測定により Si ナノ微粒子の生成過程を明らかにすることが重要である。この章では、まずアブレーション後の初期過程について述べ、その後、時間分解 PL 法とレーザー分解法を用いて Si ナノ微粒子の生成過程を調べた。

3.2 アブレーションの初期過程

レーザーアブレーションにより放出される発光粒子の時間分解空間分布について述べる。実験装置は第 2 章で示したものを使用した。但し、アブレーションの初期過程について調べるため、第二レーザー光は照射していない。アブレーションレーザー光のエネルギー密度は約 3 J/cm^2 である。Ar ガスを 5 Torr 導入したチャンバー内で Si ターゲットをレーザーアブレーションした後 (a) $0.1 \mu\text{s}$ 、(b) $0.3 \mu\text{s}$ 、(c) $0.5 \mu\text{s}$ 、(d) $0.8 \mu\text{s}$ 、(e) $3.0 \mu\text{s}$ 、(f) $5.0 \mu\text{s}$ での発光の空間分布を図 3.1 に示す。アブレーションにより放出さ

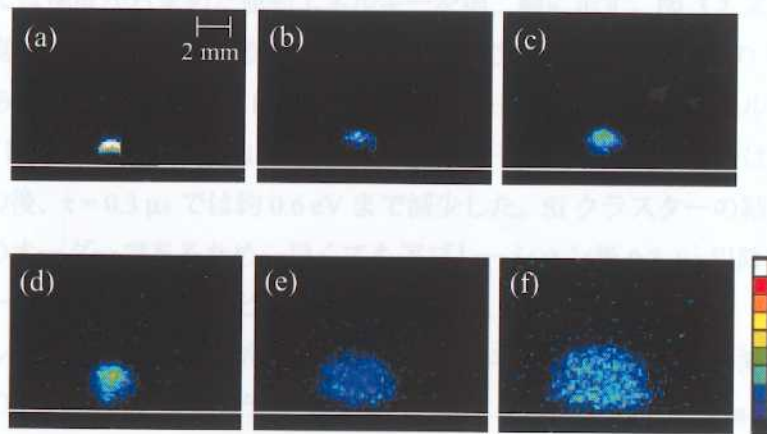


図 3.1 アブレーション初期過程の発光の空間分布。時間遅延は(a) $0.1 \mu\text{s}$ 、(b) $0.3 \mu\text{s}$ 、(c) $0.5 \mu\text{s}$ 、(d) $0.8 \mu\text{s}$ 、(e) $3.0 \mu\text{s}$ 、(f) $5.0 \mu\text{s}$ である。白線はターゲットの位置を示している。CCD ゲート幅 τ_G は $0.02 \mu\text{s}$ で測定した。

れた発光粒子は時間の経過と共に広がっていることがわかる。

図 3.1 に示した発光粒子の空間分布をターゲットからの距離に対して発光を積分した図を図 3.2 に示す。時間遅延 τ は (a) 0.1 μs 、(b) 0.2 μs 、(c) 0.3 μs 、(d) 0.4 μs 、(e) 0.5 μs 、(f) 0.6 μs 、(g) 0.7 μs 、(h) 0.8 μs 、(i) 0.9 μs 、(j) 1.0 μs 、(k) 3.0 μs 、(l) 5.0 μs 、(m) 10.0 μs である。縦軸の“0”はターゲットの位置を示している。 $\tau=0.1 \mu\text{s}$ では、アブレーションにより放出された発光粒子はターゲットから約 2 mm の所で最も強度が強いことがわかる。その後 $\tau=0.6 \mu\text{s}$ までは、発光強度のピークはターゲットから離れた方向に進んでいる。 $\tau=3 \mu\text{s}$ 以降は発光粒子の分布は広がっていた。

図 3.2(n) はアブレーションにより放出された発光粒子の進展特性を表すのに用いられるドラッグモデルでフィッティングした曲線であり、式(3.1)で表される [1]。

$$D(t) = D_{\max} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\rho}\right) \right\} \quad (3.1)$$

$D(t)$ はターゲットからの距離、 D_{\max} は発光強度が最大になる距離、 t は時間、 ρ は速度の減衰の時定数である。

曲線(n) は、アブレーションにより放出された発光粒子の進展とよく一致しているのがわかる。

式(3.1)の時間微分 $\partial D(t)/\partial t$ はアブレーションにより放出された発光粒子の速度になる。これから、各時間遅延に対する発光粒子の速度を図 3.3(a) に示す。また、図 3.3(b) には速度から求めた運動エネルギーを第二軸に示す。図 3.2 より発光粒子のピーク強度が明確に読みとれるのは $\tau=1.0 \mu\text{s}$ までであり、それ以降の τ については不確かである。そのため、 $\tau=1.0 \mu\text{s}$ までの発光粒子の速度と運動エネルギーを示している。アブレーション後 $\tau=0.1 \mu\text{s}$ における発光粒子の運動エネルギーは約 20 eV であった。その後、 $\tau=0.3 \mu\text{s}$ では約 0.6 eV まで減少した。Si クラスターの結合エネルギーは数 eV のオーダーであるため、早くてもアブレーション後 0.3 μs 以降でなければ Si クラスターが形成されないことが明らかとなった。

アブレーションによって放出された発光粒子の運動エネルギーが減少してからの時間域でのアブレーションプラズマについて調べた。 τ が (a) 0.2 ms、(b) 0.4 ms、(c) 0.6 ms での発光粒子の空間分布を図 3.4 に示す。 $\tau=0.2 \text{ ms}$ ではアブレーションプラズマが観測できる。 $\tau=0.4 \text{ ms}$ では発光が減少していることがわかる。そして、 $\tau=0.6 \text{ ms}$ になるとアブレーションプラズマは観測できなくなるくらいに減衰した。このようにアブレーションプラズマは τ の経過につれて、急速に減衰していくことがわかる。

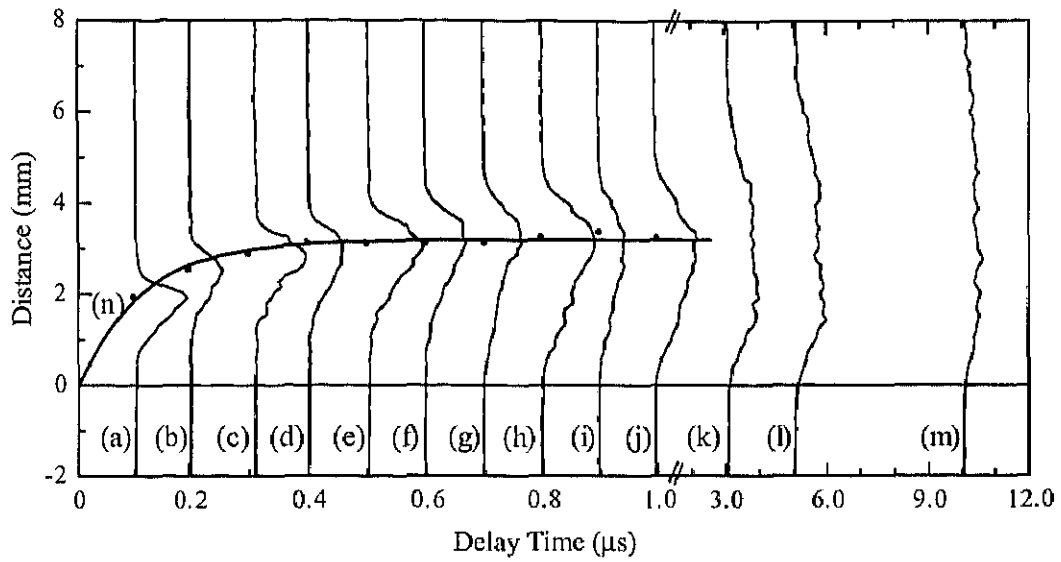


図 3.2 発光粒子のターゲットからの距離と分布。時間遅延は(a) 0.1 μs 、(b) 0.2 μs 、(c) 0.3 μs 、(d) 0.4 μs 、(e) 0.5 μs 、(f) 0.6 μs 、(g) 0.7 μs 、(h) 0.8 μs 、(i) 0.9 μs 、(j) 1.0 μs 、(k) 3.0 μs 、(l) 5.0 μs 、(m) 10.0 μs である。曲線(n)は式(3.1)であり、 D_{max} を 3.2 mm、 ρ を 0.115 とした。

