シリコンナノ微粒子の生成の動的機構と可視発光

牧村 哲也, 水田 泰治, 村上 浩一

筑波大学 物理工学系 (〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1)

Formation Dynamics and Visible Photoluminescence of Silicon Nanoparticles

Tetsuya MAKIMURA, Taiji MIZUTA, and Kouichi MURAKAMI

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

(Received January 11, 2000)

We have investigated the formation of silicon nanoparticles after pulsed-laser ablation of a silicon target into argon gas at pressures of 2-10 Torr. Growing process of silicon nanoparticles was observed by measuring light emission resulting from decomposition of the nanoparticles by using a second pulsed-laser. It was directly observed that the nanoparticles are formed on the time scale of 1 ms, depending on the ambient gas pressure. This information is expected to be quite helpful for growth control and for chemical surface-modification by using pulsed-laser light or by exposure to a pulsed reactive-gas jet. The nanoparticles exhibit visible photoluminescence after deposition. Effect of chemical modification to photoluminescence have been investigated. Brighter luminescence have been observed from silicon nanocrystallites precipitated in SiO₂ films during annealing of SiO_x films deposited using a laser ablation technique.

Key Words: Laser ablation, Dynamic formation process, Silicon nanoparticles, Visible photoluminescence

ナノ構造を有するシリコン(Si)は、既存のSi LSI技術との融合性が高い光・電子材料として盛んに研究されている¹⁻²⁰⁾。とりわけ、量子サイズ効果が顕著に発現する1nmから10nmの大きさのものが、可視発光を示すナノ微粒子としては有用である。本稿では、クリーンでパルス的であるという特徴を有するレーザーアブレーション法により作製したSiナノ微粒子について述べる。まずこれまでに知られている研究を振り返る。構造の明確なナノ微粒子を作製するには成長過程を制御することが重要で、次に我々が行った生成の動的機構について述べる。その後、可視発光Si微粒子の創製に関する研究について述べる。

1. これまでの研究

可視発光を示すナノ構造Siを作製する手法としては、陽極化成法^{1,2)}、気相成長法³⁻¹¹⁾、SiO_x膜からの固相成長法^{3,12,13)}、コロイド成長法¹⁴⁾等が用いられてきている。我々は、クリーンでパルスのレーザーアブレーション法により可視発光Siナノ微粒子を作製してきた^{3-6,10)}。この手法^{4-11,15,16)}では、Siターゲットをパルスレーザー光でアブレーションすることでSiプラズマ(ブルーム)を発生させ、これを希ガス雰囲気で行うことで冷却を行い微粒子化させる。雰囲気ガスの圧力により粒径を制御でき、例えば2TorrのHeガス雰囲気中では 2.5 ± 1.5 nmの微粒子が生成される⁴⁾。

レーザーアブレーションのパルス的であるという特徴

を利用すれば、生成する時刻に合わせて反応性のあるガスを吹き付けたり、パルスレーザー光照射を行い光励起することで、表面の化学的修飾が行える。又、初期に生成するSiガスの濃度を制御することで粒径の制御が期待できる²¹⁾。更には不純物を同時にアブレーションさせてそれを核として微粒子形成を促進させることで、不純物がドーブされたSiナノ微粒子を作製できると考えられる。このようなことを実現するためには、ナノ微粒子の生成過程を明確にしておく必要があり、これまでに様々な研究が行われてきた。

アブレーションによる初期生成物を明らかにしておくことは、どの段階で微粒子の成長を制御すればよいかを知る上で重要である。我々の研究グループでは、これに適した手法として時間・空間分解のある軟X線吸収分光装置を新たに開発し、初期生成物に関する研究を行った^{5,6,18,22)}。その結果、Siのレーザーアブレーションによる初期生成物はSiⁿ⁺イオンもしくは中性のSi⁰原子であることが明らかとなった。同様な測定を検出限界の15μsまで行ったが、時間と共に価数の低いSiⁿ⁺イオンやSi⁰原子が観測されるのみで、分子やより大きなナノ微粒子は観測できなかった。

その後報告されたSiナノ微粒子の生成過程をFig.1に模式的に示す。MuramotoらはLaser Induced Fluorescence (LIF)法を用い、アブレーション後の各時刻におけるSi原子及びSi₂分子の空間分布測定を行った¹⁶⁾。これにより、ブルームの中心付近でSi原子が消滅し、その直後にSi₂分子が数百μsの

Fig. 1 Reported formation time of silicon nanoparticles resulting from laser ablation of Si target in (a)–(c) He gas^{15,16)} and (d) Ar gas.^{8,11)} Number of Si atoms (Si), Si dimers (Si_2) and Si particles (Si_N) are schematically plotted. Disappearance of silicon atoms and subsequent formation of Si_2 molecules were observed using laser-induced fluorescence (LIF) method. Formation of silicon nanoparticles were observed using Rayleigh scattering method.

