

レーザー蒸発法によるアモルファス酸化ケイ素
ナノワイヤーの形成

平成 25 年度

三重大学大学院

工学研究科 博士前期課程

分子素材工学専攻

レーザー光化学研究室

木村 敏彦

目次

第 1 章 序論

1.1	酸化ケイ素ナノワイヤー(SiO_xNW)	5
1.1.1	レーザー蒸発法による SiO_xNW の形成	5
1.1.2	化学気相成長法(CVD)法による SiO_xNW の形成	6
1.1.3	熱蒸着法による SiO_xNW の形成	6
1.2	NW の成長機構	7
1.2.1	NW の vapor-liquid-solid(VLS)機構	8
1.2.2	NW の vapor-solid(VS)機構	8
1.3	Si および Si/SiO ₂ のレーザー蒸発による金属触媒フリー成長	9
1.3.1	Si のレーザー蒸発による自己触媒成長	9
1.3.2	Si/SiO ₂ のレーザー蒸発による自己触媒成長	9
1.4	本研究の目的と概要	11

第 2 章 レーザー蒸発法によるアモルファス酸化 SiO_xNW の形成

2.1	実験	13
2.1.1	レーザー照射用ターゲット作製	13
2.1.2	レーザー蒸発	13
2.1.3	生成物の特性評価方法	14
(i)	SEM 観察および EDX による元素分析	14
(ii)	TEM 観察	14
(iii)	ラマン分光による解析	14
(iv)	XRD による解析	14
(iv)	XPS による解析	14
2.2	結果および考察	15
2.2.1	主な生成物	15
2.2.2	Fe 触媒成長の NW	16
(i)	Ar ガス圧 0.01 MPa における Fe 含有量の NW 成長への影響	16
(ii)	Ar ガス圧 0.05 MPa における Fe 含有量の NW 成長への影響	17
(iii)	Ar ガス圧 0.1 MPa における Fe 含有量の NW 成長への影響	19
(iv)	NW の生成割合	21
(v)	NW の直径の Ar ガス圧依存性	22
(vi)	NW の直径と先端粒子径の関係	23
2.2.3	NW の生成割合の Ar ガス圧依存性	24

2.2.4	Fe 触媒フリー成長の NW	26
(i)	NW の TEM 観察	26
(ii)	NW の生成割合の Ar ガス圧依存性	27
(iii)	NW の直径の Ar ガス圧依存性	28
(iv)	NW の直径と先端粒子径の関係	29
2.2.5	生成物の EDX による解析	30
2.2.6	生成物の XPS による解析	32
2.2.7	生成物のラマン分光による解析	34
2.2.8	生成物の XRD による解析	37
2.3	Fe 触媒および Fe 触媒フリー成長の成長機構	41
2.3.1	Fe 触媒成長機構	41
2.3.2	Fe 触媒フリー成長機構	42
2.4	まとめ	43
参考文献		44
謝辞		46

第 1 章

序論

1.1 酸化ケイ素ナノワイヤー

酸化ケイ素ナノワイヤー(SiO_xNW)は、サイズや電子的、光学的などの特性から、化学センサー[1]、太陽電池[2]、発光素子[3-9]、リチウムイオン二次電池の負極材[10-12]などへの応用に期待されている。形成方法として、レーザー蒸発法[6、13、14]、化学気相成長法[3、15-17]、熱蒸着法[18-20]などがある。以下に主な形成研究や成長機構について述べる。

1.1.1 レーザー蒸発法による SiO_xNW の形成

Fe[13]、Co[13]、Ni[13]、Au[14]などの金属触媒を用いて形成する研究が報告されている。例えば、Maria[13]らは、Fe 触媒を用いたレーザー蒸発法による SiO_xNW の形成を行った。この報告では、Si 粉末と Fe 粉末を混合したものをレーザー照射用ターゲットに用い、電気炉内に設置し、ナノ秒パルス Nd:YAG レーザー(波長は 1064 nm)光を照射した。図 1.1 に、Fe 含有量 2 wt.%、電気炉温度 1150 °C、Ar ガス圧 1000 mbar、Ar 流量 0.5 slpm(standard liter per minute)で形成した SiO_xNW の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。左側の図は、低倍率の TEM 像である。生成物はナノ粒子および NW であることがわかり、NW の先端に、Fe を含む球状粒子が存在している。右側の図は、NW 先端の球状粒子の高倍率 TEM 像である。結晶性の Fe コアを Fe_3O_4 シェルで覆っている構造であることが確認されている。また、NW の直径が Fe 含有量、Ar ガス圧および Ar 流量に依存して変化することも報告された。直径の範囲は 10–19 nm であった。エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)により元素分析を行い、Si と O が検出されたことから $\text{SiO}_x\text{NW}(x \approx 2.0)$ と同定した。