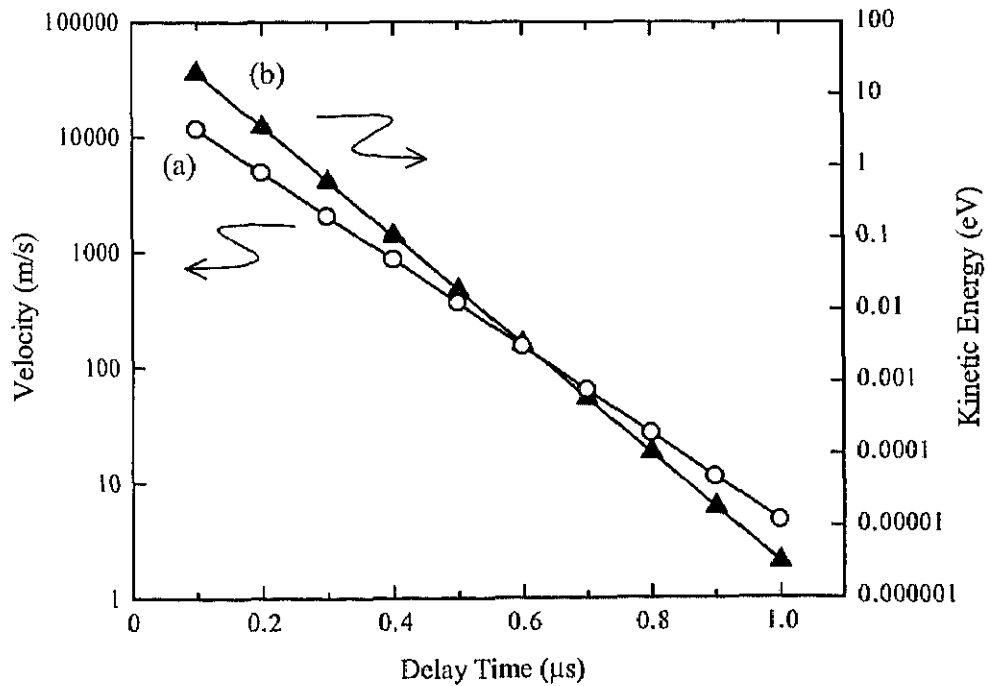


図 3.3 アブレーションによる放出粒子の(a)速度 (○印) と (b)運動エネルギー (▲印) である。



図 3.4 アブレーションプラズマの CCD 像。時間遅延は(a) 0.2 ms、(b) 0.4 ms、(c) 0.6 ms である。白線はターゲット位置である。CCD ゲート幅 τ_G は $0.1 \mu\text{s}$ で測定した。

アブレーションによって放出された発光粒子を調べるために分光測定を行った。図 3.5 にアブレーション後 (a) $0.1 \mu\text{s}$ 、(b) $100 \mu\text{s}$ の発光スペクトルを示す。(c)–(e) はそれぞれ Si の中性原子、イオン、Ar の中性原子を示している。発光ラインは文献値 [2] を参照している。 $0.1 \mu\text{s}$ 、 $100 \mu\text{s}$ 両方とも、発光スペクトルは離散的なスペクトルである。これから発光種は原子やイオンであることがわかる。 $0.1 \mu\text{s}$ では強い発光ラインは Si^+ と一致する (∇ 印)。 $100 \mu\text{s}$ になると Si^+ のラインは減少し、 Si^0 と Ar^0 が目立つようになる。 Si^0 と一致するラインを \blacktriangledown 印で図中に示す。

アブレーション後 $0.1 \mu\text{s}$ では Si イオンが多く存在する。イオンの発生は、アブレーションプラズマ中で Si 原子にアブレーションプラズマ内の電子が衝突することによって生じる。このような分光測定より、アブレーションによって放出される発光粒子は Si イオンおよび原子であることが確認できた。

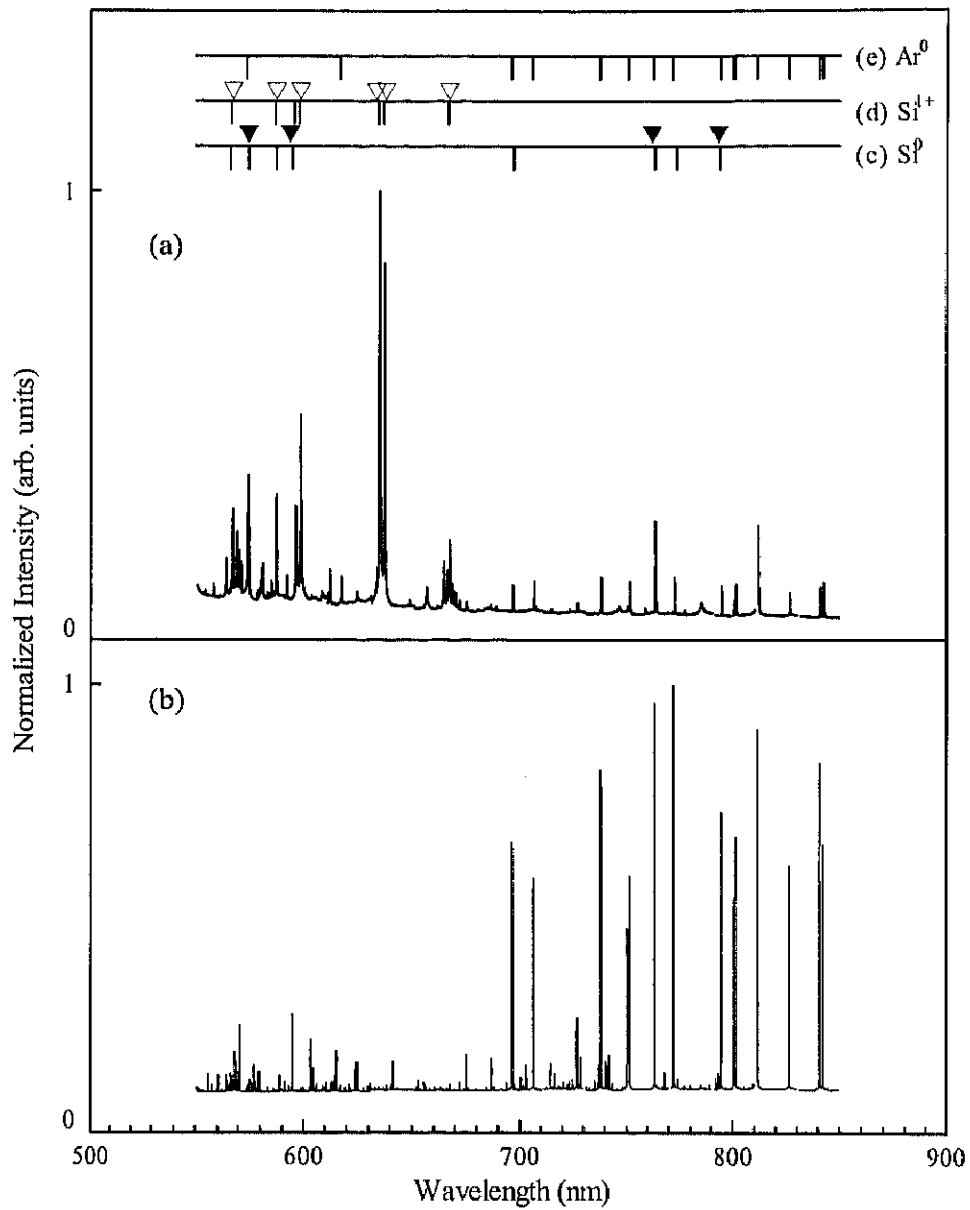


図 3.5 アブレーションプラズマの発光スペクトル。時間遅延は (a) 0.1 μs 、(b) 100 μs 、CCD ゲート幅は 10 μs である。上に示しているマーカーは (c) Si の中性原子(Si^0)、(d) Si イオン(Si^+)、(e) Ar の中性原子(Ar^0) の発光ラインである。

3.3 時間分解フォトルミネッセンス測定

3.3.1 Si ナノ微粒子の PL

第2章で述べたように、エネルギー密度を低くして第二レーザー光を Si ナノ微粒子に照射し、時間空間分解 PL を測定した。第二レーザーには波長が 355 nm の Nd:YAG レーザーを用いた。Si ナノ微粒子は 5 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 J/cm^2 にした。

図 3.6 にアブレーション後の各時間遅延 τ における発光の空間分布を示す。白色の点線で囲まれた領域が第二レーザー光を照射した領域である。図 3.6(a)–(c) に示すように、 $\tau = 1.0 \text{ ms}$ までにアブレーションプラズマが減衰していくことがわかる。その後 $\tau = 1.2 \text{ ms}$ (図 3.6(d)) において、Si ナノ微粒子の PL をターゲット近傍で観測した。Si ナノ微粒子は時間の経過と共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。その後 $\tau = 90.0 \text{ ms}$ まで第二レーザー光の照射領域で発光が観測できた。これより Si ナノ微粒子はターゲット近傍から生成し、アブレーションプラズマの領域全体に広がっていくが、 $\tau = 90.0 \text{ ms}$ でも気相中に浮遊していることがわかった。

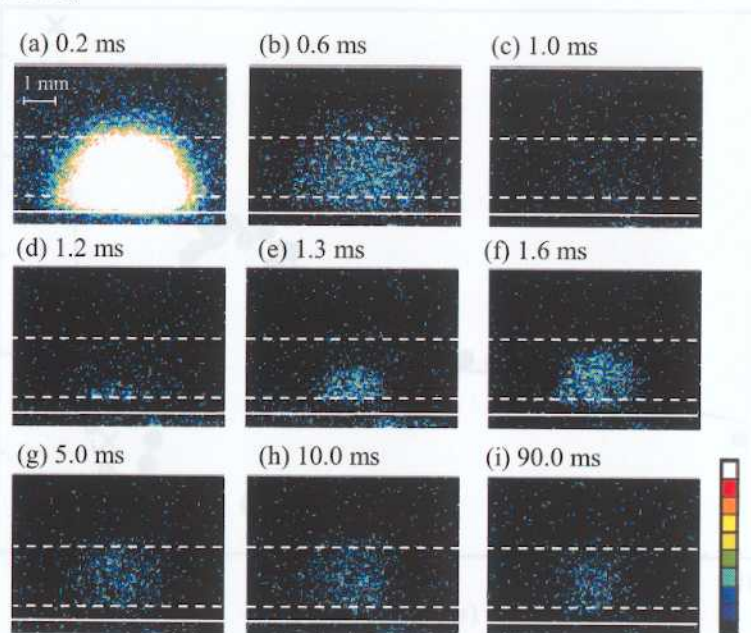


図 3.6 時間分解 PL 法による各時間遅延での空間分布。白線はターゲット位置を示している。CCD ゲート幅 τ_G は $0.3 \mu\text{s}$ で測定した。

