

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510120

研究課題名（和文） パルス励起プロセスを用いたナノ結晶構造体の能動的制御

研究課題名（英文） structural control of nano-materials by pulsed excitation processes

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（和文）：

ガス中でのパルスレーザーアブレーション法を用いて、Si と Ge のターゲットに対して 2 種類のレーザーを照射し、ターゲットから放出したプルームを正面衝突させた。対向プルームの影響は雰囲気ガス圧によって変化し、300Pa 程度で最も相互作用が大きかった。それに対して低ガス圧では分子粒的に振る舞い、高圧では閉じ込めの効果で影響が少なく相互作用は顕著ではなかった。堆積物は、ナノ粒子であり、このナノ粒子は Si と Ge の混晶であるが局所的には Si と Ge のナノ粒子の結合体が形成されている可能性がある。

研究成果の概要（英文）：

Si and Ge targets are irradiated by pulsed lasers, and the plumes during pulsed laser ablation was collided head-on to prepare hybrid-nanoparticles. The effect of collision was apparent around 300 Pa and was little when gas pressure is much lower or higher. Expansion of plume is molecular flow like at lower gas pressure and is confined at higher background gas pressure. The deposits are nanoparticles of Si and Ge alloy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：半導体材料

科研費の分科・細目：

キーワード：レーザーアブレーション、ナノ結晶、非平衡プロセス、レーザープロセッシング、結晶成長、プルーム

## 1. 研究開始当初の背景

筆者は研究開始当初までに水素ガス中でのパルスレーザーアブレーション（PLA）法によってシリコンのナノ結晶の作成を行っていた。ターゲットからの放出原子種は凝集し 1) 原子種 2) ナノ液滴 3) ナノ結晶と時

間とともに成長していく。さらにプルームが十分小さければナノ結晶はプルーム中で衝突しナノ結晶集合体を形成する。このような成長過程の研究から、ナノ結晶生成の時間的な成長をコントロールすれば新たなナノ結晶複合体が形成可能であるという着想に至

った。プルーム衝突によるナノ結晶成長過程の制御という試みは筆者の知る限りでは例がない。

## 2. 研究の目的

上記のような着想の妥当性を検証し、非平衡プロセスを用いたナノ構造制御を行うのが本研究の将来的な目的である。この目的を達成するためには衝突時のプルームの振る舞いを明らかにすることと堆積物の構造を明らかにすることが必要となる。そこで本研究ではこの両者を明らかにし非平衡プロセスを用いたナノ構造制御の実現性を検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では二つのターゲットを対向位置に配置しそれぞれに時間遅延制御可能な二つのパルスレーザーを照射しPLAを行った。ターゲットにはシリコンとゲルマニウムを用いた。この二つを用いた理由はこれらが代表的な半導体であるとともに単元素半導体であり様々な解析を単純化することができるからである。プルームの時間的、空間的発展はICCDカメラで観測する。プルームの衝突過程の振る舞いは流体シミュレーションと比較をおこなう。特に衝撃波の影響を考慮する場合にはシミュレーションは有用なツールであり、実験と比較することによってプルームの基礎的な挙動を解析する。

プルームの観察の後、筆者のこれまでのモデルに基づき実際に基板に試料を堆積させる。遅延時間を制御することによって混晶ナノ結晶、コアシェルナノ結晶、異種ナノ結晶結合体になりうる条件を予測しつつ堆積を行う。堆積物に対してTEM, SEMによる形状の観察、ラマン散乱によるボンドの評価を行い有望な試料に対してEDSを用いた分析TEMの測定を行い、作成されたナノ構造体の分析を行う。

以上の実験的な結果をまとめて、筆者がこれまでに提唱しているモデルをより深く掘り下げる。

## 4. 研究成果

構築したダブルレーザーアブレーションの系を用いてICCDと分光器を用いて二つのプルームの時間的、空間的発展のスペクトルの観察をおこなった。その結果、プルームの膨張過程は対向するプルームの進展の影響を受けることが確認できた。特にターゲット間距離を10mm以下に狭めた場合には、プルームの衝突後、一旦消滅した発光が再び観察された。この原因は不明確ではあるが二つの