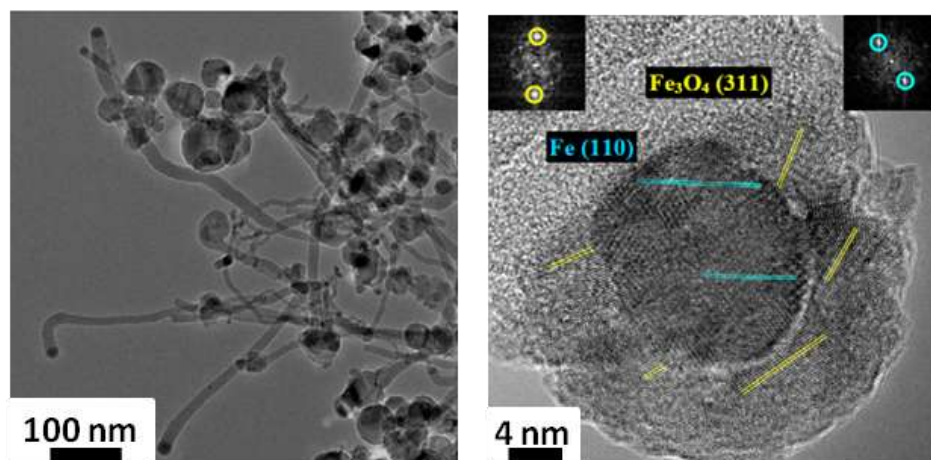


図 1.1 Fe 混合 Si ターゲットから得られた SiO_xNW の TEM 像

D. Maria *et al.*, *Nanotechnology*, 23, 035601 (2012)より引用

1.1.2 化学気相成長(CVD)法による SiO_xNW の形成

Ni[15]、Au/Pd[16]、Ga[17]などの金属触媒を用いて形成する研究が報告されている。例えば、Huang[16]らは、Niを触媒として用いたCVD法による SiO_xNW の形成を報告している。Niをコーティング(厚さは30 nm)したSi基板を石英管内に設置し、石英管内温度950°Cで加熱し、Arと H_2 の混合ガスを流すことで SiO_xNW を形成した。図1.2に得られた SiO_xNW の走査型電子顕微鏡(SEM)像およびTEM像を示す。左側のSEM像より、生成物はナノ粒子およびNWであることが確認された。右側のTEM像より、NWの先端には、SiとNi合金の球状粒子がみられ、NWの直径は20–100 nmであった。また、EDXにより元素分析を行い、SiとOが検出されたことから $\text{SiO}_x\text{NW}(x \approx 2.3)$ と同定した。

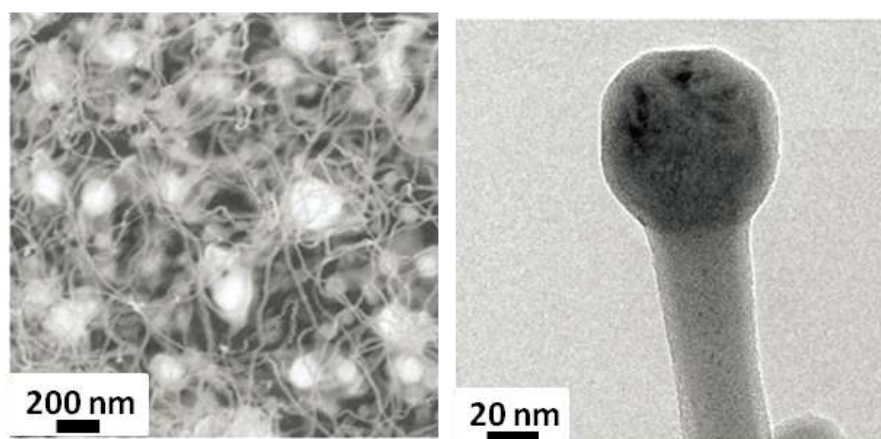


図 1.2 Ni 触媒を用いた CVD 法で得られた SiO_xNW の SEM(左側)および TEM 像(右側)