図 3.7 は図 3.6 に示した空間分布の積分強度を τ に対してプロットした。(a) アブレーション後に第二レーザー光を照射した場合、(b) アブレーションレーザー光のみの場合である。第二レーザー光を照射した場合も照射していない場合でも、 $\tau = 1.0$ ms までの発光強度は同じであるため、アブレーションプラズマの減衰を意味している。従って、 $\tau = 1.0$ ms までは、レーザーアブレーションにより放出された Si 原子およびイオン、雰囲気ガスの中性原子からの発光である。しかし、第二レーザー光を照射した場合にはアブレーションプラズマの減衰後、 $\tau = 1.1$ ms から強度が増加し始めている。この時間以降の発光強度が Si ナノ微粒子からの PL 強度である。これから、Si ナノ微粒子はアブレーションプラズマの発光の減衰後から観測され始めることがわかった。その後、PL 強度が最大になる $\tau = 1.8$ ms まで Si ナノ微粒子の数が増えていくと考えられる。 $\tau = 2.0$ ms 以降から PL 強度は二段階で減少する。 $\tau = 6.0$ ms までは急速に減少し、それから $\tau = 90.0$ ms までゆっくりと減少する。PL 強度の減少は、Si ナノ微粒子が拡散するために、第二レーザー光の照射領域外に広がっていくためと考えられる。加えて、Si ナノ微粒子の凝集により、Si ナノ微粒子の表面が再構成され欠陥準位が形成されるためかもしれない。何故なら、レイリー散乱法によって微粒子の凝集体が観測される時間 [3] と $\tau = 6.0$ ms までの PL 強度が減衰する時間がほぼ同じだからである。し

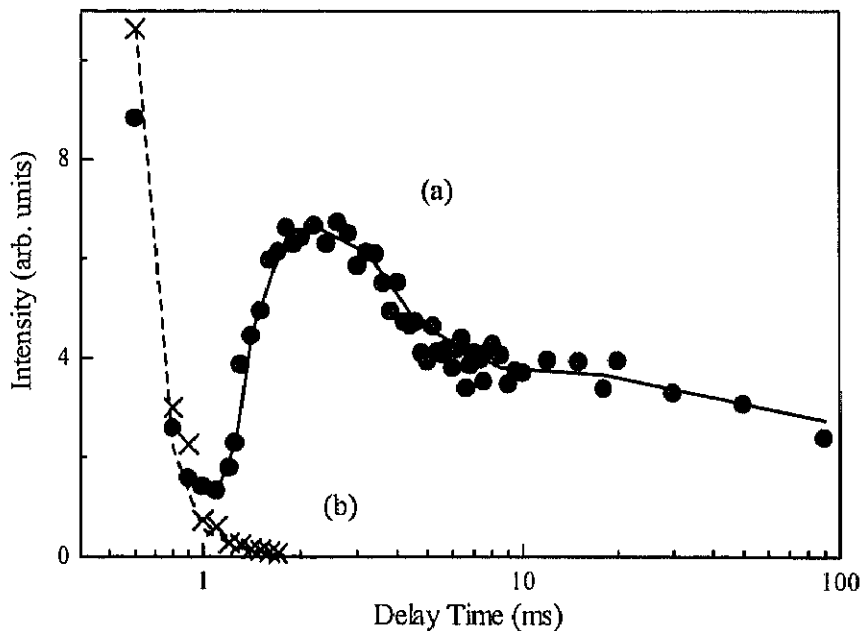


図 3.7 積分した PL 強度の時間遅延 τ 変化。(a) アブレーション後に第二レーザー光を照射した場合、(b) アブレーションレーザー光のみの場合である。

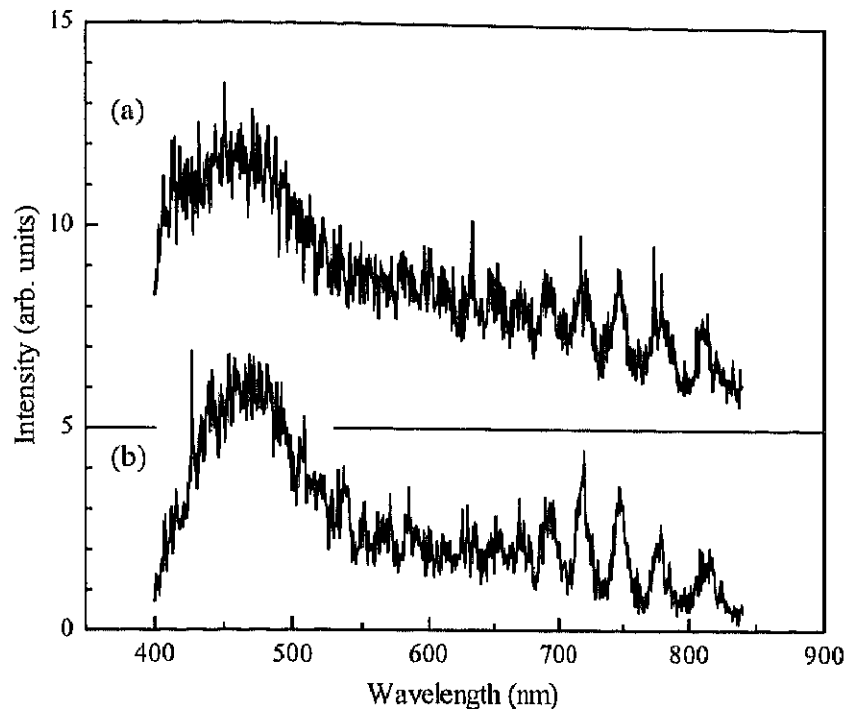


図 3.8 Si ナノ微粒子の PL スペクトル。(a) 1.8 ms、(b) 90.0 ms である。

しかし、Si ナノ微粒子が凝集しているかは不明である。図 3.8 に示すように τ が 1.8 ms と 90.0 ms の PL スペクトルは同じであった。PL 強度の減少についてはさらなる研究が必要である。

ここまで得られた Si ナノ微粒子の生成過程に関する実験結果をまとめると、図 3.9 のようになる。図 3.9(a) と (b) は図 3.7(a) と (b) と同じであり、発光強度は第二軸である。図 3.9(c) はアブレーションによる放出粒子の運動エネルギー (図 3.3(b)) である。図 3.9(d) は Si ナノ微粒子の平均サイズ (2.4.4 節) を、第二軸の右側に示している。

序論で述べたように、Si 原子のクラスタリングには、イオン及び中性原子の運動エネルギーと電子系のエネルギーの散逸が必要である。図 3.9(c) に示したように、アブレーションによって放出された Si 原子の運動エネルギーは $0.3 \mu\text{s}$ で約 0.6 eV である。その後、時間が経つにつれて運動エネルギーは Ar 原子との衝突により失われていく、その時間は $10 \mu\text{s}$ のオーダーである [4]。図 3.9(c) から $1.0 \mu\text{s}$ での運動エネルギーは約 0.003 meV であった。Si ナノ微粒子の生成においては、電子系のエネルギーと運動エネルギーは独立である。アブレーションプラズマは Si イオンおよび原子からの電気双極子遷移が支配的であり [5]、寿命は 10 ns 程度である [6]。しかし、図 3.9(b) に示す