プルームが激しく衝突することによって運動エネルギーがプルームの再励起を引き起こしているものと考えられる。これは当初予想しなかった現象で、大変興味深い。

PLA法では様々なプロセスパラメータが存在する。衝突を観察するのに最適なレーザーフルエンスと基板・ターゲット間距離を設定した。この条件の下で、レーザー照射のタイミングを同期させ、雰囲気ガス圧を変化させたところ、低ガス圧では放出ガス種は分子流的に振る舞うため、また高ガス圧下ではプルームの閉じ込め効果が顕著となるため、プルームの衝突の影響を強く受けなかった。これらに対して270Pa程度においては二つのプルームの衝突の影響は顕著であると言う結果が得られた。このプルームの衝突過程をより深く理解するため、流体シミュレーションも行った。その結果、流体モデルが成立する範囲では定性的に実験と同様な結果が得られ、さらに対向プルームの衝撃波の影響も無視できないことが明らかになった。二つのプルームの衝突位置に堆積基板を配置し堆積物の透過電子顕微鏡撮影を行ったところ、ナノ粒子の堆積が観察された。このナノ粒子に対して数nmの空間分解能で成分分析を行ったところSiとGeの信号が得られた。270Paで作製された試料は空間的に均一でSiとGeの混晶と考えられるが、2700Paで作製されたものは局所的に組成比の均一性に変化が見られる部分があり、SiとGeナノ結晶の複合体が得られている可能性が示唆された。

レーザー照射のタイミングを自由に制御できることがダブルレーザーアブレーション法の利点の一つである。そこでSiターゲットを照射した後に時間遅延をかけてGeターゲットを照射した。遅延時間が1 $\mu$ 秒以下では同時照射と顕著な違いが見られなかった。遅延時間を5 $\mu$ 秒程度にすると既にエネルギーを失い消光していたSi原子種がGeとの衝突によって再発光する現象が見られた。これはGe種の膨張によって引き起こされる衝撃波の影響が大きいことを意味する。さらに流体シミュレーションによれば時間遅延によって乱流の形成が助長される。このように時間遅延の効果は様々な新しい効果を引き起こすことが分かった。

以上のように本研究では衝突によるプルームの挙動を明らかにし、複合体構造を形成する条件を提示した。二つのプルームを正面衝突させてナノ結晶を作成した例はなく新しい複合ナノ結晶作成技術を提示できたことが重要な結果である。この方法は制御パラメータも豊富であることから今後の構造制御の任意性と発展性が高いと考えられる。

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 17 件)

