

第4章 Si ナノ微粒子の表面修飾

4.1 はじめに

4.2 反応性ガス中における

Si ナノ微粒子の動的挙動

4.3 水素化 Si ナノ微粒子

4.4 酸化 Si ナノ微粒子

4.5 まとめ

4.1 はじめに

第4章までに Si ナノ微粒子の生成過程に関する知見を得ることができた。この章では、高次のナノ構造を作製するために Si ナノ微粒子の表面修飾を行った。表面修飾を行うことは、PL を示す Si ナノ微粒子を生成するうえで不可欠となる。表面修飾された Si ナノ微粒子は PL を示すため、表面修飾のプロセスを調べるには時間分解 PL 測定が適している。本研究では、表面修飾のアプローチとして、反応性ガス (H_2 ガス、 O_2 ガス) を含む雰囲気ガス中で Si ナノ微粒子を生成し、水素化あるいは酸化した Si ナノ微粒子を生成した。

4.2 反応性ガス中における Si ナノ微粒子の動的挙動

2.5 Torr の Ar ガスに H_2 ガス、 O_2 ガスを加えた混合ガス中で Si ナノ微粒子を生成し、Si ナノ微粒子の空間分布を時間分解 PL 法で調べた。Ar ガスは Si ナノ微粒子の生成を促進させるために導入している。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 4.1 に様々なガス中で生成した Si ナノ微粒子の時間遅延 90 ms における空間分布を示す。(a) は 2.5 Torr の Ar ガスである。(b) と (c) は 2.5 Torr の Ar ガスにそれぞれ 1.5 Torr、3 Torr の Ar ガスを導入している。(d)–(f) は 2.5 Torr の Ar ガスにそれぞれ 0.5 Torr、1.5 Torr、3 Torr の H_2 ガスを導入 ($\text{H}_2 + \text{Ar}$ ガス) した。(g)–(i) も同様に Ar ガスに O_2 ガスを 0.1 mTorr、1 mTorr、10 mTorr 導入 ($\text{O}_2 + \text{Ar}$ ガス) した。(j)–(l) はそれぞれ 0.5 Torr、1.5 Torr、3 Torr の He ガスを導入 ($\text{He} + \text{Ar}$ ガス) した。白線はターゲット位置である。Ar ガス中ではガス圧力の増加により、PL がはっきりと観測されるようになる。しかし、Si ナノ微粒子の空間分布はほとんど同じであった。 $\text{H}_2 + \text{Ar}$ ガスの場合では、 H_2 ガスの圧力が増加していくと空間分布が縦長になっているのがわかる。一方 $\text{O}_2 + \text{Ar}$ ガスでは、 O_2 ガスを 10 mTorr 導入すると、PL は観測できなくなった。最後に $\text{He} + \text{Ar}$ ガスの場合は Ar ガスのみと同じで空間分布には変化は見られなかった。

H_2 ガスを導入した場合の空間分布が縦長になることについて詳しく調べた。希ガスは Ar ガスから Ne ガスに変えた。 H_2 ガスを 5 Torr の Ne ガスで希釈したとき ($\text{H}_2 + \text{Ne}$) の Si ナノ微粒子の空間分布を図 4.2 に示す。(a)–(e) は $\text{H}_2 + \text{Ne}$ ガスであり、 H_2 ガスの導入量 (P_{H_2}) はそれぞれ 0.1 Torr、1 Torr、2 Torr、3 Torr、4 Torr である。

