

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2007～2008
 課題番号： 19510112
 研究課題名(和文) ナノ結晶シリコン集合体のフラクタル凝集次元制御と次元性の光学特性に与える影響
 研究課題名(英文) Control of fractal dimension of Si nanocrystal assembly and its effect on the optical properties
 研究代表者
 梅津 郁朗 (UMEZU IKUROU)
 甲南大学・理工学部・教授
 研究者番号： 30203582

研究成果の概要：

バックグラウンドガス中でパルスレーザをターゲットに照射するとナノ結晶が生成する。本研究ではバックグラウンドガスにヘリウムと水素の混合ガスを用いナノ結晶を作成することによって、水素による表面水素化とナノ結晶の衝突位置が空間上と基板上で生成したナノ結晶集合体の構造を制御することに成功した。ナノ結晶の集合構造はナノ結晶間の相互作用によってナノ結晶集合体の光学的および電気伝導特性に影響を与えることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：

1. 研究開始当初の背景

ナノサイエンスの重要性がさげられる以前から半導体ナノ結晶の研究は着実に積み重ねられ、サイズ効果と表面効果を中心に種々の現象が明らかになってきた。ナノ結晶の研究の初期には如何に分散性のよいナノ結晶を作製するかが大きな課題で、凝集した試料は「品質の低い」試料とみなされていた。しかしナノ結晶単体の研究が進んでいる現在、ナノ結晶単体としての物性をこえて相互作用するナ

ノ結晶の研究が盛んになってきた。たとえばGaAlAs系では二つの量子ドットをトンネル結合させた量子ドット分子の研究が盛んになってきているし[例えばT. H. Oosterkamp et. al. Nature 395 (1998)873]、化学的手法で作製されたCdSe系のコロイドを細密充填させて格子状に配列することも盛んに行われている[例えばC. B. Murray et. al. Science 270(1995)1335]。しかしながらシリコンに対しては実験的な制約から集合体の電気伝導

に関する研究があるのみである。[例えばM. A. Rafiq et. al. J. Appl. Phys. 100(2006)0143 03] ELデバイス等の応用上の観点からも取り扱いの容易さから凝集体が使用されているが[例えばT. Yoshida et. al. J. Appl. Phys. 83, (1998) 5427], 凝集構造がランダム性を帯びているために関心は高くない。

しかしランダムに凝集した試料は必ずしも「品質の低い」試料ではなく、もし凝集が制御可能で、これによって生じる現象が定量的に議論できれば、ナノ結晶の研究に新たな方向性を持たせることが可能となる。これまでナノ結晶集合体の構造を制御する方法とナノ結晶集合体を定量的に取り扱う方法がよく知られていなかった。不活性ガス中でのパルスレーザーアブレーション法はナノ結晶を基板上に堆積させるために、容易にナノ結晶集合体を形成することができる。筆者は水素ガス中でレーザーアブレーションを行ない、表面が水素化されたナノ結晶種集合体を作製している。この凝集構造（2次構造）は5 nm程度のナノ結晶（一次構造）を単位として構成されており、ナノ結晶表面は水素化によって安定化されている。二次構造に対してフラクタル次元解析をしたところ、ガス圧の増加に伴ってフラクタル次元が変化することを明らかにした。これらの結果はナノ結晶集合体の制御に指針を与えたがレーザーアブレーションでは堆積時のパラメーターが多くより一般性を持たせる必要があった。また堆積構造と物性の相関も明確ではなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的はナノ結晶の研究に「凝集度」という方向性を与えるとともに凝集を利用して光学ギャップ等の物性の制御を試みようというものである。現在のナノ結晶の研究はサイズ効果、表面効果等を取り扱い、分散性の良いナノ結晶に対する研究が中心である。近年、二つの量子ドットの波動関数を結合させた量子ドット分子の研究等が行われているものの、凝集したナノ結晶の物性という概念は定着していない。この原因は凝集現象が定量的に評価することが困難であり、科学の機軸に乗せづらいことにある。逆に科学の機軸に乗れば凝集はナノ材料の設計指針を与える武器となろう。筆者は近年パルスレーザーアブレーション法によるシリコンナノ結晶の生成過程を明らかにし、凝集構造のフラクタル次元を3から1.7まで変化させることを可能にした。フラクタル次元を用いれば凝集度を定量的に評価することが可能となり、凝集性の物