- 1) 梅津郁朗, 香. 淳, 川邊大介, 松田祐樹, 中川 将, 杉村 陽  
パルスレーザーメルティング法によって深い準位をとる不純物を過飽和ドーブしたシリコンの赤外光吸収  
電気学会研究会資料 光・量子デバイス研究会 **OQD12** 47-50(2012)DOI 無 査読無
- 2) T. Takiya, N. Fukuda, I. Umezu, A. Sugimura, S. Ueguri, H. Yoshida and M. Han  
Low Temperature Bonding of Metals by Deposition of Nanoparticles at the Interface Appl. Phys. Res. **4** 42-47(2012) DOI10.5539/apr.v4n1p42 査読有
- 3) T. Yoshida, S. Kakumoto, A. Sugimura and I. Umezu  
Synthesis of GaN nanocrystallites by pulsed laser ablation in pure nitrogen background gases  
Appl. Phys. A **104** 907-911(2011) DOI10.1007/s00339-011-6438-5 査読有
- 4) I. Umezu, S. Okubo and A. Sugimura  
Effect of Non-equilibrium Pulsed Ejection of Si Species into Background Gas on the Formation of Si Nanocrystallite and Nanocrystal-film  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1305** mrsf10-1305-aa1317-1336 1301-1306(2011) DOI; 10.1557/opl.2011.87 査読有
- 5) I. Umezu, A. Kohno, J. M. Warrender, Y. Takatori, Y. Hirao, S. Nakagawa, A. Sugimura, S. Charnvanichborikarn, J. S. Williams and M. J. Aziz  
Strong mid-infrared optical absorption by supersaturated sulfur  
doping in silicon  
Proceedings of 30th international conference on the physics of semiconductors (AIP Conf. Proc.) 51-52(2011) DOI; 10.1063/1.3666252 査読有
- 6) H. Toyoyama, T. Yoshida, I. Umezu and A. Sugimura  
Synthesis of InTaO<sub>4</sub> -based nanocrystallites by reactive pulsed laser ablation and photocatalytic properties  
Mem. Konan Univ., Sci. & Eng., **57** 1-15(2011) DOI 無 査読無
- 7) S. Nakagawa, M. Naito, A. Kohno, T. Yoshida, A. Sugimura, J. M. Warrender, J. Williams, S. Charnvanichborikarn, M. J. Aziz and I. Umezu  
Preparation of single crystalline silicon layer supersaturated with sulfur by pulsed YAG laser

melting method

Mem. Konan Univ.. Sci. & Eng. Ser. **57** 29-34 (2011) DOI 無 査読無

8) 梅津郁朗

ガス中パルスレーザーアブレーションでの Si ナノ構造の生成過程に対するパルス励起の効果

レーザー加工学会誌 **17** 93-98(2010) DOI 無 査読有

9) I. Umezu, S. Yamamoto and A. Sugimura

Emission induced by collision of two plumes during pulsed laser ablation

Appl. Phys. A: **101** 133-136(2010) DOI: 10.1007/s00339-010-5772-3 査読有

10) I. Umezu, Y. Nakayama and A. Sugimura

Formation of core-shell structured silicon nanoparticles during pulsed laser Ablation

J. Appl. Phys. **107** 094318 1- 3(2010) DOI; 10.1063/1.3374660 査読有

11) K. Tai, W. Lü, I. Umezu and A. Sugimura

Inter-Dot Distance Dependence of Photoluminescence Properties in CdSe Quantum Dot Systems

Appl. Phys. Express **3** 035202 1-3(2010) DOI: 10.1143/APEX.3.035202 査読有

12) B. P. Bob, A. Kohno, S. Charnvanichborikarn, J. M. Warrender, I. Umezu, M. Tabbal, J. S. Williams and M. J. Aziz

Fabrication and Sub-Bandgap Optical Properties of Silicon Supersaturated with Chalcogens by Ion Implantation and Pulsed Laser Melting

J. Appl. Phys. **107** 123506 1-5 (2010) DOI; 10.1063/1.3415544 査読有

13) T. Yoshida, H. Toyoyama, I. Umezu and A. Sugimura

Synthesis of Ni-doped InTaO<sub>4</sub> nanocrystallites by reactive pulsed laser ablation for application to visible-light-operating photocatalysts

Appl. Surf. Sci. **255** 9634-9637 (2009 ) DOI; 10.1016/j.apsusc.2009.04.124, 査読有

14) 梅津郁朗

パルスレーザーアブレーション過程での放出種の動的進展の観測

分光研究 **58** 120-121(2009) DOI 無 査読無

15) K. Tai, W. Lu, I. Umezu and A. Sugimura

Fluorescence Resonance Energy Transfer and Concentration Quenching Effect in CdSe Quantum Dot System

Mem. konan Univ. , Sci. & Eng Ser. **56** 11-20 (2009) 査読無

16) S. Nakagawa, I. Umezu and A. Sugimura

Simulation of effect of pulse width on super saturated doping by pulsed laser melting method