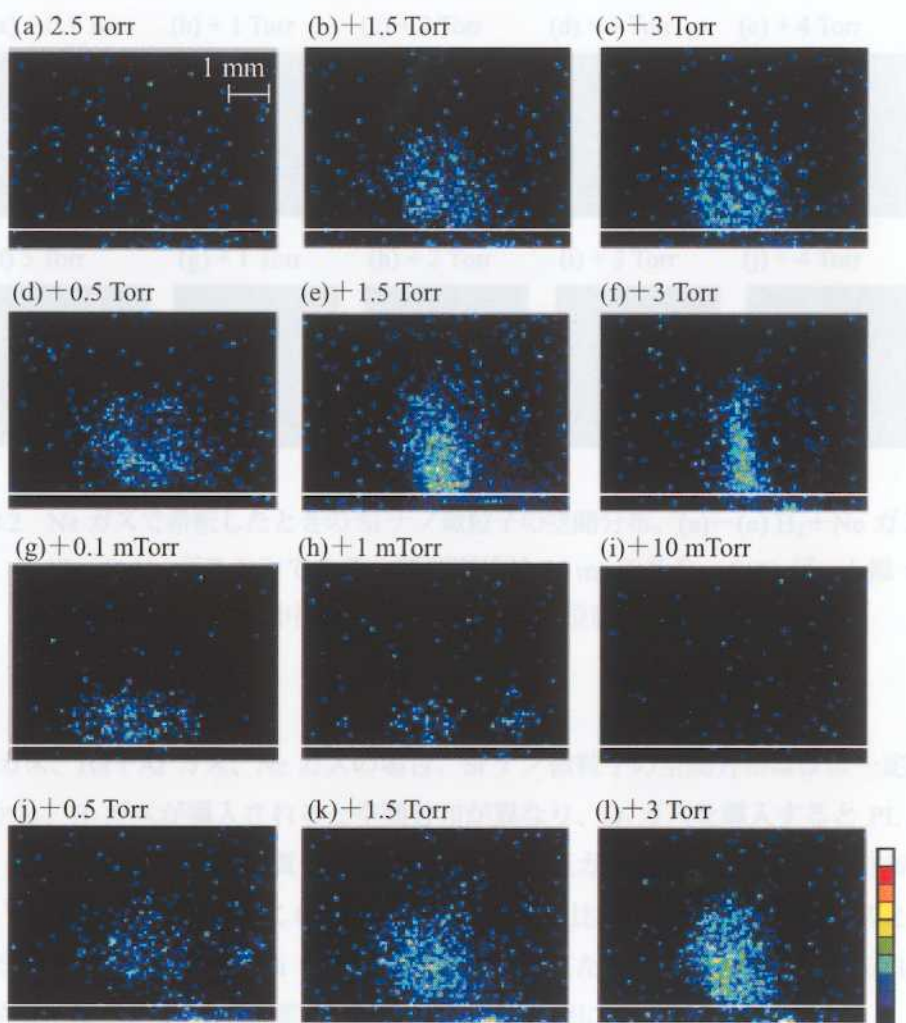


図 4.1 Si ナノ微粒子の空間分布。(a)–(c) Ar ガス、(d)–(f) H_2 ガス、(g)–(i) O_2 ガス、(j)–(l) He ガスを 2.5 Torr の Ar ガスで希釈している。白線はターゲット位置であり、時間遅延は 90 ms である。CCD ゲート幅 τ_G は $0.3 \mu s$ で測定した。

(f) は 5 Torr の Ne ガス、(g)–(j) はさらに Ne ガスを導入しており、導入量は 1 Torr、2 Torr、3 Torr、4 Torr である。測定した空間分布の時間遅延は 90 ms である。 P_{H_2} が 1 Torr のとき空間分布が縦長になっていることが観測できる。 P_{H_2} が増加するにつれて、Si ナノ微粒子はターゲットから離れていく方向に広がっていき、空間分布もさらに縦長になった。図 4.2(f)–(j) の Ne ガスのみでは、ほとんど同じ空間分布である。Ne ガスで H_2 ガスを希釈した場合においても、Ar ガスで希釈したときと Si ナノ微粒子の空間分布は同じ傾向であった。

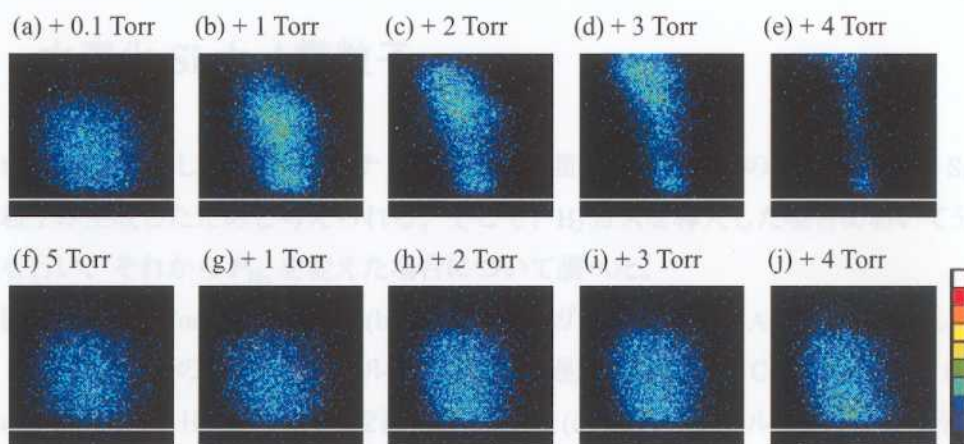


図 4.2 Ne ガスで希釈したときの Si ナノ微粒子の空間分布。(a)–(e) $H_2 + Ne$ ガス、(f)–(j) Ne ガスのみである。時間遅延は 90 ms であり、CCD ゲート幅 τ_G は $0.3 \mu s$ である。図中の白線はターゲット位置を示している。