S. Huang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 109, 084328 (2011)より引用

1.1.3 熱蒸着法による SiO_xNW の形成

Au[18]、Pd/Au[19]などの金属触媒を用いて形成する研究が報告されている。例えば、Wang ら[18]は、Au 粒子を担持した Si 基板を用いる熱蒸着法による SiO_xNW の形成を行った。SiO 粉末を入れたアルミナボードと、Au 粒子を担持した Si 基板を、電気炉内の中心に隣り合わせに設置した。その後、Arと O_2 の混合ガスを40 sccm(standard cubic centimeter per minute)で流し、1100°Cで20 min加熱することで SiO_xNW を形成した。図1.3に得られた SiO_xNW のSEMおよびTEM像を示す。左側のSEM像より、多量のNWが生成していることがわかる。また、右側のTEM像よりNWの先端にはSiとAu合金の球状粒子の存在が確認された。EDXにより元素分析を行い、SiとOが検出されたことから $\text{SiO}_x\text{NW}(x \approx 1.2)$ と同定した。

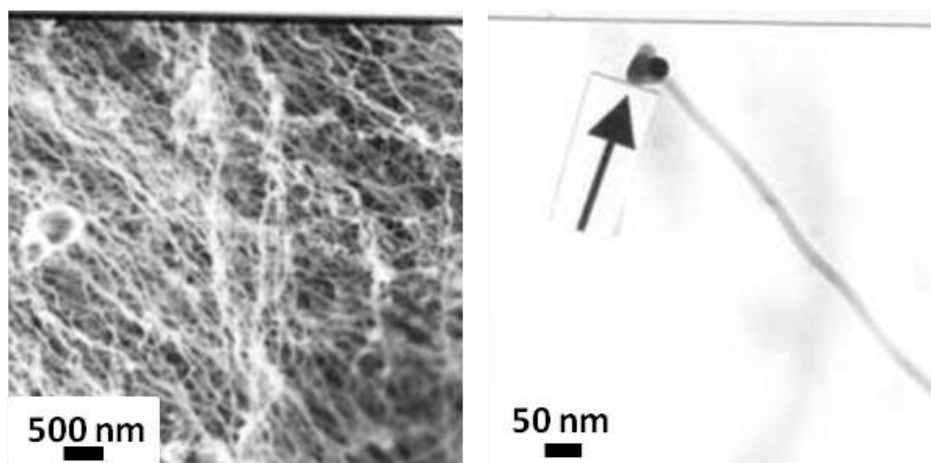


図 1.3 熱蒸着法で得られた SiO_xNW の SEM(左側)および TEM 像(右側)

Y. W. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 12, 651 (2002)より引用

1.2 NW の成長機構

1.2.1 vapor-liquid-solid(VLS)機構

金属触媒を用いる VLS 機構が、1964 年に Wagner と Ellis によって、Si ウィスカーの成長の場合に提唱された[21]。VLS 機構の模式図を図 1.4 に示す。触媒金属(Au)と Si 蒸気が溶融合金粒子を形成し、その後、溶融合金粒子に Si 蒸気を取り込まれ、過飽和状態になり、Si が析出する。この成長機構では、一次元状構造体の先端に、金属を含む粒子が存在する。 SiNW 形成には触媒金属として Au[22]、Fe[23]、Cu[24]、Sn[25]、Ga[26]、Al[27]などが用いられた。 SiO_xNW 形成の場合には、Fe[28]、Pd/Au[15]、Ni[16, 29]、Ga[12]、Sn[30]などの金属が触媒として作用することが報告されている。

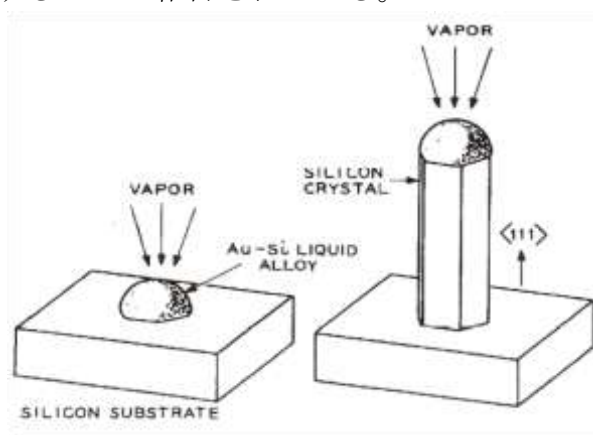


図 1.4 VLS 成長機構の模式図

R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 89 (1964)より引用

1.2.2 vapor-solid(VS)機構

VLS 機構とは異なり、金属粒子や液相が関与しない VS 機構が提唱されている。Zhang ら[31]は、VS 機構による SiO_xNW 形成を報告している。 Si/SiO 混合粉末(重量比で 32 : 68)をアルミナボードにのせ、電気炉に設置した。その後、Ar ガスを 500 sccm で流し、 1200°C で 1 h 加熱することから、 SiO_xNW を得た(図 1.5)。この機構では、Si または SiO_2 蒸気が凝集してナノ粒子を形成し、そのナノ粒子を母体として、Si または SiO_2 が堆積していくことで NW が成長すると考えられている。