Mem. konan Univ. , Sci. & Eng Ser. **56** 1-9  
(2009) DOI 無 査読無

17)K. Hirata, M. Gibo, K. Yoshida, M. Inuda, I. Umezu, S. Nagamachi, T. Saitoh and A. Sugimura

Effect of Phosphorus Ion Doping for Silicon Nanocrystal Assembly

Mem. konan Univ. , Sci. & Eng Ser. **56** 21-30  
(2009) DOI 無 査読無

〔学会発表〕(計 40 件)

1)吉田岳人, 八木信賢, 中郷 力, 杉村 陽, 梅津郁朗

反応性パルスレーザーアブレーション法による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の結晶性制御と光触媒機能

応用物理学会 2012/3/16 早稲田大学

2)藤井里沙, 横山泰寛, 土井健太郎, 福岡 寛, 杉村 陽, 富永 望, 須佐 元, 梅津郁朗

パルスレーザーアブレーション法におけるプラズマ正面衝突過程の流体シミュレーション

応用物理学会 2012/3/16 早稲田大学

3)T. Yoshida, N. Yagi, A. Sugimura and I. Umezu

Controlling for crystal structures and morphologies of TiO<sub>2</sub> nanoparticles deposited by reactive pulsed laser ablation for photocatalyst applications

11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON LASER ABLATION  
Playa del Carmen México 2011 Nov. 13-19

4)I. Umezu, N. Sakamoto, H. Fukuoka, Y. Yokoyama, K. Nobuzawa and A. Sugimura

Effect of collision between plumes during pulsed laser ablation on plume expansion dynamics and on formation of hybrid nanoparticles

11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON LASER ABLATION  
Playa del Carmen México 2011 Nov. 13-19

5)H. Fukuoka, M. Yaga, T. Takiya and I. Umezu

Effects of Compressible flow on Pulsed Laser Ablation under high background gas pressure

11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON LASER ABLATION  
Playa del Carmen México 2011 Nov. 13-19

6)横山泰寛, 延澤功一郎, 福岡 寛, 杉村 陽, 梅津郁朗

ダブルレーザーアブレーション法による複合ナノ結晶の作成

応用物理学会 2011/9/1 山形大学

7)八木信賢, 梅津郁朗, 杉村 陽, 吉田岳人

酸素ガス中のパルスレーザーアブレーション法(PLA)による TiO<sub>2</sub> ナノ結晶構造の制御

応用物理学会 2011/9/1 山形大学

8)松本啓志, 吉田岳人, 梅津郁朗, 杉村 陽, 豊山博一, 田中 潤

反応性パルスレーザーアブレーション法による In<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>TaO<sub>4</sub> と NiO<sub>x</sub> の複合ナノ構造体の作製