Ar ガス、He+Ar ガス、Ne ガスの場合、Si ナノ微粒子の空間分布はほぼ一定である。しかし、 H_2 ガスが導入されると空間分布が異なり、 O_2 ガスを導入すると PL が消滅した。 H_2 ガスと He ガスは質量が近いため、雰囲気ガスの質量だけで空間分布が決まっていないことがわかる。これから、希ガスのみと比べて H_2 ガスや O_2 ガスという反応性ガスがある場合には、Si ナノ微粒子が水素化または酸化されたと考えられる。水素化や酸化については、4.3 節および 4.4 節にて詳細に述べる。

異なるガス雰囲気中では、レイリー散乱法によって観測される Si ナノ微粒子の空間分布は異なる [1, 2]。空間分布の違いはガスの粘性で説明されていて、He ガス、 N_2 ガス、 O_2 ガスは Mushroom 型の空間分布を示し、粘性率の大きい Ne ガスや Ar ガスは円柱型の空間分布である。 H_2 ガスの粘性率は He ガスと比べて小さい [3]。これから、 $H_2 + Ar$ ガスは Ar ガスより粘性率が小さいと考えられる。そのために $H_2 + Ar$ ガス中での Si ナノ微粒子の空間分布が縦長になるかもしれない。 H_2 ガスを導入した場合の空間分布については、さらなる研究が必要である。

4.3 水素化 Si ナノ微粒子

H₂ ガスを導入した場合の Si ナノ微粒子の空間分布が異なるのは水素化した Si ナノ微粒子が生成したためと考えられる。そこで、H₂ ガスを導入した場合において分光測定を行い、それから P_{H_2} を変えた場合について調べた。

図 4.3 に(a) 6 Torr の Ar ガス、(b) 1 Torr の H₂ ガスを 5 Torr の Ar ガスで希釈したときの Si ナノ微粒子の PL スペクトルを示す。時間遅延 τ は 90 ms、CCD ゲート幅 τ_G は 100 μs で測定した。H₂ ガスの影響を調べるために、(c) はスペクトル (a) を 1.45 倍し、(b) と (c) の差を (d) に示した。また、(a) 6 Torr の Ne ガス、(b) 1 Torr の H₂ ガスを 5 Torr の Ne ガスで希釈したときの Si ナノ微粒子の PL スペクトルを図 4.4 に示す。(c) はスペクトル (a) を 1.27 倍している。(d) は図 4.3 と同様で差分スペクトルである。Ar ガス中と Ne ガス中のスペクトルは同じであり、2.4.3 節で述べたように、振動構造を持ったブロードなスペクトルが観測できた。しかし、H₂ ガスを導入した図 4.3(b)、図 4.4(b) では、振動構造は消滅している。つまり、Si₂ 分子の解離が抑制されたということである。さらに、図 4.3(d)、図 4.4(d) の差分スペクトルから 550 nm 付近で強度が増加していることがわかった。

この 550 nm 付近での PL 強度の増加や Si₂ 分子の解離が抑制されたことは、H₂ ガスを導入した雰囲気ガス中でのレーザーアブレーションによって水素化された Si ナノ微粒子が生成したためと考えられる。Si ナノ微粒子の水素化は次のように説明できる。H₂ 分子がアブレーションによって放出された Si 原子、イオン、電子の中でも電子との衝突によって H 原子に分解される。これは 2.5.3 節や 3.2 節で述べたように、アブレーションプラズマには雰囲気ガスの中性原子の発光が観測されることから言える。発生した H 原子が Si ナノ微粒子のダンダリングボンドを終端するために、水素化された Si ナノ微粒子が生成される。これから、図 4.1(d)–(f) や図 4.2(a)–(e) に示した空間分布には水素化された Si ナノ微粒子が存在していることが明らかとなった。

次に、H₂ ガスの導入量 P_{H_2} が水素化 Si ナノ微粒子に与える影響について調べた。異なるガス雰囲気中で Si ナノ微粒子を生成したときのガス導入量に対して、Si ナノ微粒子の PL 強度を図 4.5 に示す。(a) Ar ガス、(b) H₂+Ar ガス、(c) He+Ar ガス、(d) Ne ガス、(e) H₂+Ne ガスである。ガス導入量“0”は、(a)–(c) は 2.5 Torr の Ar ガス、(d) と (e) は 5 Torr の Ne ガスを意味している。PL 強度はガス導入量“0”で規格化している。Ar ガスと He+Ar ガスはガス導入量が増加するにつれて PL 強度も単調に増加している。一方、H₂+Ar ガスの場合は、 P_{H_2} が 2 Torr まで PL 強度は増加するが、