時間域で存在することが明らかとなった。その後、1msの時間スケールで微粒子が生成することをMuramotoらやGeoheganらがRayleigh散乱法により観測している^{11,15,16)}。別な試みとして、Geoheganらはアブレーションによる生成物のガス中での時間・空間分解フォトルミネッセンス(PL)を測定した^{8,11)}。その結果、Rayleigh散乱が観測されるのと同じ時間域でPLが観測された。

LIF法は Si_2 のような比較的小さな分子までしか適用できない。又Rayleigh散乱法はナノ微粒子に対してはそれほど敏感ではなく、従って十分大きく成長した微粒子のみが観測されているであろうし、ナノ微粒子が集まった集合体が観測されている可能性が高い。PL法では非発光再結合中心となるため表面のダングリングボンドが終端されている必要があるが、そのようなケースは稀である。そのため、1~10nmのサイズのナノ微粒子を感度よく検出する手法の開発が望まれる。

2. 生成の動的機構

希ガス雰囲気中でのSiナノ微粒子の生成過程を明らかにするため、これまでに様々な研究が行なわれたきたが、直接的に観測することは困難であった。可視発光に重要な1-10nmのSiナノ微粒子に対して感度があり、存在すれば必ず観測できる手法としてレーザー分解法が挙げられる。Boufendiらはシランプラズマの中で成長するSi粒子をレーザー光で分解し、その結果得られる発光を検出することで、微粒子を観測できることを示した²³⁾。我々の研究グループではこのレーザー分解法を発展させSiナノ微粒子の生成過程の研究を行った^{24,25)}。

Fig. 2 (a)に測定方法を模式的に示す。まず第一にアルゴン雰囲気中でSiターゲット(T)をNd:YAGレーザー(波長532nm, パルス幅7ns, エネルギー密度は約 $5\text{J}/\text{cm}^2$) (L_A)でアブレーションした。第二に、生成したSiナノ微粒子を分解するためにシート状にしたNd:YAGレーザー光(355nm, $2\text{J}/\text{cm}^2$) (L_D)をターゲットに平行に入射した。これによりSi

Fig. 2 Time-resolved spatial distribution of Si nanoparticles in 5-Torr Ar gas. As illustrated in image (a), decomposition laser beam (L_D) was passed through the plume region for observing Si nanoparticles after irradiation of Si target (T) with ablation laser light (L_A).

微粒子が原子状に分解されることが分光測定により明らかになっている。更に、分解により生じた高励起状態のSi原子に起因する発光の空間分布をゲート付きCCDカメラを用いて観測した。

Fig. 2 (a)–2(f)に、5TorrのArガス雰囲気中での各時間における発光分布を示す。1.2ms, 1.4ms, 3.0msのような遅い時間では分解用レーザー光が通った領域に新たに発光が誘起されているのが分かる。0.9msから3.0msの結果から明らかのように、Arガス雰囲気中では、ターゲットの近傍微粒子の生成が始まり、時間と共に広がっていく。0.9msまでの早い時間に観測されるのはブルームからの発光である。

Fig. 3の白丸は、(a) 2Torr, (b) 5Torr, (c) 10Torrの各圧力における全空間の発光量の時間変化である。どの圧力でも発光量は初期の段階で減衰した後増加し、その後徐々に減少する。初期の減衰が観測される時間域の発光は、レーザーアブレーションにより発生したブルームからの発光

Fig. 3 Total intensity in (a) 2-Torr, (b) 5-Torr and (c) 10-Torr argon gas with (O) and without (X) the second decomposition laser. Initial decay corresponds to plume thermalization and subsequent growth corresponds to formation of silicon nanoparticles.

である。実際、Fig.3の×印で示す第二レーザー光が無い場合のアブレーションのみの場合に得られる発光強度と完全に一致する。従って、どの圧力においてもブルームの発光が減衰した直後に微粒子の生成が始まると言える。すなわちブルームのエネルギーの散逸がシリコンナノ微粒子生成の律速過程であることが直接的に観測できた。また、ナノ微粒子生成はまずターゲット近傍で起き、徐々に存在する領域が広がっていく様子が観測できた。

成長が進行する時間は、2Torrで2.5-4.0ms、5Torrで1.0-1.8ms、10Torrで0.6-1.0msであり、圧力が高くなるにつれ微粒子の成長は速く進行することが明らかとなった。これは、アブレーションにより放出されたSi原子の運動エネルギーの散逸が圧力が高いほど促進されるからであると考えられる。