応用物理学会 2011/9/1 山形大学

9)松田祐樹, 中川 将, 高取裕樹, 内藤宗幸, 杉村 陽, 梅津郁朗

硫黄を過飽和ドーピングした Si 単結晶のキャリア生成

応用物理学会 2011/9/1 山形大学

10)川邊大介, 杉村 陽, 梅津郁朗

パルスレーザーメルトニングによる Si への Ti の過飽和ドーピング

応用物理学会 2011/9/1 山形大学

11)坂永 勇, 稲田 貢, 齊藤 正, 川崎英也, 岩崎泰彦, 山田俊樹, 梅津郁朗, 杉村 陽

Au 超クラスターからの発光機構

応用物理学会 2011/9/1 山形大学

12)福岡 寛, 屋我 実, 滝谷俊夫, 梅津郁朗  
ガス中におけるレーザーアブレーションへの圧縮性流体モデルの応用

応用物理学会 2011/8/31 山形大学

13)坂永 勇, 松末和憲, 稲田 貢, 齊藤 正, 川崎英也, 岩崎泰彦, 山田俊樹, 梅津郁朗, 杉村 陽

Au<sub>25</sub> 超クラスターからの発光機構

応用物理学会 2011/3/26 神奈川工科大学

14)八木信賢, 角本宗一郎, 梅津郁朗, 杉村 陽, 吉田岳人

酸素ガス中のパルスレーザーアブレーション法(PLA)による TiO<sub>2</sub> ナノ結晶構造の制御

応用物理学会 2011/3/25 神奈川工科大学

15)延澤功一郎, 横山泰寛, 福本臣吾, 杉村 陽, 梅津郁朗

ダブルレーザーアブレーション法による複合ナノ粒子の創成

応用物理学会 2011/3/25 神奈川工科大学

16)高松義弘, 香野 淳, Warrender J. M., Charnvanichborikarn S., Aziz M. J., 杉村 陽, 梅津郁朗

硫黄を過飽和ドーピングした Si 単結晶の中赤外吸収の温度依存特性

応用物理学会 2011/3/25 神奈川工科大学

17)寺嶋 秀, 小泉亮太, 稲田 貢, 齊藤 正, 梅津郁朗, 杉村 陽

室温における P ドープ Si ナノ結晶集合体の光伝導特性

応用物理学会 2011/3/25 神奈川工科大学

18) 吉田岳人, 梅津郁朗, 杉村 陽  
反応性ガス中レーザーアブレーションによる化合物半導体ナノ結晶の創製-可視光応答型光触媒を目指して-  
応用物理学会 2011/3/24 神奈川工科大学

19) I. Umezu, S. Okubo and A. Sugimura  
Effect of Non-equilibrium Pulsed Ejection of Si Species into Background Gas on the Formation of Si Nanocrystallite and Nanocrystal-film  
MRS fall meeting Boston 2010/11/29-12/03

20) 八木信賢, 梅津郁朗, 杉村 陽, 吉田岳人  
酸素ガス中のパルスレーザーアブレーション法(PLA)によるTiO<sub>2</sub>ナノ結晶集合体構造の制御  
応用物理学会 2010/9/15 長崎大学

21) 角本宗一郎, 梅津郁朗, 杉村 陽, 吉田岳人  
反応性パルスレーザーアブレーション法によるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ結晶の作製II  
応用物理学会 2010/9/15 長崎大学

22) 香野 淳, 岡島敏浩, 田尻恭之, 隅谷和嗣, Supakit Charnvanichborikarn, Jeffrey M. Warrender, James S. Williams, 梅津郁朗, Michael J. Aziz  
パルスレーザーメルティング(PLM)法により作製したカルコゲン過飽和ドーパ Si の赤外光吸収と局所構造の相関  
応用物理学会 2010/9/14 長崎大学

23) 寺嶋 秀, 小泉亮太, 稲田 貢, 齋藤 正, 梅津郁朗, 杉村 陽  
Si ナノ結晶集合体の光伝導特性  
応用物理学会 2010/9/14 長崎大学

24) 坂永 勇, 松末和憲, 稲田 貢, 齋藤 正, 川崎英也, 岩崎泰彦, 梅津郁朗, 杉村 陽  
Au<sub>25</sub>超クラスターの高次バンドの吸収による励起発光スペクトル  
応用物理学会 2010/9/14 長崎大学

25) T. Yoshida, S. Kakumoto, A. Sugimura and I. Umezu  
Synthesis of gallium nitride nanocrystallites by pulsed laser ablation in background gas of pure nitrogen  
International Conference on Photo-excited Processes and Applications, ICPEPA7  
Denmark København  
2010/8.16-8.20/2010.8.16

26) I. Umezu, A. Kohno, J. M. Warrender, Y. Takatori, Y. Hirao, S. Nakagawa, A. Sugimura, S. Charnvanichborikarn, J. S. Williams and M. J. Aziz  
Strong mid-infrared optical absorption emerged by supersaturated sulfur doping in silicon wafer  
30th International Conference on the Physics of Semiconductors  
Seoul, Korea

2010.7.26-7.30

27) 角本宗一郎, 吉田岳人, 梅津郁朗, 杉村 陽  
反応性パルスレーザーアブレーション法によるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ結晶の作製  
応用物理学会 2010/3/18 東海大学