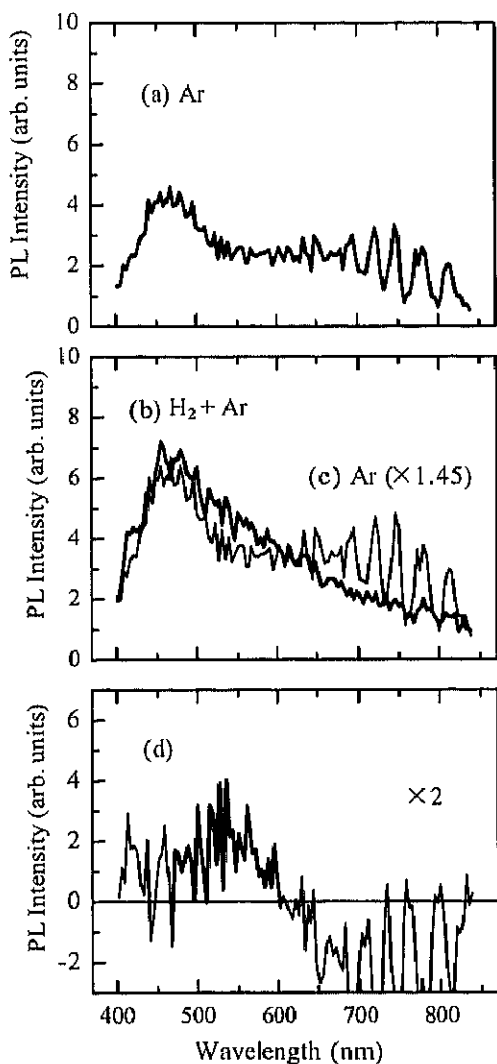


図 4.3 (a) 6 Torr の Ar ガス、(b) 1 Torr の H₂ ガスを 5 Torr の Ar ガスで希釈したときの Si ナノ微粒子の PL スペクトル。(c) は (a) を 1.45 倍し、(d) は (b) と (c) の差分である。

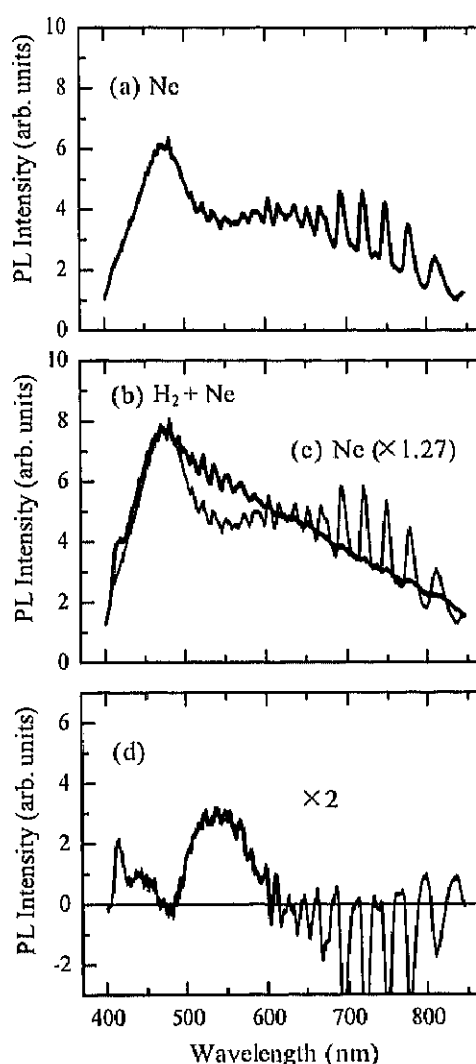


図 4.4 (a) 6 Torr の Ne ガス、(b) 1 Torr の H₂ ガスを 5 Torr の Ne ガスで希釈したときの Si ナノ微粒子の PL スペクトル。(c) は (a) を 1.27 倍し、(d) は (b) と (c) の差分である。