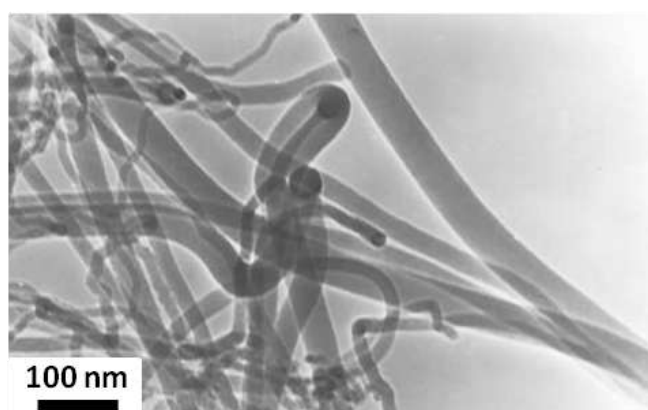


図 1.5 VS 機構により形成した SiO_xNW の TEM 像

Y. Zhang *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 233, 803 (2001)より引用

1.3 Si および Si/SiO₂ のレーザー蒸発による SiO_xNW の金属触媒フリー成長

1.3.1 Si のレーザー蒸発による自己触媒的成長

当研究室の内山[32]は原料に Si を用い、室温での連続発振 Nd:YAG レーザー (波長は 1064 nm) 蒸発により、金属触媒フリーで NW (当時は SiNW と解釈) が形成できることを見出した。図 1.6 に Ar ガス圧 0.1 MPa で得られた生成物の TEM 像 (異なった倍率) を示す。片方の先端に球状粒子が存在する、直径 6–42 nm および長さ 0.5 μm までの NW が形成されていた。先端粒子には金属触媒が存在せず、この NW の成長機構は、異種元素の金属を触媒とする VLS 成長機構とは異なると考えた。固体への堆積に基づく VS 機構とも異なり、熔融粒子からの自己触媒的な成長機構が提案された。

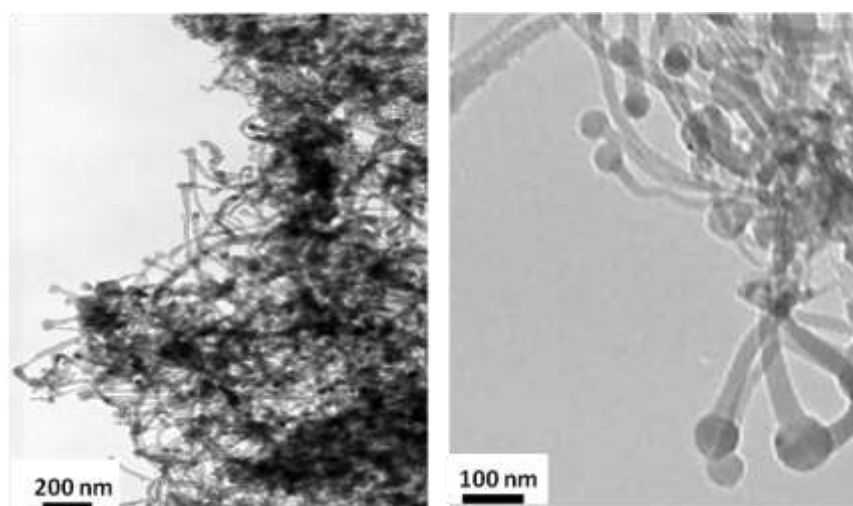


図 1.6 Si から得られた生成物の TEM 像

内山 訓宏, 修士論文 (2010)より引用

1.3.2 Si/SiO₂ のレーザー蒸発による自己触媒的成長

日高[33]は原料に Si/SiO₂ を用いることで、内山の報告と比べて NW 生成量が大幅に増大することを見出した。また、Si/SiO₂ の混合比と Ar ガス圧が、NW の生成量および直径に大きな影響を与えることも報告した。その結果を図 1.7 および図 1.8 に示す。図 1.7 のように、SiO₂ 含有量が増加するに伴い、生成量も大きく増加することがわかった。図 1.8(a) のように、Si/SiO₂ の混合比が、モル比で 1:1 の場合、最も NW の生成割合が大きいことがわかった。図 1.8(b) のように、Ar ガス圧を変化させることにより、NW の直径および長さが増加し、SiO₂ 含有量が増加すると、NW の平均直径が小さくなっていることもわかった。内山の場合と同様に、自己触媒的成長と考察した。