性に与える影響を議論することが可能となる。

凝集過程において一次構造の表面水素の存在は本質的である。水素とヘリウム混合ガスを用い、その分圧を変化させれば表面水素化度を通して融着度の制御も期待できる。融着した試料ではナノ結晶間の波動関数の重なり合いは大きくなり、より量子ドット分子的な振る舞いが強くなるはずである。従って融着度の制御もナノ結晶集合体としての物性制御には重要な課題である。しかし現状ではまだ定量的な扱いはしていないため、本研究で凝集構造の制御と定量化をさらに推し進め、凝集構造、特に次元性と光学的、電子輸送的物性の相関を定量的に明らかにしていく。

このように本研究ではナノ結晶集合体（ネットワーク）としての物性に対する理解を与えるとともに、ナノ材料の設計に凝集性を利用できるようなモデルを構築していくのが大きな目的である。

3. 研究の方法

従来筆者の作製していた試料は表面が水素化され融着度が少ないが、融着度を変化させて制御することも重要である。融着度が増大すれば波動関数の重なりが大きくなり量子準位の分裂幅が大きくなると予想される。そこで、あえて表面水素濃度を減少させ融着をさせることによって融着の効果を観測した。バックグラウンドガスの圧力を変化させれば次元性を、水素分圧を変化させれば融着度を制御することが可能であろうとの新しい視点である。前者からは配置の効果を後者からは波動関数の重なり効果を議論することが可能となる。

試料の物性の評価は主に光吸収と電気伝導を中心に行った。ナノ結晶単体の特性が作成条件によって変化しては凝集の効果の議論は困難である。もっとも問題になるのは粒径の変化であるが、筆者の試料の場合には前述のように一次構造の粒径は作製条件に鈍感で、本研究の範囲では問題ない範囲である。従って凝集の効果が直に観察できるのが特徴である。

もしナノ結晶間に強い波動関数の重なりが存在すれば、量子準位が分裂し光学ギャップの変化が期待できる。また電気伝導はナノ結晶間を伝わっていくため、光学ギャップよりもより凝集構造の影響を受けやすいと考えられる。筆者はこのナノ結晶集合体が低温でホッピング伝導機構に従うことを明らかにしている。ホッピング伝導は伝導経路の次元性に依存するため試料の次元性を反映し

て変化するはずである。そこで凝集構造の次元性が電気伝導メカニズムに与える影響を電気どんどドの温度依存性から考察した。

4. 研究成果

本研究ではナノ構造集合体形成を制御する手法を確立するためにいくつかの方法を試みた。それらを以下に述べるが表面を制御することによって凝集構造を制御している例は内外に存在しないと認識している。特に以下(4)に述べるように水素分圧という簡便な方法によって凝集構造が制御可能となったことは意味が大きいと考えている。また、水素分圧と総ガス圧を制御し凝集体構造を調べたことによってナノ結晶生成メカニズムが明らかになってきたことは今後レーザーアブレーションを利用する上で重要である。本研究では当初目標にしていたフラクタル次元解析と光学的性質の観測に関しては以前に対して大きな進展は見られなかったが次元性の制御という観点では大きく進展させることが出来た。特に電気伝導度の測定はナノ結晶集合体の集合次元性と表面構造によるカップリングの強さが反映される結果となり本研究の方向性の正しさを示唆している。ナノ結晶の生成、表面の安定化、凝集に対して提唱されたモデルは各測定と矛盾が無く、ナノ結晶形成から特性まで一貫した研究は他に例がないと思われる。さらにこの成果を応用に結びつけるために光触媒の生成も行いこの研究の応用範囲の広さとその例を示したことも大きな意味があると考えている。以下に個々の研究成果について述べる。