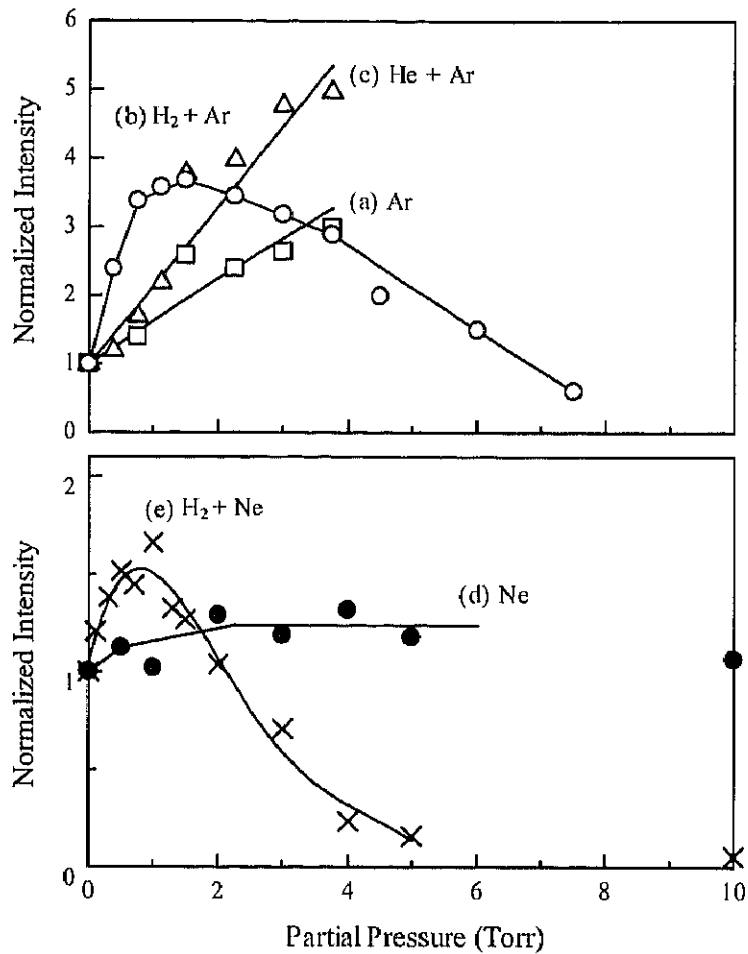


図 4.5 (a) Ar ガス、(b) H₂+Ar ガス、(c) He+Ar ガス、(d) Ne ガス、
(e) H₂+Ne ガス中で生成した Si ナノ微粒子の PL 強度。CCD
ゲート幅 τ_0 は 0.3 μ s で測定した。

その後減少していく。H₂+Ne ガスの場合も H₂+Ar ガスと同じ傾向であった。PL 強度は P_{H_2} が 1 Torr までは増加するが、6 Torr ではほとんど観測できないくらいに減少した。Ne ガスのみの場合、ガス導入量が 2 Torr までは PL 強度は増加し、その後はほとんど一定であった。

H₂+Ar ガスと Ar ガスまたは H₂+Ne と Ne ガスを比較すると、それぞれ P_{H_2} が 4 Torr と 2 Torr までは H₂ がある場合に PL 強度が増加している。この増加分は水素化 Si ナノ微粒子が生成されたことによると考えられる。何故なら、H₂+Ar ガスは He+Ar ガスと比較しても PL 強度は増加しており、雰囲気ガスの質量による影響や混合ガスにしたことによる影響がないからである。 P_{H_2} の増加に対して PL 強度が増える

理由は、水素化される Si ナノ微粒子の数が増えるからである。

一方、 P_{H_2} が高い時に PL 強度が減少していく理由は、バンドギャップが大きいサイズの小さな水素終端 Si ナノ微粒子が生成しているためと考えられる。これは次のように説明できる。 P_{H_2} が高いので H_2 ガスが過剰にあり、アブレーションによって活性化 H 原子の数が多くなる。そのために、Si ナノ微粒子の生成時に H 原子が Si ナノ微粒子の生成を抑制する。それ故、サイズの小さい Si ナノ微粒子が生成する。小さい Si ナノ微粒子はバンドギャップが大きい[4]。そのために第二レーザー光で励起できなくなり、 P_{H_2} の増加につれて PL 強度が減少していく。他の原因として、図 4.2(b)–(e)の空間分布で示したように、 H_2 ガスを導入すると Si ナノ微粒子の空間分布がターゲットから離れていく。従って、すべての Si ナノ微粒子の PL を観測していないことが考えられる。