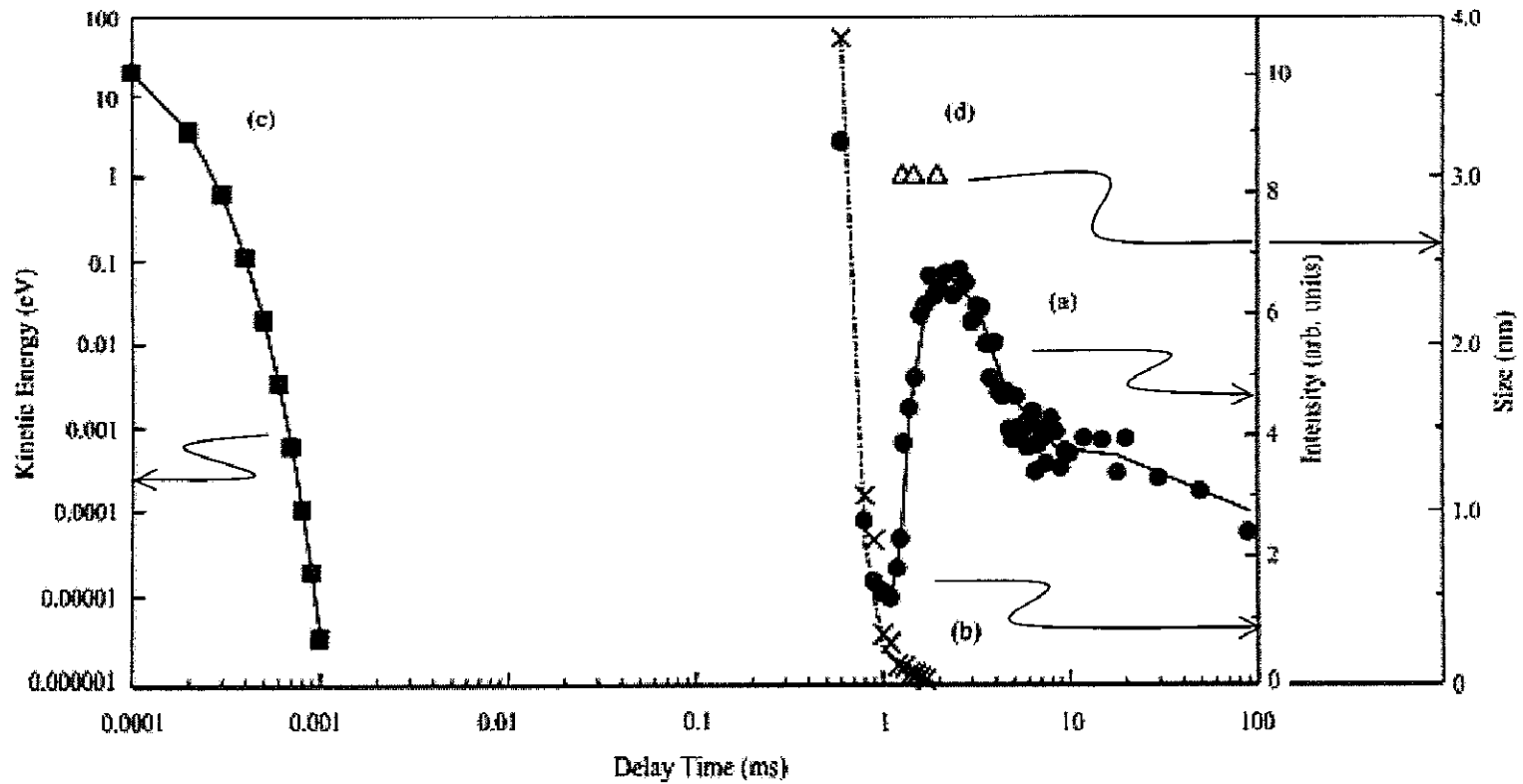


図3.9 (a) アブレーション後に第二レーザー光を照射した場合 (●印) の発光強度、(b) アブレーションレーザー光のみの場合 (×印) の発光強度であり、発光強度は第二軸に示す。(c) はアブレーションによる放出粒子の運動エネルギー (■印)。(d) はSiナノ微粒子のサイズ (△印) であり、第二軸の右側に示している。

ようにアブレーションプラズマは 1 ms 程度まで観測された。これはアブレーションプラズマにある電子が Si 原子やイオンを再励起し、励起された原子及びイオンが発光するためである。この繰り返しにより電子系のエネルギーは 1 ms 程度の時間スケールで散逸していく。

アブレーションプラズマ内の Si 原子の密度が減少する時間域において、Si₂分子が生成し Si のクラスタリングが開始する [3]。ガス圧力が 10 Torr と条件が異なるが、Si₂分子から Si クラスタに成長する時間は 120 μs である [7]。これより、図 3.9(b) に示したようにプラズマ発光がほぼ消滅する 1 ms から、120 μs 後の約 1.1 ms において Si クラスタが存在すると考えられる。Si ナノ微粒子の PL が観測され始める時間は 1.2 ms であり、良く一致している。これから、Si ナノ微粒子の PL が観測され始める時間と Si ナノ微粒子が生長する時間はほぼ一致していると言える。PL 強度が増加している 1.3~2.0 ms の時間における Si ナノ微粒子の平均サイズは、図 3.9(d) から約 3 nm である。その後、時間が経っても平均サイズに明確な差がないことから、PL 強度の増加は Si ナノ微粒子の数が増加したためと考えられる。これから、電子系のエネルギー散逸にかかる時間が Si ナノ微粒子の生成の時間に対応していることがわかった。

以上より、時間分解 PL 法を用いて Si ナノ微粒子の生成過程を調べることが出来ることがわかった。Si ナノ微粒子の成長はアブレーションプラズマが減衰した後に始まる。5 Torr の Ar ガス中では、アブレーション後 1.1 ms から 1.8 ms の間で Si ナノ微粒子が成長することが明らかになった。

3.3.2 雰囲気ガス圧依存性

雰囲気ガスはアブレーションによって放出される Si 原子およびイオンを閉じ込める役割がある。ガスの圧力はその閉じ込める領域を制御できる。そこで、雰囲気ガスの圧力が 2~10 Torr の範囲で Si ナノ微粒子を生成した。アブレーションレーザー光のエネルギー密度は約 5 J/cm^2 にした。

Ar ガスの圧力を 2 Torr、5 Torr、10 Torr と変化させた時の発光の空間分布をそれぞれ図 3.10-3.12 に示す。各図とも、白線はターゲットの位置、白色の点線で囲まれた領域は第二レーザー光が通過している領域を表している、右下の時間は時間遅延 τ で

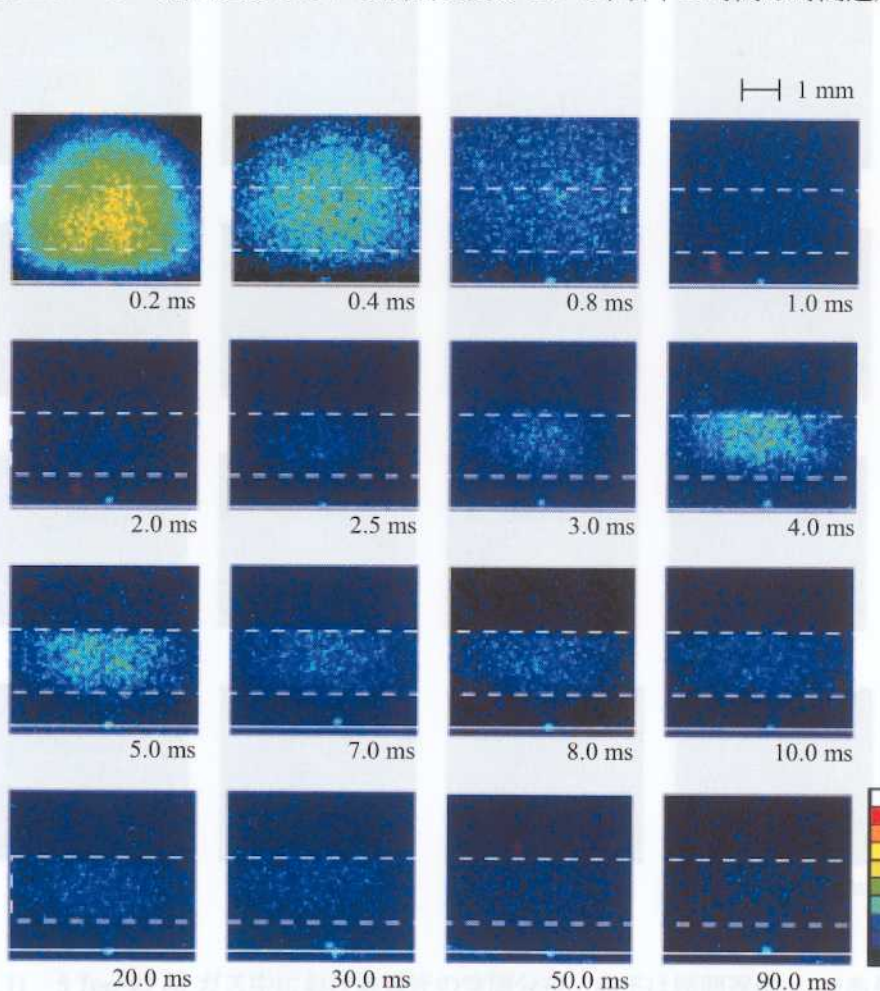


図 3.10 2 Torr の Ar ガス中における発光の空間分布。時間遅延 τ は右下に示し、白線はターゲット位置、白色の点線で囲まれた領域は第二レーザー光の照射領域を示している。CCD ゲート幅 τ_G は $0.3 \mu\text{s}$ で測定した。

ある。2 Torr の場合では、 $\tau = 0.2$ ms で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は減衰していき、 $\tau = 1.0$ ms ではほとんど観測できなくなった。PL が観測され始めるのは $\tau = 2.5$ ms であり、 $\tau = 90.0$ ms まで観測できた。また、PL はアブレーションプラズマが存在していた領域の中心部分で観測できた。

5 Torr のときも $\tau = 0.2$ ms においてはアブレーションプラズマが観測できる。PL は 1.0 ms から観測できた。PL はターゲット近傍から観測でき、時間と共にターゲットから遠ざかる方向に広がっていく。しかし、 $\tau = 90.0$ ms まで PL は観測できた。