(1) 積層構造による凝集度制御

凝集構造を任意に変化させるためにナノ結晶の堆積量を減らし絶縁膜を挿入することによってナノ結晶の孤立化を試みた。この際、絶縁層に酸化膜を用いるとナノ結晶は酸化してしまうが窒化膜を用いれば良好な構造が得られることを実験的に明らかにした。

(2) コアシェル構造の作成

筆者が提唱しているナノ結晶生成モデルから考察すると反応性ガス中ではパルスレーザーアブレーション法ではコアシェル型のナノ結晶が簡便に作成可能であるはずである。このような視点から作成された試料を電子顕微鏡で観察したところ粒径が7nm程度のシリコンをコアにもち2nm程度の窒酸化膜をシェルにもコアシェル構造が確認できた。凝集構造は表面に依存するためにシェル構造が制御できたということは凝集構造を制御するための基礎を大きく進展させたことになる。また

コアシェル構造の形成は筆者のナノ結晶生成モデルの妥当性が検証されたことを意味しその意義は大きい。

(3) ナノ構造の自己組織化

柱状の凝集構造を持つ試料の柱状構造の画像解析を行ったところ一見柱の太さ、および間隔はランダムに見られる。しかし画像の濃淡を数値化し自己相関を取ったところ非常によい周期性が見られた。しかもこの周期性は表面水素被覆率を変化させることによって変化する。これは、一見ランダムに見られる凝集構造も実は何らかの規則性に従い自己組織化構造をとっていることを示す。

(4) ナノ結晶集合体構造に対する水素分圧と総ガス圧の効果

バックグラウンドガスにヘリウムと水素の混合ガスを用い、総ガス圧と水素分圧を変化させてナノ結晶集合体の凝集構造を観察した。その結果、凝集構造に対する総圧および水素の効果は鮮明にすることが可能となった。低い総ガス圧のもとでは水素分圧の上昇とともにナノ結晶の表面水素化によって空孔度が上昇した。それに対して、高い総ガス圧の下では水素分圧が低いときには大きな繊維状構造をとり堆積物は粗な構造となり、水素分圧を上昇させると繊維状構造の成長は少なく密な構造をとる。これは水素ガスによる表面水素化がナノ結晶の凝集を妨げ、総ガス圧が高いときにはナノ結晶の凝集がガス中で起き、低いときには基板上で起きるためと考えたと説明がつく。さらにターゲット-基板間距離、レーザーフルエンスを変化させて同様に形状を調べたところ、ガス圧の効果はターゲット-基板間距離とルームの大きさの相対関係が重要であるということが示唆された。これは筆者の以前提唱したナノ結晶生成モデルの妥当性を支持する物であり、そこにかけていた表面構造の影響を明らかにしたという点で重要な結果であろう。

(5) ナノ結晶集合体に対する光学ギャップの集合体構造依存性

比較的密に詰まった柱状の二次構造をとるシリコンナノ結晶集合体の光吸収を測定したところ、二次構造の空孔度の増加とともに光学ギャップが広がる結果を得た。ナノ結晶の配置と単純な相互作用を仮定し、伝達積分を計算したところ傾向をよく再現できた。その結果を図1に示す。これはナノ結晶間の相互作用を表面水素によって制御できたことを意味し、重要な結果である。しかしなが

ら1次元構造を持つ試料に関しては試料の堆積量が少なく信頼性のある光吸収の結果は得られなかった。この点に関しては今後の課題が残された。

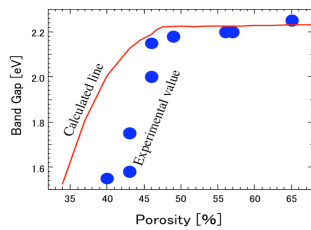
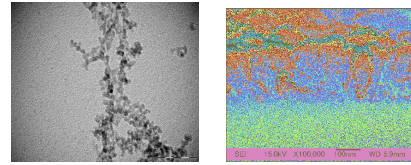