希釈する希ガスの圧力を変化したときには、Si ナノ微粒子のサイズが異なると考えられる [5, 6]。そこで、サイズの異なる Si ナノ微粒子の水素化について調べた。図 4.6 に希釈する Ne ガスの圧力が (a) 3 Torr、(b) 5 Torr、(c) 10 Torr の場合における Si ナノ微粒子の PL 強度を示す。横軸はそれぞれの Ne ガスに対する P_{H_2} である。どの Ne ガス圧力においても、PL 強度は P_{H_2} が 1 Torr までは増加し、それ以上の P_{H_2} になると減少した。希釈する Ne ガスが 10 Torr の場合では、PL 強度はゆっくり減少してい

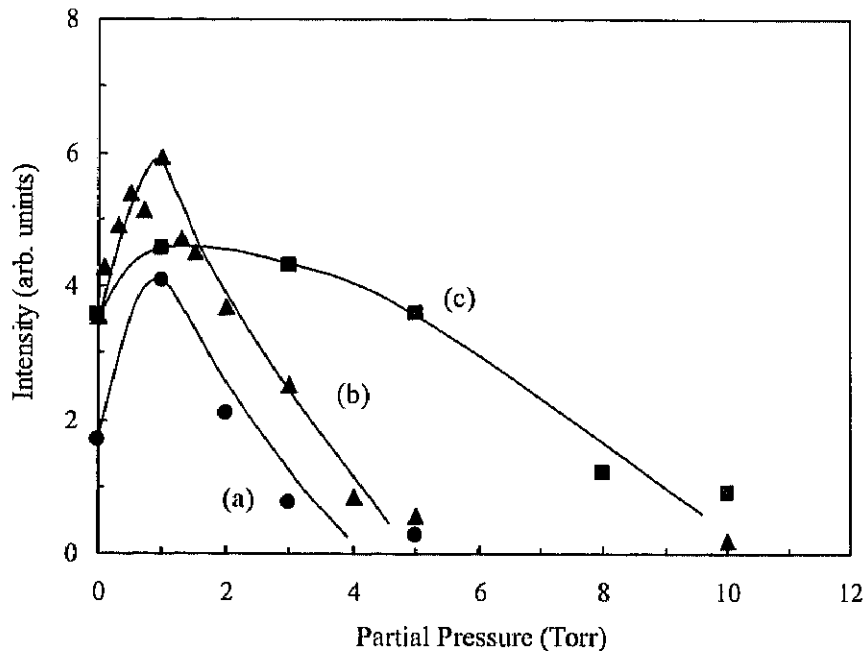


図 4.6 希釈する Ne ガスの圧力が (a) 3 Torr (●印)、(b) 5 Torr (▲印)、(c) 10 Torr (■印) のときの Si ナノ微粒子の PL 強度。時間遅延は 90 ms であり、CCD ゲート幅 τ_G は 0.3 μ s とした。

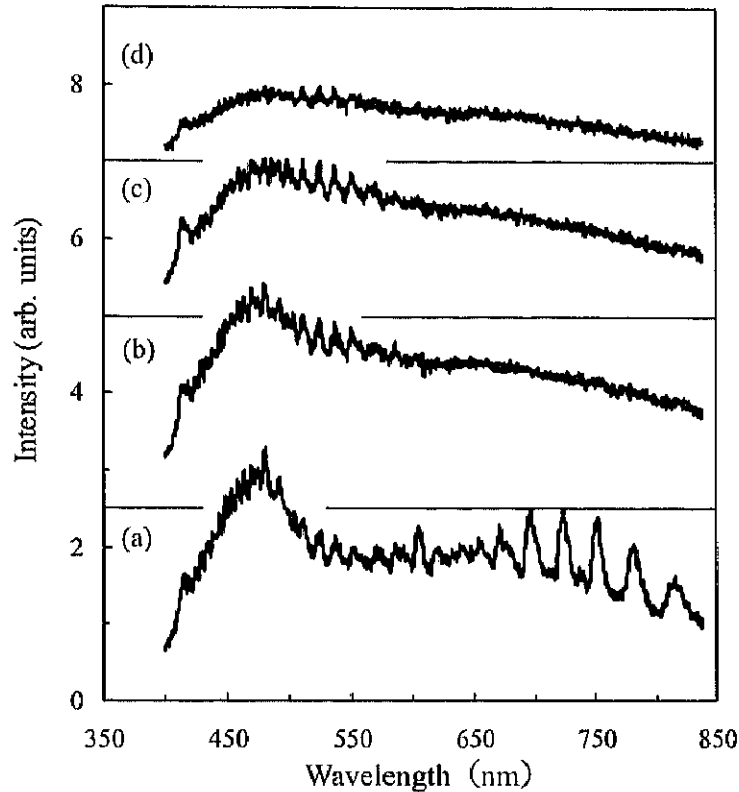


図 4.7 水素化 Si ナノ微粒子の PL スペクトル。(a) 10 Torr の Ne ガス、(b) P_{H_2} が 1 Torr、(c) P_{H_2} が 5 Torr、(d) P_{H_2} が 8 Torr である。時間遅延は 90 ms であり、CCD ゲート幅 τ_G は 100 μ s で測定した。