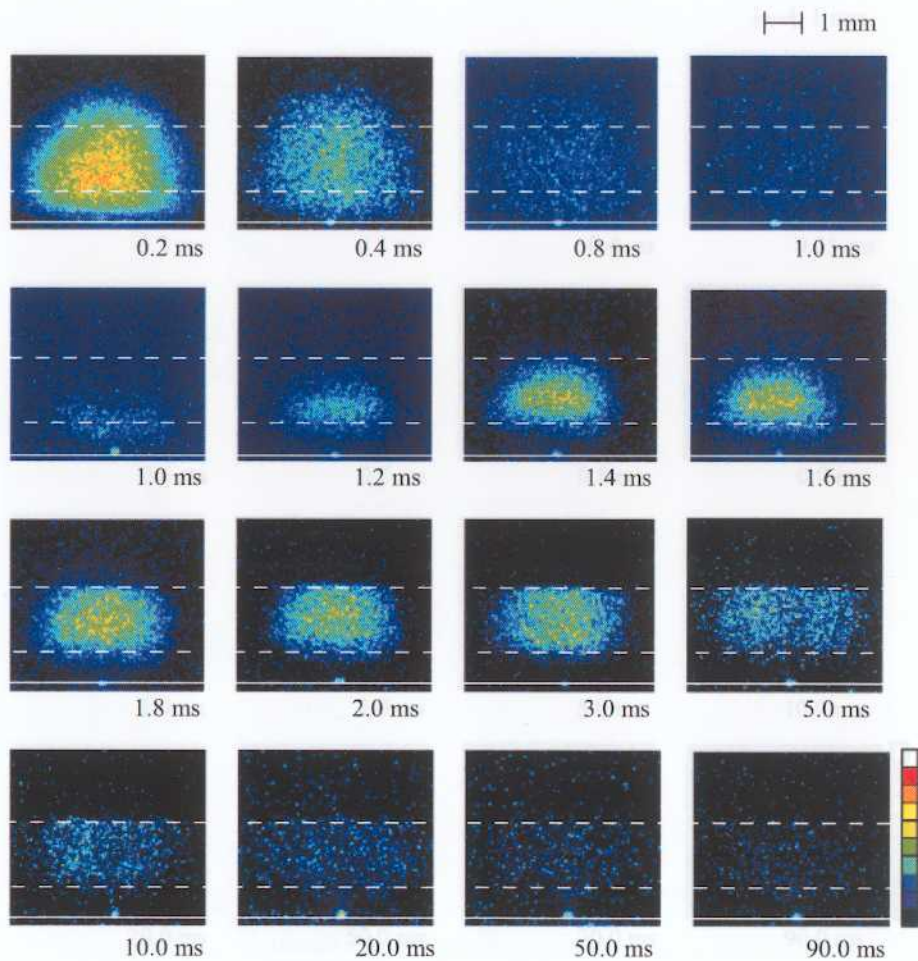


図 3.11 5 Torr の Ar ガス中における発光の空間分布。右下は時間遅延 τ であり、白線はターゲット位置、白色の点線で囲まれた領域は第二レーザー光の照射領域を示している。CCD ゲート幅 τ_G は $0.3 \mu\text{s}$ で測定した。

10 Torr の場合も $\tau = 0.2$ ms でアブレーションプラズマが観測できる。そして、5 Torr と同様にターゲット近傍から PL を観測した。10 Torr のときは 2 Torr や 5 Torr の空間分布と異なっている。

$\tau = 0.2$ ms で観測されるアブレーションプラズマの発光領域は、圧力が高くなるにつれて狭くなっているのがわかる。これは、アブレーションによって放出された Si 原子やイオンが存在する領域が狭くなっていることを表している。また、5 Torr と 10 Torr で PL が観測され始めるのはターゲット近傍からであった。これは他の報告とも一致している [4]。

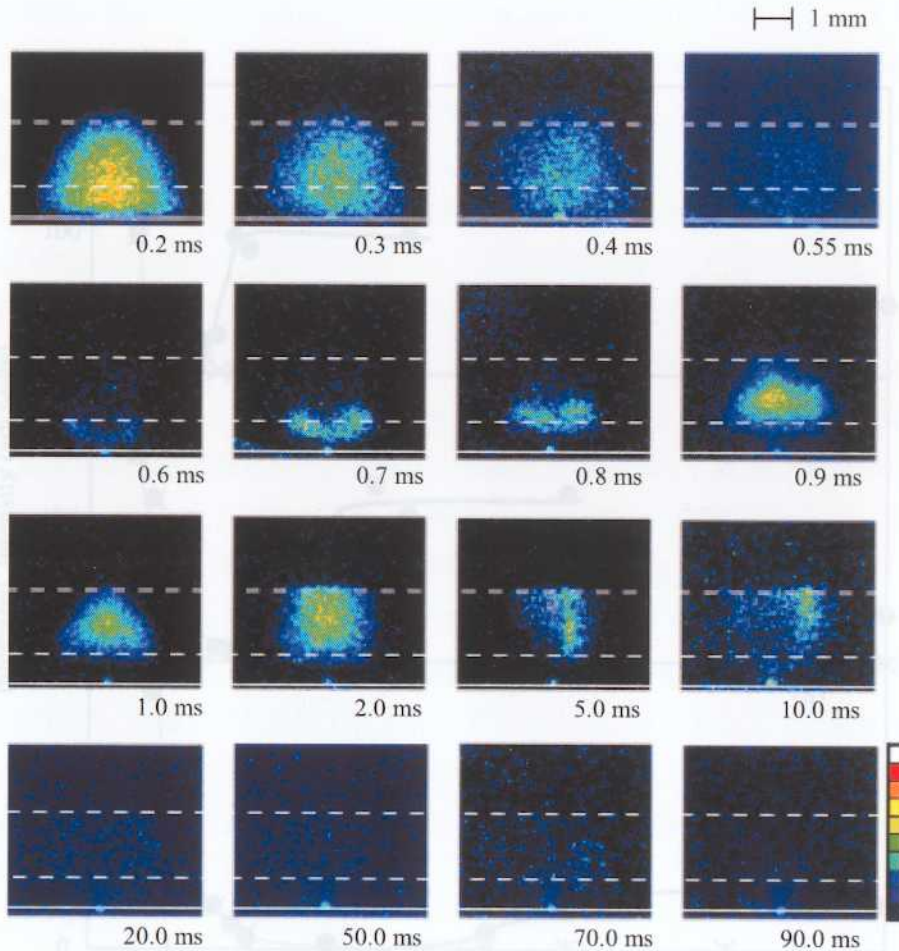


図 3.12 10 Torr の Ar ガス中における発光の空間分布。右下は時間遅延 τ であり、白線はターゲット位置、白色の点線で囲まれた領域は第二レーザー光の照射領域を示している。CCD ゲート幅 τ_G は $0.3 \mu\text{s}$ で測定した。

Ar ガスの圧力を変化したときの PL を積分した発光強度を τ に対してプロットしたものを図 3.13 に示す。ガス圧力は (a) 2 Torr、(b) 5 Torr、(c) 10 Torr であり、●印は第二レーザー光を時間遅延 τ で照射した場合、×印はアブレーションレーザー光のみの場合である。アブレーションレーザー光のみでは発光強度が減少していきだけである。アブレーションプラズマの減衰はガス圧力の増加に伴い早く減衰しているのがわかる。表 3.1 にアブレーションプラズマが減衰する時間を示す。アブレーションプラズマは、アブレーションプラズマ内の電子が Si 原子やイオンを励起し、励起された原子やイオンが発光するためである。ガス圧力の増加により、アブレーションプラズマ

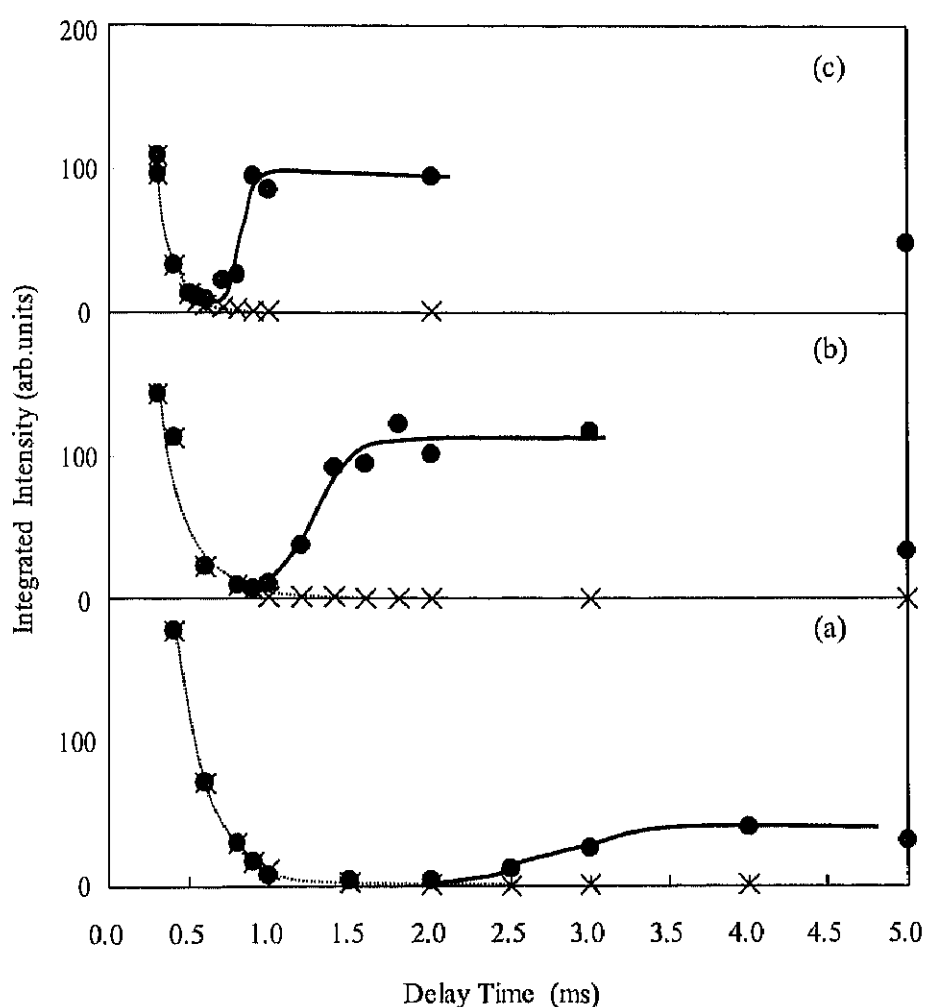


図 3.13 Si ナノ微粒子の PL 強度を積分した発光強度の τ 変化。(a) 2 Torr、(b) 5 Torr、(c) 10 Torr であり、●印は τ で第二レーザー光を照射した場合、×印はアブレーションレーザー光のみの場合である。