図1 空隙度とバンドギャップの関係実験値は計算結果と同様な傾向を示す

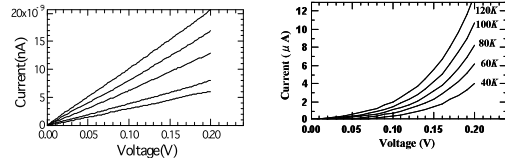
(6) ナノ結晶集合体に対する電気伝導機構の集合体構造依存性

前項(4)で得られた結果を用いて1次元のおよび3次元のシリコンナノ結晶集合体を作成した。その電子顕微鏡写真を図2(a)および(b)に示す。またこの二種類の試料の電気伝導を40Kから102Kの間で測定した結果を図3(a), (b)に示す。1次元の集合体の電気伝導は線形でありコンダクタンスは $G(T) \sim \exp[-(T_0/T)]^{1/2}$ と表すことが出来、凝集構造を反映した1次元系のバリアブルレンジホッピング伝導であると解釈できる。それに対して、3次元の集合体では非線形な電気伝導を示す。各曲線は電圧方向に平行移動をすると重なることから、移動させた電圧を閾値とする電気伝導現象に見受けられる。これはランダムなクーロンブロケイドを仮定し、印加電圧によって伝導パスを形成するパーコレーション伝導と考えるとうまく説明がつく。Middletonら[A. A. Middleton and N. S. Wingreen, Phys. Rev. Lett. 71, 3198 (1993)]によると、このような系では印加電圧を V_{appl} 、閾値電圧を V_t とすると $I \propto (V_{\text{appl}} - V_t)^c$ とあわせる。実験値とあわせると $c = 3.15$ となり、3次元の集合体であることとよく一致する。また、このようは電気伝導はナノ結晶同士のカップリングの弱い場合に起こる物であって3次元構造は表面で水素が被覆されていることを考えるとうまく説明がつく。1次元構造はガス中で表面が水素化される以前に凝集構造を形成し3次元構造は表面が水素化された後に基板上で凝集構造を形成すると考えると前項(4)で考察した表面形成メカニズムとよく一致する。



(a) (b)

図3 (a)高ガス圧(1100Pa)で作成された1次元の集合体と(b)低ガス圧(260Pa)で作成された3次元の集合体。



(a) (b)

図4 (a), (b)はそれぞれ図3(a), (b)と同等の集合体構造を持つ試料のIV特性

(7) ナノ結晶集合体で形成された光触媒

ナノ結晶集合体の粗密度の制御を光触媒の表面構造の制御に応用すれば光触媒効果の向上につながると考えられる。InTaO₄は紫外での光触媒性を持つことが知られているがNiをドープしたInNiTaO₄は可視光で吸収を持つことが知られている。そこでナノ結晶構造体の制御手法をInNiTaO₄に適用すれば理想的な可視光応答型の光触媒が期待できる。実験を行ったところ化学量論比に近いInNiTaO₄ナノ結晶を作成することに成功し、InTaO₄にはない可視光での光吸収を確認した。この凝集構造体から光触媒機能も確認したが量子効率依然低い。実用化にはさらなる研究が必要であるが本研究の応用展開としての道を開いたという点では重要な結果であると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)
(定期刊行論文)

• T. Yoshida, H. Toyoyama, I. Umezu and A. Sugimura

InTaO₄-based nanostructures synthesized by reactive pulsed laser ablation, Applied Physics A, **93**, 961-966 (2008)

• L. Wei, I. Umezu and A. Sugimura

Evolution of Energy Transfer Process between Quantum Dots of Two Different Sizes during the

Evaporation of Solvent

Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, **47**, 6592-6595 (2008)

• I. Umezu, M. Takata and A. Sugimura
Surface hydrogenation of silicon nanocrystallites during pulsed laser ablation of silicon target in hydrogen background gas, J. Appl. Phys., **103**, 114309, 1-5 (2008)

• I. Umezu, T. Makino, M. Inada, K. Matsumoto and A. Sugimura

Oxidation processes of surface hydrogenated silicon nanocrystallites prepared by pulsed laser ablation and their effects on the photoluminescence wavelength, J. Appl. Phys., **103**, 024305, 1-8 (2008)