28) 中川 将, 香野 淳, J.M. Warrender, J.S. Williams, S. Charnvanichborikarn, M. J. Aziz, 杉村 陽, 梅津郁朗  
YAGレーザーを用いたパルスレーザーメルティングによるシリコンへの硫黄の過飽和ドーパ  
応用物理学会 2010/3/18 東海大学

29) 小泉亮太, 稲田 貢, 梅津郁朗, 齋藤 正, 杉村 陽  
SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>膜に覆われたSiナノ粒子集合体における電子輸送特性  
応用物理学会 2010/3/18 東海大学

30) 梅津郁朗 (招待講演)  
パルスレーザーアブレーション法でのナノ粒子表面および集合体の成長に対する雰囲気ガスの影響  
レーザー学会 2010/2/2 千里ライフサイエンスセンター

31) T. Yoshida, H. Toyoyama, I. Umezu and A. Sugimura  
Semiconductor nanocrystallites synthesized by pulsed laser ablation in reactive background gases and application to functional materials  
SemiconNano2009 Anan, Tokushima, Japan  
2009 Aug. 9-14 2009

32) I. Umezu, Y. Nakayama and A. Sugimura  
Formation of core-shell structured silicon nanoparticles by pulsed laser ablation  
LAMP2009 -The 5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing-  
Kobe, Japan 2009, Jun.29-Jul.2

33) K. Hirata, M. Gibo, K. Yoshida, M. Inada, I. Umezu, S. Nagamachi, T. Saitoh and A. Sugimura  
Phosphorus Ion Doping to Silicon Nanocrystal Assembly by Ion Implantation  
22nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference  
Sheraton Sapporo, Sapporo, Japan 2009  
Nov.16-19

34) 松末和憲, 田井浩平, 稲田 貢, 川崎英也, 岩崎泰彦, 齋藤 正, 梅津郁朗, 杉村 陽  
還元法により作製されたAuクラスターの光学特性  
応用物理学会 2009/9/10 富山大学

35) 福本臣吾, 杉村 陽, 梅津郁朗  
ふたつのブルーームの衝突過程での発光の観察

応用物理学会 2009/9/9 富山大学

36)大久保旬人, 梅津郁朗, 杉村 陽  
レーザーアブレーション過程での Si ナノ  
結晶の集合体構造の総ガス圧と水素分圧の  
依存性

応用物理学会 2009/9/9 富山大学

37)田井浩平, Wei Lu, 梅津郁朗, 杉村 陽  
CdSe 量子ドットの発光における濃度クエ  
ンチング効果

応用物理学会 2009/9/9 富山大学

38)平田 圭, 吉田謙一, 稲田 貢, 梅津郁朗  
, 長町信治, 齊藤 正, 杉村 陽  
Si ナノ結晶集合体への P イオンドーピング  
によるキャリア生成

応用物理学会 2009/9/9 富山大学

39)中川 将, 梅津郁朗, 杉村 陽, Michael  
J Aziz

パルスレーザーメルティング法での過飽  
和ドーピングに対するパルス幅の影響のシミュ  
レーション

応用物理学会 2009/9/9 富山大学

40)高取裕樹, 平田 圭, 香野 淳, Warrender  
J. M., Williams J. S., Charnvanichborikarn  
S., 杉村 陽, 梅津郁朗, Aziz M. J.

硫黄を過飽和ドーピングした Si 単結晶の光電  
気伝導特性

応用物理学会 2009/9/9 富山大学

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

吉田 岳人 (YOSHIDA TAKEHITO) 阿南高専・  
教授

研究者番号：20370033

杉村 陽 (SUGIMURA AKIRA) 甲南大学・理工学  
部・教授

研究者番号：30278791

坂本 直道 (SAKAMOTO NAOMICHI) いわき明星  
大学・科学技術学部・助教

研究者番号：70275650

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：