表 3.1 アブレーションプラズマの減衰時間と Si ナノ微粒子の生成時間

圧力 (Torr)	アブレーションプラズマの減衰時間 (ms)	生成時間 (ms)
2	1.5	2.5 – 4.0
5	0.9	1.0 – 1.8
10	0.6	0.6 – 0.9

が狭い領域に閉じ込められると、アブレーションにより放出された電子と Si 原子やイオンとの衝突頻度は高くなる。衝突頻度が高いと電子の衝突による再励起が頻繁に続き、自由電子がイオンに捕獲されやすくなる。そのために、アブレーションプラズマの減衰は早くなる。

一方、第二レーザー光を照射した場合には、Si ナノ微粒子からの PL が観測されるのは、どの圧力においてもアブレーションプラズマが減衰してからである。つまり、ガスの圧力に拘わらず、Si₂分子が形成された後、約 100 μs で Si クラスタが生成し[7]、その後 Si ナノ微粒子に成長していくということである。ガスの圧力に対する Si ナノ微粒子の生成時間を表 3.1 に示す。Si ナノ微粒子の生成時間は PL 強度が増加し始めてから最大になるまでの時間とした。ガス圧力が高くなるにつれて Si ナノ微粒子の生成時間が早くなっていることがわかる。この結果は、ガス圧力の増加により、Si のクラスタリングの開始時間も早くなるという報告 [8] とも一致する。

以上より、2~10 Torr の範囲では、どの圧力においてもアブレーションプラズマの減衰後から Si ナノ微粒子からの PL が観測できることがわかった。つまり、Si ナノ微粒子の成長は、雰囲気ガスの圧力に依存せずアブレーションプラズマの減衰後に始まることが明らかになった。また、ガス圧力が高い場合には、Si ナノ微粒子の生成は早くなる。これより、圧力を制御することで Si ナノ微粒子の生成時間を制御できることがわかった。

3.3.3 アブレーションレーザー光のエネルギー密度依存性

Si ナノ微粒子の生成に影響を与えるパラメーターとして、アブレーションレーザー光のエネルギー密度が考えられる。アブレーションレーザー光のエネルギー密度が大きい程、放出される Si 原子やイオンの運動エネルギーは大きい。Si ナノ微粒子の生成には、運動エネルギーの散逸が必要であるため、アブレーションレーザー光のエネルギー密度を変化することで運動エネルギー散逸の時間が異なると予想できる。しかし今までは、アブレーションレーザー光のエネルギー密度を制御して生成過程を調べた報告はなかった。そこで、本節ではエネルギー密度を約 $3.5\sim 10\text{ J/cm}^2$ の範囲で変化させたとき、Si ナノ微粒子の生成時間が変化するかを調べた。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を (a) 3.5 J/cm^2 、(b) 5 J/cm^2 、(c) 10 J/cm^2 にしたときのアブレーションプラズマの空間分布を図 3.14 に示す。エネルギー密度が高くなると、アブレーションプラズマが大きくなっている。これは、アブレーションによって放出された Si 原子の運動エネルギーが大きいということである。雰囲気ガス圧を変化させたときもアブレーションプラズマの大きさは異なっていて、ガスの圧力が高くなるとアブレーションプラズマは小さくなっていた。これから、エネルギー密度の違いによって、Si ナノ微粒子の生成時間が異なると予想できる。

アブレーションレーザー光のエネルギー密度を変化した場合の積分した Si ナノ微粒子からの PL 強度の τ 変化を図 3.15 に示す。(a) 3.5 J/cm^2 、(b) 5 J/cm^2 、(c) 10 J/cm^2 である。どのエネルギー密度においても、アブレーションプラズマの発光が減衰してから PL 強度は増加する。この傾向はアブレーションレーザー光のエネルギー密度でも同じであった。表 3.2 に各エネルギー密度における生成時間を示す。生成時間は Si ナ

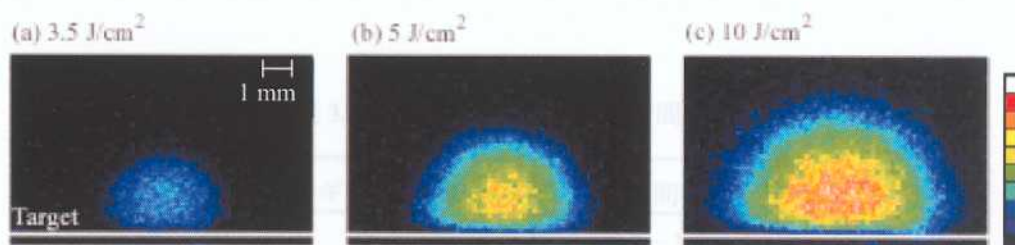


図 3.14 アブレーションプラズマの空間分布。エネルギー密度は (a) 3.5 J/cm^2 、(b) 5 J/cm^2 、(c) 10 J/cm^2 であり、時間遅延は $200\text{ }\mu\text{s}$ であり、CCD ゲート幅 τ_G は $0.3\text{ }\mu\text{s}$ で測定した。白線はターゲット位置を示している。

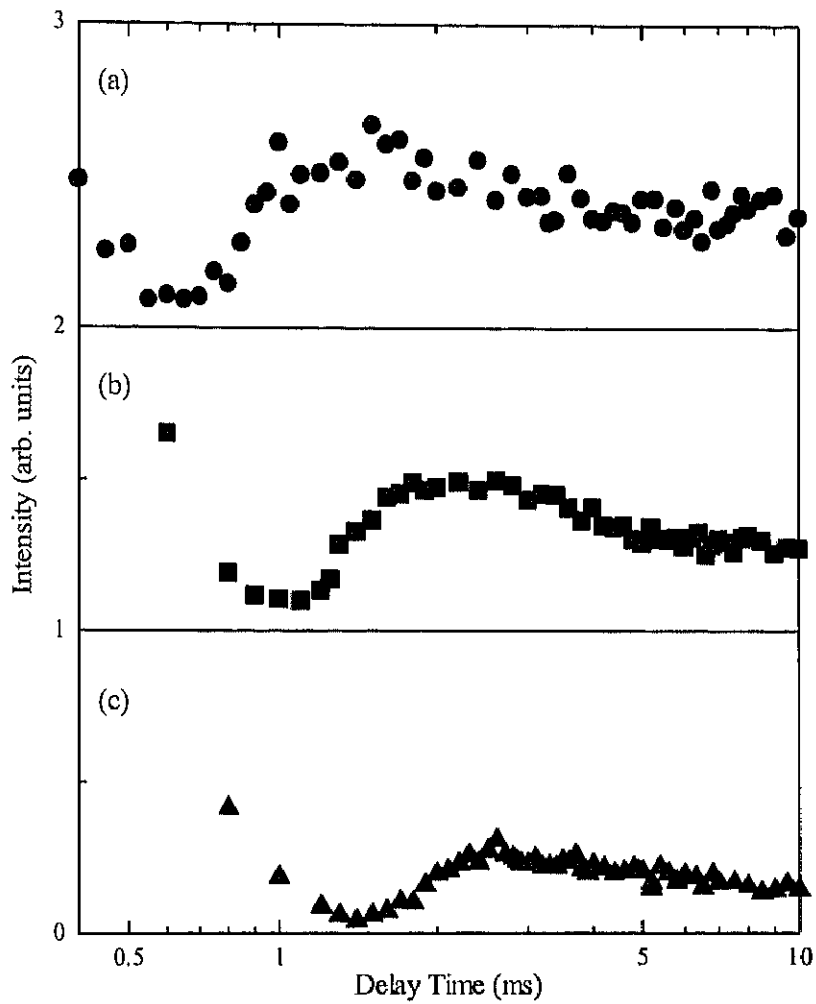


図 3.15 異なるエネルギー密度で生成した Si ナノ微粒子からの PL 積分強度の τ 変化。エネルギー密度は(a) 3.5 J/cm^2 、(b) 5 J/cm^2 、(c) 10 J/cm^2 である。

表 3.2 Si ナノ微粒子の生成時間

エネルギー密度 (J/cm^2)	生成時間 (ms)
3.5	0.7–1.0
5	1.2–1.6
10	1.5–2.5

ノ微粒子の PL 強度が増加し始めてから最大になるまでの時間とした。エネルギー密度が低い場合に生成時間が早いことがわかる。

Si ナノ微粒子の生成はアブレーションプラズマ発光の減衰する時間でほぼ決まっている。このプラズマ発光の減衰する時間は、アブレーションレーザー光のエネルギー密度と雰囲気ガスの圧力に依存する。言い換えると、放出粒子の運動エネルギーと原子間の衝突頻度である。エネルギー密度を低くすると、アブレーションプラズマの大きさは小さくなった。アブレーションプラズマの大きさは、アブレーションによって放出される Si 原子やイオンの運動エネルギーで決まっている。そのため、アブレーションプラズマが小さいということは、初期の運動エネルギーが小さいことを意味している。このとき Si ナノ微粒子の生成は早くなる。また、雰囲気ガスの圧力が高くなるとアブレーションプラズマは小さくなり、Si 原子の衝突頻度が高くなる。従って、Si ナノ微粒子の生成が早くなる。