• I. Umezu, I. Kondo and A. Sugimura
Formation of surface stabilized Si nanocrystal by pulsed laser ablation in hydrogen gas, Applied Physics A, **93**, 717-720 (2008)

• I. Umezu, A. Sugimura, M. Inada, T. Makino, K. Matsumoto and M. Takata

Formation of nanoscale fine-structured silicon by pulsed laser ablation in hydrogen background gas

Phys. Rev. B, **76**, 045321-045310 (2007)

(国際会議プロシーディングス)

• M. Gibo, M. Inada, T. Saitoh, I. Umezu and A. Sugimura

Collective transport in silicon nanocrystal assembly

Proceedings of The International Meeting for Future of Electron Devices 2008, pp. 115-116

• A. Sugimura, M. Gibo, M. Inada, T. Saitoh and I. Umezu

Collective Transport in Silicon Nanocrystal Assembly Prepared by Laser Ablation Method, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1145 MM04-02-01-MM04-02-05 (2008)

• I. Umezu, H. Minami, H. Senoo and A. Sugimura

Synthesis of photoluminescent colloidal silicon nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids, J. Phys.: Conf. Ser., **59**, 392-395 (2007)

• I. Umezu, M. Koyama, T. Yoshida and A. Sugimura

Effects of surface oxidation on optical absorption of silicon nanocrystallites

Proceedings of 28th international conference on the physics of semiconductors, **893**, 1433 (2007)

• I. Umezu, M. Inada, T. Makino and A. Sugimura

Fractal growth of silicon nanocrystallites during pulsed laser ablation

Proceedings of 28th international conference on the physics of semiconductors, **893**, 43 (2007)

• M. Takiya, I. Umezu, M. Yaga and M. Han
Nanoparticle formation in the expansion process of a laser ablated plume

J. Phys.: Conf. Ser., **59**, 445-448 (2007)

• M. Takata, I. Umezu and A. Sugimura
Plume analysis during pulsed laser ablation of silicon in hydrogen gas

J. Phys.: Conf. Ser., **59**, 575-578 (2007)

• A. Sugimura, M. Koyama, M. Inada, T. Yoshida and I. Umezu

Mechanism of Electron-Hole Pair Generation and Light Emission for Electro-Luminescence Devices with Silicon Nano-Crystals Prepared by Laser Ablation Method

Proceedings of 28th international conference on the physics of semiconductors, **893**, 1433 (2007)

[学会発表] (計 21 件)

(国際会議)

• M. Inada, M. Gibo, H. Yamamoto, I. Umezu, T. Saitoh and A. Sugimura, "Variable range hopping conduction in chain-like silicon nanowires" Mat. Res. Soc. Symposium (2008 MRS spring meeting), San Francisco, USA (2008).

• M. Gibo, M. Inada, T. Saitoh, I. Umezu and A. Sugimura, "Collective transport in silicon nanocrystal assembly" International meeting for future of electron devices, Kansai (2008 IMFEDK), Osaka, Japan(2008)

• T. Yoshida, H. Toyoyama, I. Umezu and A. Sugimura, "Synthesis of Ni-doped InTaO₄ nanocrystallites by reactive pulsed laser ablation for application to visible-light-operating photocatalysts", 6th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Sapporo, Japan, 2008.9.

• A. Sugimura, M. Gibo, M. Inada, T. Saitoh, I. Umezu, "Collective transport in silicon nanocrystal assembly prepared by laser ablation method" Mat. Res. Soc. Symposium (2008 MRS fall meeting), Boston, USA MM04-02. (2008).