るのが特徴的であった。これから、Si ナノ微粒子のサイズが異なる場合でも、Si ナノ微粒子を水素化できることがわかった。

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。そのため、分光測定を行うことで、 P_{H_2} を増加した場合には、水素終端された Si ナノ微粒子が生成されて、PL ピークが変化すると予想できる。図 4.7 に (a) 10 Torr の Ne ガス、(b) P_{H_2} が 1 Torr、(c) P_{H_2} が 5 Torr、(d) P_{H_2} が 8 Torr のときの PL スペクトルを示す。 P_{H_2} が増加するにつれて PL 強度が減少するのに加えて、470 nm 付近の強度が強いために、PL ピーク変化はわからなかった。

以上より、 H_2 ガスを含む雰囲気ガス中で Si ターゲットをレーザーアブレーションすることで水素化 Si ナノ微粒子を生成できることが明らかになった。水素化 Si ナノ微粒子は 550 nm 付近に PL ピークがある。さらに、 Si_2 分子の解離が抑制されていて、水素化されていない Si ナノ微粒子よりも光励起に対して安定であることがわかった。

4.4 酸化 Si ナノ微粒子

図 4.1 に示した Si ナノ微粒子の空間分布から、 O_2 ガスを Ar ガスで希釈した雰囲気ガス中では、 O_2 ガスの導入量 (P_{O_2}) が増加すると PL を観測することが困難になった。これは H_2 ガスを導入した時と同様に、Si ナノ微粒子が酸化したことによると考えられる。この節では Si ナノ微粒子の酸化について述べる。

図 4.8 に O_2 ガスを導入した Ar ガス中で Si ナノ微粒子を生成したときの P_{O_2} に対する PL 強度を示す。ガス導入量 “0” は 2.5 Torr の Ar ガスであり、(a) Ar ガス、(b) O_2+Ar ガスである。(c) は (b) を片対数でプロットした。Ar ガスは導入量の増加につれて PL 強度も増加していく。 O_2+Ar ガスでは、 P_{O_2} をわずかに増加しただけで PL 強度は急激に減少する。(c) より P_{O_2} が 1 mTorr のとき PL 強度は消滅していることがわかった。

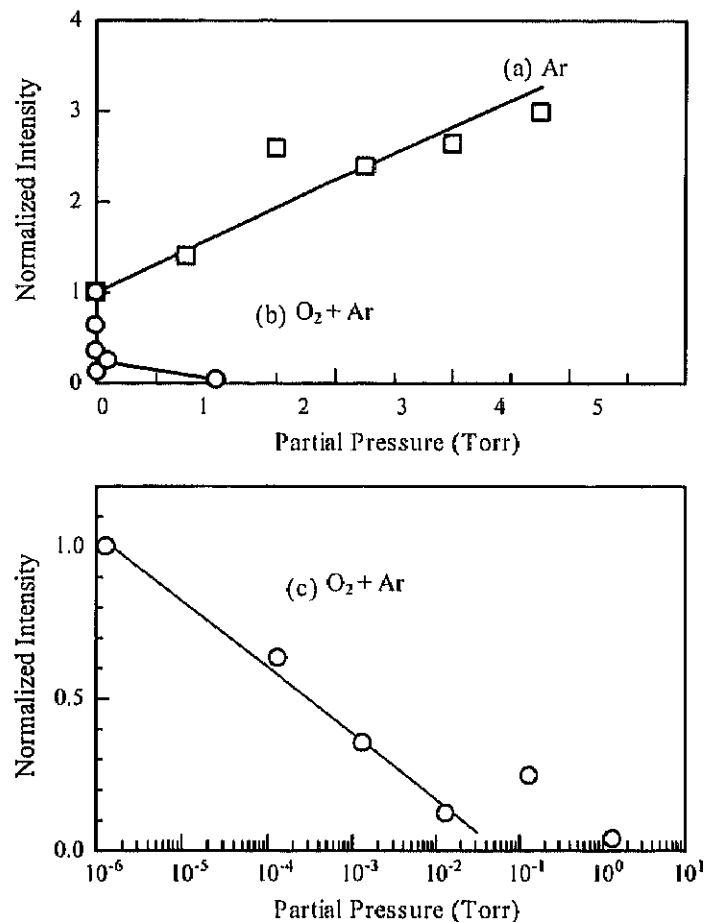


図 4.8 (a) Ar ガス、(b) O_2+Ar ガス、(c) O_2+Ar ガス中で生成した Si ナノ微粒子の PL 強度。時間遅延は 90 ms であり、CCD ゲート幅 τ_G は 0.3 μs で測定した。