以上より、アブレーションレーザー光のエネルギー密度を制御することで、Si ナノ微粒子の生成時間を制御できると考えられる。さらに、雰囲気ガス圧依存性の結果とあわせると、アブレーションプラズマの減衰時間から Si ナノ微粒子の生成時間を見積もることができる。

3.3.4 雰囲気ガス種依存性

雰囲気ガス種は圧力と同様にアブレーションにより放出された Si 原子およびイオンの閉じ込めに影響があると考えられる。そこで、雰囲気ガス種が Si ナノ微粒子の生成時間にどのように影響を与えるのか調べた。雰囲気ガス種としては、Si 原子と比較して質量が大きい Ar 原子と質量が小さい Ne 原子を選んだ。アブレーションレーザー光のエネルギー密度は約 3 J/cm^2 にし、ガス圧力は 2~10 Torr の範囲で Si ナノ微粒子を生成した。

図 3.16 に Ar ガス中 (○印) と Ne ガス中 (●印) での時間遅延 τ に対する発光の空間分布の積分強度を示す。CCD ゲート幅 τ_G は $0.3 \mu\text{s}$ で測定した。ガス圧力はそれぞれ (a) 2 Torr、(b) 5 Torr、(c) 10 Torr である。どの圧力でもプラズマ発光の強度が一度減少してから、Si ナノ微粒子の PL 強度が増加してくる。Si ナノ微粒子の PL が観測される時間は、どの圧力においても Ar ガスと比較して Ne ガスの方が早いことがわかる。つまり、Si ナノ微粒子の生成は Ne ガスの方が早いということである。Ne ガスの圧力に対しては Ar ガス中で得られた結果ほど明確な差はなかった。

Ar ガスと Ne ガスとの違いについては以下のように考えられる。アブレーションにより放出される Si 原子の運動エネルギーは Ar ガス中においても Ne ガス中でも同じである。Si 原子の原子量は 28 であり、Ar 原子は 40、Ne 原子は 20 である。簡単な二粒子間の衝突を考えると、質量が近い原子と衝突した方が 1 回で失われる運動量は多い。Si 原子に対する Ar 原子と Ne 原子の質量比は、それぞれ 1.42 と 0.72 である。これから、雰囲気ガス原子と Si 原子の質量比が 1 に近い Ne ガスの方が早く Si 原子を冷却する。そのため、ナノ微粒子に成長するのが早くなると考えられる。

以上より、雰囲気ガス種は Si ナノ微粒子の生成に影響を及ぼすことが明らかになった。Ar ガス中より Ne ガス中で Si ナノ微粒子を生成した方が、Si ナノ微粒子の生成時間が早いことがわかった。

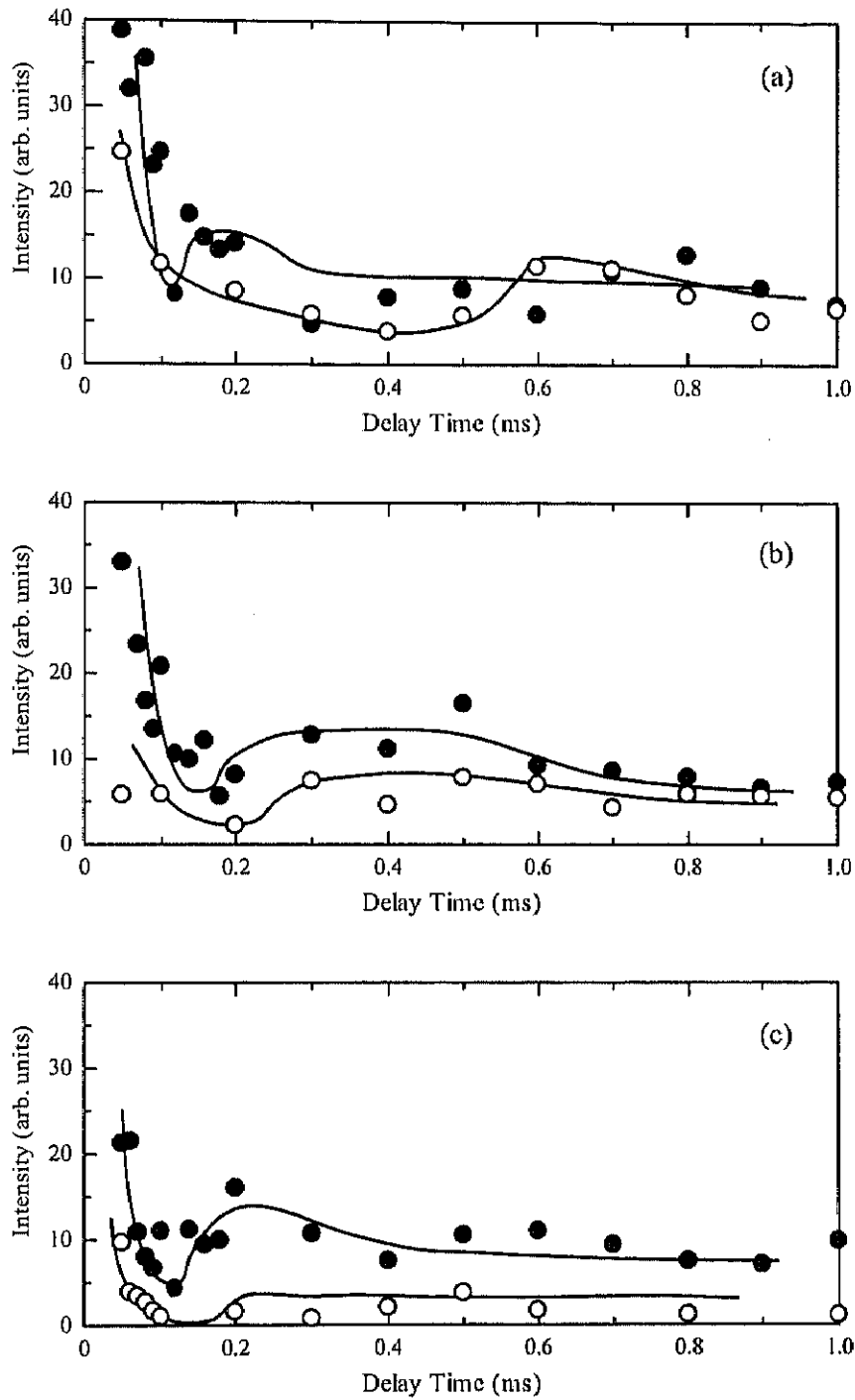


図 3.16 Si ナノ微粒子からの PL 積分強度の τ 変化。ガス圧は(a) 2 Torr、(b) 5 Torr、(c) 10 Torr である。○印は Ar ガス雰囲気、●印は Ne ガス雰囲気である。

3.3.5 第二レーザー光の波長依存性

2.4.4 節で述べたように、時間分解 PL 法で観測できる Si ナノ微粒子の平均サイズは約 3 nm であった。Si ナノ微粒子はアブレーションプラズマが減衰してから成長しているため、サイズが大きくなる過程を観測できると考えられる。そこで、第二レーザー光の波長を固定して Si ナノ微粒子の生成時間がサイズに対して異なるのか調べた。Si ナノ微粒子は 5 Torr の Ne 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 2.5 J/cm^2 とした。

第二レーザー光の波長を (a) 490 nm、(b) 540 nm、(c) 590 nm に調節した時の PL 強度の時間変化を図 3.17 に示す。CCD ゲート幅 τ_G は $0.3 \mu\text{s}$ で測定した。どの波長においても時間遅延 τ が 0.3 ms でアブレーションプラズマが減衰してから、Si ナノ微粒子からの PL が観測され始めている。PL 強度は第二レーザー光の波長によって異なっている。第二レーザー光の波長が 490 nm の時に PL 強度は大きく、長波長になるにつれて PL 強度は小さくなっている。

アブレーションの条件は同じなので、生成している Si ナノ微粒子のサイズは同じである。PL 強度の違いは、短波長ほど小さい Si ナノ微粒子を検出しているためと考

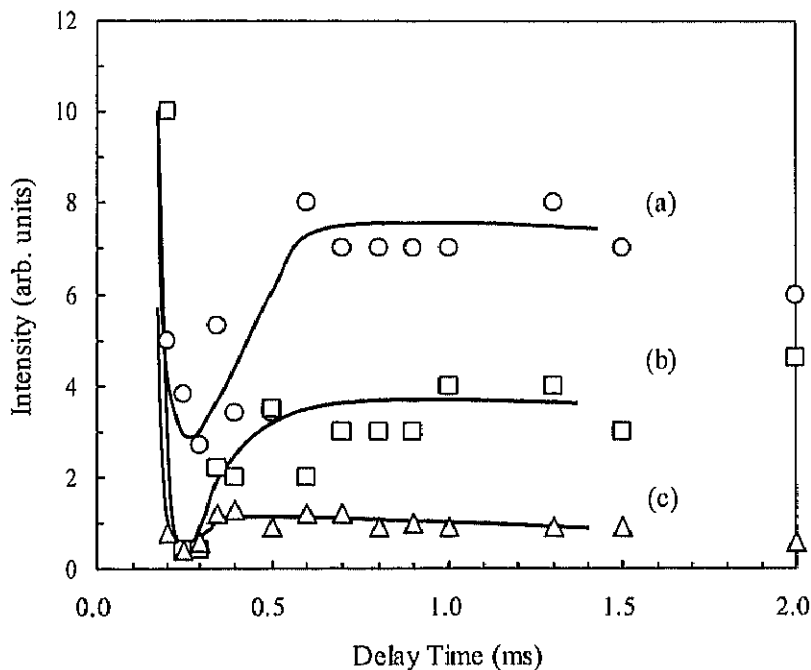


図 3.17 第二レーザー光の波長の違いによる Si ナノ微粒子の生成時間。
第二レーザー光の波長は(a) 490 nm、(b) 540 nm、(c) 590 nm である。