• T. Yoshida, H. Toyoyama, I. Umezu, and A. Sugimura, "InTaO₄-based nano-structures synthesized by reactive pulsed laser ablation", 9th International Conference on Laser Ablation, September 24-28 2007, Tenerife, Spain

• I. Umezu, H. Senoo and A. Sugimura "REACTION BETWEEN AMBIENT AND EJECTED TARGET MATERIAL DURING PULSED LASER ABLATION IN WATER" 9th International Conference on Laser Ablation, September 24-28 2007, Tenerife, Spain

• I. Umezu, I. Kondo and A. Sugimura "FORMATION OF SURFACE STABILIZED Si NANOCRYSTALLITES BY PULSED LASER ABLATION IN HYDROGEN BACKGROUND GAS" 9th International Conference on Laser Ablation, September 24-28 2007, Tenerife, Spain

• T. Takiya, I. Umezu, A. Sugimura, H. Kaita, T. Tonoura, H. Yoshida and S. Ueguri "DECREASE

IN THE BONDING TEMPERATURE OF METAL BY USING NANOPARTICLES PREPARED BY PULSED LASER ABLATION” 9th International Conference on Laser Ablation, September 24-28 2007, Tenerife, Spain

・ W. Lu, Y. Tokuhiko, I. Umezu, A. Sugimura and Y. Nagasaki “Excitation energy transfer based on trap states of CdS quantum dots” Nanoinsight 2007 international conference, march 10-17 2007 Luxor, Egypt,

(国内学会)

・ (招待講演) 水素ガス中でのパルスレーザーアブレーション過程でのシリコンナノ構造体の形成; 梅津郁朗, 杉村 陽; レーザー学会 徳島大学 2009年1月

・ パルスレーザーアブレーション法によって作製されたSiナノ結晶集合体における電子輸送特性; 宜保学, 稲田 貢, 梅津郁朗, 齋藤正, 杉村陽; レーザー学会 徳島大学 2009年1月

・ 反応性パルスレーザーアブレーション法によるNiドープInTaO₄ナノ結晶の作製と可視光応答性; 豊山博一, 吉田岳人, 梅津郁朗, 杉村陽; レーザー学会 徳島大学 2009年1月

・ レーザーアブレーション法での二つのプラズマ間の相互作用
山本成輝, 梅津郁朗, 杉村陽; レーザー学会 徳島大学 2009年1月

・ レーザーアブレーション法におけるSiナノ結晶の集合体構造の形成に対する表面水素化の効果; 大久保句人, 梅津郁朗, 杉村 陽; 応用物理学会、中部大学 2008年9月4日

・ Siナノ結晶集合体における電子輸送特性; 宜保学, 稲田 貢, 梅津郁朗, 齋藤 正, 杉村 陽; 応用物理学会、中部大学 2008年9月4日

・ Siナノ結晶集合体へのPイオンドーピング; 平田圭, 宜保学, 吉田謙一, 稲田 貢, 梅津郁朗, 長町信治, 齋藤 正, 杉村 陽; 応用物理学会、中部大学 2008年9月4日

・ CdSeナノ粒子における発光寿命の濃度依存特性; 田井浩平, Wei Lu, 梅津郁朗, 杉村 陽; 応用物理学会、中部大学 2008年9月4日

・ 反応性パルスレーザーアブレーション法によるInTaO₄系ナノ構造体の作製II -Niドーピングの効果-; 豊山博一, 吉田岳人, 梅津郁朗, 杉村 陽; 応用物理学会 日本大学理工学部 船橋キャンパス 2008年3月30日
日本物理学会 第62回年次大会

・ アルキル基表面修飾Siナノ粒子の表面化学状態と光物性; 高嶋直也, 田中章順, 保田英洋, 梅津郁朗; 日本物理学会 北海道大学 2007年9月

・ パルスレーザーアブレーション法で作製したSiナノ結晶集合体の電子伝導機構; 宜保学, 稲田 貢, 梅津郁朗, 齋藤 正, 杉村 陽; 応用物理学会 北海道工業大学 2007年9月8日

・ ブチル基表面修飾 Si ナノ粒子の表面化学状態と光物性; 高嶋直也, 田中章順, 保田英洋, 梅津郁朗; ナノ学会 つくば市 2007年5月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅津郁朗 甲南大学教授 30203582

(2) 研究分担者

杉村陽 甲南大学理工学部教授 30278791

稲田貢 関西大学 工学部講師 00330407

(3) 連携研究者

なし

以上