$O_2 + Ar$ ガス中では SiO_x ナノ微粒子が生成していると考えられる。 P_{O_2} が増加するにつれて SiO_x ナノ微粒子は SiO_2 に近づいていくので、バンドギャップは大きくなる。そのために、第二レーザー光を吸収できなくなり PL 強度は減少する。Ar ガスのみの場合において PL が観測されることから、Si ナノ微粒子はわずかに酸化している。このような酸化はターゲットが原因と考えられる。2.4 節にて述べたが、アブレーションの際に酸素がターゲットと反応することが考えられる。そこで 5 Torr の Ar ガス中と P_{O_2} が 1 mTorr での O_2 分子の数を見積もった。

5 Torr の Ar ガス中での O_2 ガス圧力は、Ar ガスの純度から約 1×10^{-6} Torr である。ここで、 O_2 分子が常に運動し、その速度は温度に依存すると仮定する。この場合、ボルツマン分布より平均の速度が求まる。5 Torr の Ar ガス中における O_2 分子の衝突回数は約 3.5×10^{14} 個/cm²·sec になる。Si ナノ微粒子が生成し始める時間を 1 ms とし、アブレーションプラズマを 6 mm × 7 mm の直方体として、アブレーションプラズマ内に入る O_2 分子の数は 1.1×10^{10} 個になる。また、ターゲットがアブレーションされる領域は 500 μm の円で深さが 0.5 μm の円柱とする。これから、アブレーションによって放出される Si 原子の数は 4.9×10^{15} 個である。よって、5 Torr の Ar ガス中では、 $Si : O_2 = 4.4 \times 10^5 : 1$ になる。この状態では、わずかに酸化した Si ナノ微粒子が生成している。PL が観測されなくなる P_{O_2} が 1 mTorr では、 O_2 分子の衝突回数は約 3.5×10^{18} 個/cm²·sec であり、アブレーションプラズマ内に入る O_2 分子は 1.1×10^{16} 個である。これから $Si : O_2 = 1 : 2.2$ になり、Si ナノ微粒子は SiO_2 になっている。Si 原子と O_2 分子の数の比からは SiO_2 になるが、反応断面積を考慮すると、完全な SiO_2 ではない。

以上より、 O_2 ガスを Ar ガスで希釈した雰囲気ガス中において、Si ターゲットをアブレーションすることで酸化した Si ナノ微粒子を生成できることがわかった。

4.5 まとめ

H₂ ガスや O₂ ガスを希ガスで希釈した雰囲気ガス中で、Si ナノ微粒子を生成することで Si ナノ微粒子の表面修飾を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

- 1) H₂ ガスや O₂ ガスを含まない雰囲気ガス中でのレーザーアブレーションにより、水素化または酸化した Si ナノ微粒子が生成される。
- 2) 水素化 Si ナノ微粒子の PL スペクトルは 550 nm 付近にピークがある。
- 3) Si ナノ微粒子を水素化することで、Si₂ 分子の解離が抑制される。

その他、得られた結果を以下に示す。

- 1) 希釈するガス種や圧力に関係なく、H₂ ガスを 1 Torr 導入した場合に水素化 Si ナノ微粒子の PL 強度は最大になる。
- 2) 水素化された Si ナノ微粒子の空間分布は、質量がほぼ同じ He ガスを導入した場合と比較して縦長であり、ターゲットから離れていく方向に広がる。水素化 Si ナノ微粒子の挙動には不明な点が残る。
- 3) O₂ ガスの場合は、わずか 1 mTorr の O₂ ガスを導入するだけで PL は消滅する。

参考文献

- [1] J. Muramoto, T. Inmaru, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: *Appl. Phys. A* **69** (1999) s239.
- [2] Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada, and M. Maeda: *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 1640.
- [3] 飯田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷寛夫, 沢田正三編, “新版 物理定数表”, 朝倉書店 (1997) p30.
- [4] S. Furukawa and T. Miyasato: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 5726.
- [5] T. Makimura, Y. kunii and K. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 4780.
- [6] D.H. Lowndes, C.M. Rouleau, T. Thundat, G. Duscher, E.A. Kenik and S.J. Pennycook: *Appl. Surf. Sci.* **127–129** (1998) 355