3. 可視発光シリコンナノ微粒子の創製

レーザーアブレーションを利用すると比較的クリーンに様々な構造のSiナノ微粒子を作製することができる。我々はその構造と発光スペクトルの関係についての研究を行なった。

ナノ微粒子は表面を構成する原子の割合が大きく、発光にも表面の化学的状態が強く依存する¹⁹⁾。Fig.4はSiナノ微粒子をガス中で成長させて堆積した後のPLスペクトルである。励起にはcw He-Cdレーザーを用い、常温で測定を行なった。大気にさらすと表面が自然酸化するがそれをフッ酸で剥がすことにより水素終端されたSiナノ微粒子を作製できる。その後大気中に放置すると表面が酸化されFig.4 (a)のように可視発光を呈するようになる¹⁰⁾。一方、Arガスで希釈した水素ガス雰囲気中でSiナノ微粒子を作製しその場で発光測定を行なうとFig.4 (b)に示すように大きくピーク位置が異なる発光が得られる。これは表面が水素終端された微粒子からの発光であると考えられる。更に、自然酸化膜で被覆されたSiナノ微粒子に水素プラズマ処理を行なうことによりSiナノ微粒子をOH基で修飾できることが確認できたが、我々が行なった範囲では発光スペクトルに有意な変化は見られなかった。

Fig.4 Photoluminescence spectra for (a) deposited silicon nanoparticles after oxidation in the air and (b) silicon nanoparticles formed in hydrogen gas diluted with argon gas.

上記のように次々にSiナノ微粒子を堆積させる手法では、堆積したナノ微粒子の上に次のナノ微粒子が堆積するため、堆積膜全体としてアモルファス状の膜になり、微粒子としての特性が現れない可能性がある。従って、個々のSiナノ微粒子を十分に隔離する必要がある。

我々は^{3,17,20)}、Siターゲットを典型的には50m Torrの酸素ガス雰囲気中でアブレーションすることによりSiO_x膜を堆積し、それを1000°Cでアニールした。これによりFig.5の断面TEM像に見られるようなSiナノ微結晶が析出したSiO₂膜を得た。析出したナノ微結晶は平均的には2.5nmの粒径を有する。発光スペクトル測定を行なったところ、前述のナノ微粒子堆積膜と比較し、10倍以上明るい発光を示し、微結晶が効果的に隔離されていることが示唆される。この析出膜は室温で明るい部屋の中でも目に見える明るい発光を示す。更に、SiO_x膜の組成を、赤外吸収分光測定により得られるSi-O-Siのストレッチングモードの振動数から見積もった。これによるとアニール前の組成に応じて発光エネルギーを1.4eV (900nm)から1.75eV (700nm)の範囲で変化させられることが分った。とりわけ、組成xが1.3-1.4の範囲の時に最も明るい発光を示す。

光材料としてSiナノ微粒子を利用することを考えると、前節で明らかとなった生成のダイナミクスの結果が有用である。ガス中で成長した時間に合わせてパルス化した酸素ガスや水素ガスを吹き付けることで、それぞれが確実に酸化膜で覆われていたり、水素終端されていたりするSiナノ微粒子を作製できると期待できる。また成長が始まるより前にErのような光機能性のある不純物をアブレーションしておくことにより、それを核とした微粒子の成長が期待される。

4. 結 び

希ガス雰囲気中でSiターゲットをレーザーアブレーションすることで可視発光Siナノ微粒子が生成する。可視発光には数nmの粒径のSiナノ微粒子が有用であるが、我々の研究グループではレーザー分解法を採用し、生成の動的機構を直接的に明らかにした。その結果、2Torr、5Torr、10Torr

Fig.5 A TEM image of silicon nano-crystallites in a SiO₂ film. Arrows point to crystallites.

のArガス雰囲気中では、それぞれ2.5-4.0ms, 1.0-1.8ms, 0.6-1.0msの時間の間にナノ微粒子が成長することが明らかとなった。堆積後大気中で表面を酸化させると、赤色の発光が観測できた。又希釈した水素ガス雰囲気中で行なうことでより高エネルギーにピークを持つ発光が得られ、表面状態を制御することが発光特性にとって重要であることが確認できた。十分に隔離したSiナノ微結晶を作製するには、一旦SiO₂膜を堆積させそれを1000°Cでアニールすることで微結晶を析出させる手法が効率的である。これにより1.4eV(900nm)から1.75eV(700nm)の範囲で連続的に発光エネルギーを変化させられる明るい発光膜が得られた。本研究で得られた成長過程の動的機構の結果を利用すれば、機能性のある不純物を含んだSiナノ微粒子や表面が酸化膜や水素で覆われたSi微粒子を作製できると期待でき、今後の研究が待たれる。