えられる。特に $\tau = 0.3$ ms における発光強度に注目すると、第二レーザー光の波長が 490 nm の場合では、プラズマ発光強度がゼロにならずに PL 強度が増加している。これは、プラズマ発光と Si ナノ微粒子の PL との両方の発光が観測されているためかもしれない。他には、短波長ほど吸収断面積が大きくなることが考えられる。しかし一方では、励起波長を変えても生成時間に有意な差は得られなかった。これから、Si ナノ微粒子の成長の様子を調べるためには、更なる工夫が必要である。

3.4 レーザー分解測定

レーザー分解法を用いて Si ナノ微粒子の生成過程を調べた。Si ナノ微粒子の生成は 2 Torr の Ar ガス中において、エネルギー密度が約 5 J/cm^2 で行った。Si ナノ微粒子を検出するために、アブレーション後に適当な時間遅延 τ を付けた第二レーザー光を焦点距離が 30 cm のレンズで集光して強照射した。第二レーザーは OPO を用いて、波長を 550 nm、エネルギー密度は約 2 J/cm^2 とした。照射位置はターゲットから約 4 mm である。CCD ゲート幅 τ_G は $0.3 \mu\text{s}$ で測定した。

図 3.18 に、図 2.12 で示した発光の空間分布において、第二レーザー光の照射領域を積分した強度の τ 変化を示す。(a) アブレーション後に第二レーザー光を照射した場合 (●印)、(b) アブレーションレーザー光のみの場合 (×印) である。(b) はアブレーションプラズマの減衰を表している。一方、第二レーザー光を照射した場合は $\tau = 0.4 \text{ ms}$ 以降から強度が増加し、 $\tau = 1.0 \text{ ms}$ で最大となる。その後、発光強度は減少する。第二レーザー光を照射した場合と照射していない場合の発光の差が図 2.12 に示した空間分布で観測した Si ナノ微粒子を分解したことによる発光に対応する。発光強度の増加は Si ナノ微粒子の数に対応していて、 τ は生成時間に対応していると言える。これから Si ナノ微粒子は 0.4 ms から生成し始め、 1.0 ms まで成長することがわかった。

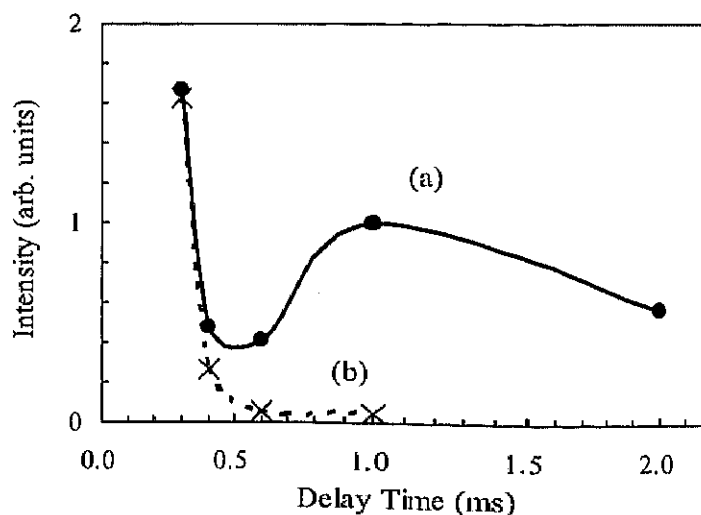


図 3.18 第二レーザー光を照射した領域の発光の積分強度。(a) アブレーション後に第二レーザー光を照射した場合、(b) アブレーションレーザー光のみの場合である。

レーザー分解法ではアブレーションプラズマが減衰する前に、Si ナノ微粒子を分解したことによる発光が観測される。これは、第二レーザー光のエネルギー密度が高い場合では、バンドギャップの大きい、小さな Si ナノ微粒子が光吸収できるようになる。そのため、小さい Si ナノ微粒子が分解され、中性原子やイオンの発光が観測されたと考えられる。一方で、Si ターゲットに Si ナノ微粒子が堆積している [9]、堆積した Si ナノ微粒子がアブレーションと同時にターゲットから放出され、そうしたナノ微粒子を分解している可能性も考えられる。

3.5 まとめ

Si ナノ微粒子の生成過程を時間分解 PL 法とレーザー分解法を用いて調べた。雰囲気ガス圧力は 2 Torr から 10 Torr の範囲で変化し、ガス種は Ar ガスと Ne ガスを用いた。アブレーションレーザー光のエネルギー密度は約 3.5 J/cm^2 から 10 J/cm^2 の範囲で Si ナノ微粒子を生成した。

本研究によって得られた結果を 1)~3) に示す。

- 1) 雰囲気ガスの圧力を増加すると、アブレーションプラズマの空間分布が狭い領域に閉じこめられる。そのために、アブレーションプラズマ内の衝突頻度が高くなる。従って、Si ナノ微粒子の生成が早くなる。
- 2) アブレーションレーザー光のエネルギー密度を高くすると、アブレーションプラズマの空間分布は広がった。これは、アブレーションによって放出される Si 原子の運動エネルギーが大きいことを意味している。それ故、Si ナノ微粒子の生成が遅くなる。
- 3) 雰囲気ガスの種類を変化した場合、Si 原子に対する質量比が 1 に近いガス種において生成時間が早くなる。
- 4) Si ナノ微粒子の生成には、原子の運動エネルギーの散逸と電子系のエネルギーの散逸が必要であり、二つのエネルギーは独立である。原子の運動エネルギーの散逸は $1 \mu\text{s}$ の時間オーダーであり、電子系のエネルギーの散逸は 1 ms の時間オーダーである。

上記の結果より、Si ナノ微粒子の生成過程についてまとめる。

アブレーションプラズマは Si 原子の発光であり、Si 原子の密度が減少後に Si_2 分子が生成されクラスタリングが開始する。その直後から、Si クラスタや Si ナノ微粒子に生長していく。Si ナノ微粒子を生成する条件に拘わらず、Si ナノ微粒子が観測され始めるのは、アブレーションプラズマの減衰後からである。アブレーションプラズマの減衰は電子系のエネルギーの散逸であり、Si ナノ微粒子が生長する時間は、電子系のエネルギーの散逸時間にほぼ一致することが明らかになった。

その他に得られた結果は以下に述べる。

- 1) アブレーションによって放出される発光粒子が Si 原子およびイオンであることを確かめた。発光粒子は、初め Si のイオンが支配的であるが、時間が経つと Si の中性原子が支配的になる。
- 2) アブレーションのエネルギー密度が約 3 J/cm^2 で、5 Torr の Ar ガス中において Si ターゲットをアブレーションした場合、アブレーション後 $0.1 \mu\text{s}$ の運動エネルギーは約 20 eV である。その後、 $1 \mu\text{s}$ では約 0.003 meV まで減少する。
- 3) Si ナノ微粒子はターゲット近傍から生成し始め、時間と共に広がっていく。そして、アブレーション後 90 ms の時間においても、アブレーションプラズマの中心付近に浮遊していることがわかった。
- 4) アブレーション後 1.8 ms と 90.0 ms の発光スペクトルはほぼ同じである。
- 5) Ar ガスが 2 Torr の場合では 2.5 ms から 4.0 ms で Si ナノ微粒子は成長し、5 Torr では 1.0 ms から 1.8 ms 、10 Torr では 0.6 ms から 0.9 ms の時間域で成長する。
- 6) アブレーションレーザー光のエネルギー密度が、 3.5 J/cm^2 では 0.7 ms から 1.0 ms 、 5 J/cm^2 では 1.2 ms から 1.6 ms であり、 10 J/cm^2 では 1.5 ms から 2.5 ms の時間域で Si ナノ微粒子は成長する。

参考文献

- [1] D.B. Geohegan: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2732.
- [2] A.R.Striganov and N.S.Sventitiki: "Tables of spectrum lines of neutral and ionized atoms", IFI-Plenum, New York (1968).
- [3] J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L563.
- [4] D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, G. Duscher and S.J. Pennycook: Appl. Phys. Lett. 72 2987 (1998).
- [5] T. Makimura, T. Sakuramoto and K. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 735.
- [6] T. Makimura, T. Mizuta and K. Murakami: Appl. Phys. A 69 (1999) 213.
- [7] Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada, and M. Maeda: J. Appl. Phys. 91 (2002) 1640.
- [8] J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: Appl. Surf. Sci. 127–129 (1998) 373.
- [9] D. Takeuchi, T. Mizuta, T. Makimura, S. Yoshida, M. Fujita, K. Hata, H. Shigekawa and K. Murakami: Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 674.