謝 辞

この研究を行うにあたり、九州大学工学部の岡田 龍雄教授、中田 芳樹博士、米国オークリッジ国立研究所のGeohegan博士、Poretzky博士には有用な議論をして頂きました。産業技術融合領域研究所の田村 誠男博士には断面TEM測定を行なって頂きました。鈴木 岳志氏(現自衛隊)には可視発光膜の研究に協力して頂きました。本研究の一部は、文部省科学研究費補助金平成9~10年の国際学術研究共同研究及び平成6~8年の基盤研究(B)の援助を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) L. T. Canham: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046.
- 2) 越田 直人: 応用物理 **66** (1997) 437.
- 3) T. Makimura, Y. Kunii, N. Ono, and K. Murakami: Appl. Surf. Sci.

- 127-129 (1998) 388.
- 4) T. Makimura, Y. Kunii, and K. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) Part 1, 4780.
- 5) 牧村 哲也, 國井 康彦, 村上 浩一: 表面 **34** (1996) 467.
- 6) 村上 浩一, 牧村 哲也: 応用物理 **67** (1998) 817.
- 7) T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, and K. Mutoh: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1772.
- 8) D. B. Geohegan, A. A. Poretzky, G. Dusher, and S. J. Pennycook: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 438.
- 9) E. Werwa, A. A. Seraphin, L. A. Chiu, Chuxin Zhou, and K. D. Kolenbrander: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 1821.
- 10) K. Murakami, T. Makimura, N. Ono, T. Sakuramoto, A. Miyashita, and O. Yoda: Appl. Surf. Sci. **127-129** (1998) 368.
- 11) D. B. Geohegan, A. A. Poretzky, G. Dusher, and S. J. Pennycook: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2987.
- 12) T. Shimizu-Iwayama, Y. Terao, A. Kamiya, M. Takeda, S. Nakao, and K. Saitoh: Nanostruct. Matter. **5** (1995) 307.
- 13) Y. Kanazawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto: Solid State Commun. **102** (1997) 533.
- 14) A. V. Alivisatos: Science **271** (1996) 933.
- 15) J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) Part 2, L563.
- 16) J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Appl. Surf. Sci. **127-129** (1998) 373.
- 17) T. Makimura, Y. Kunii, N. Ono, and K. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L1703.
- 18) 村上 浩一, 牧村 哲也, 依田 修, 宮下 敦巳: レーザー研究 **24** (1996) 963.
- 19) Y. Kanemitsu: *Optical Properties of Low-Dimensional Materials* (eds. T. Ogawa and Y. Kanemitsu, World Scientific, Singapore, 1995) Chap.5.
- 20) T. Suzuki, T. Ueda, S. Shida, T. Makimura, Craig B. Arnold, M. J. Aziz, M. Tamura, and K. Murakami: *Proc. 2nd MIMC Int. Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, Tsukuba, 1999* (National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, 1999) p.165.
- 21) T. Ifuku, M. Otake, A. Itoh, and S. Oda: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 4031.
- 22) T. Makimura and K. Murakami: Appl. Surf. Sci. **96-98** (1996) 242.
- 23) L. Boufendi, J. Hernamm, A. Bouchoule, and B. Dubreuil: J. Appl. Phys. **76** (1994) 148.
- 24) T. Makimura, T. Mizuta, T. Ueda, and K. Murakami: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Boston* **536** (1999) p.51.
- 25) T. Makimura, T. Mizuta, and K. Murakami: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) in press.

レーザーワード

可視発光するシリコンナノ微粒子

(visible photoluminescence of Si nanoparticles)

シリコンは現在重要なLSI材料である。これに発光素子を組み込むことができれば、新たなブレークスルーとなると期待できる。そもそも、バルクの結晶シリコンは、バンドギャップが1.1eVの間接遷移型であるので、近赤外で非常に微弱な発光を示すだけである。そこで様々な発光材料及び発光構造が模索されている。実はシリコンは、数nmの大きさにすると、可視域で高効率で発光するようにな

る。狭い空間の中に電子と正孔が閉じ込められるため、バンドギャップが広がり、更には電子と正孔の相互作用が強くなる結果である。発光の起源は十分には明らかになっていないが、それは1つには構造が制御されたナノ微粒子を作製する手法が確立されていないからである。レーザーアブレーションを用いたナノ微粒子生成手法は、比較的クリーンで制御性があるので、今後の研究が期待される。(牧村 哲也)