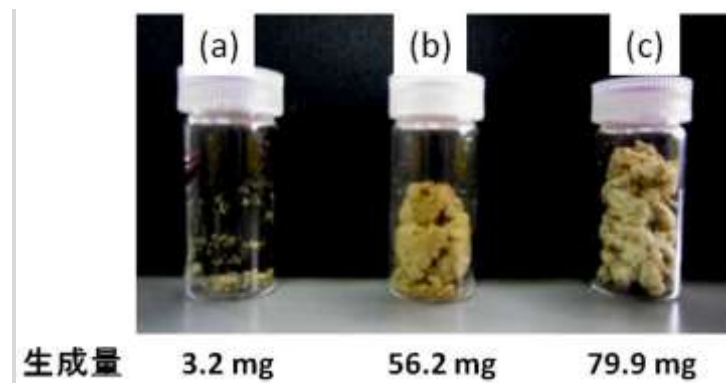


図 1.7 (a)Si、(b)Si/SiO₂(モル比で 1:1)および(c)Si/SiO₂(モル比で 1:9)から得られた生成物の写真、日高 浩規, 修士論文 (2011)より引用

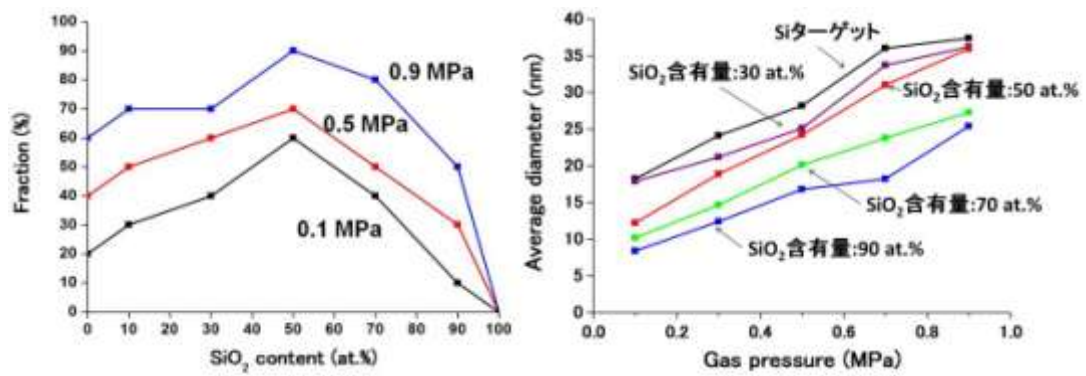


図 1.8 (a)Ar ガス圧に対する各 SiO₂ 含有量で得られる NW の平均直径および(b)SiO₂ 含有量に対する生成物中の NW の生成割合、日高 浩規, 修士論文 (2011)より引用

1.4 本研究の目的と概要

SiO_xNW を形成するために、過去に報告されている多くの研究では、触媒として働く異種金属を Si に混合し、電気炉を用いて反応場を高温に加熱して形成を行っている[6、13-19、28-30]。しかし、内山[32]、日高[33]は Si および Si/SiO_2 混合ターゲットに、室温下で連続発振 Nd:YAG レーザーを照射することにより、異種金属フリーで SiO_xNW を形成できることを見出した。また、小林ら[34]は、 SiO_xNW の成長機構として、Si が触媒および NW 原料の両方に働く、自己触媒的成長を提案した。

本研究では、VLS 成長(Fe 触媒成長)と自己触媒的成長(Fe 触媒フリー成長)の二つの機構に対して、新たな知見を得ることやそれぞれの詳細を明らかにすることを目的として、Si/Fe 混合ターゲットを用いてレーザー蒸発を行った。Si/Fe 混合ターゲットを使用しても、Fe 触媒フリー成長が起こることが判明した。チャンバー内の Ar ガス圧や Fe 含有量を変えることにより NW を形成し、Fe 触媒成長と Fe 触媒フリー成長の NW の成長機構について比較、考察した。

SEMおよびTEM観察より、生成物はNWとナノ粒子であり、Arガス圧が増加するとNWの割合が増加することがわかった。NWには2種類あり、片方の先端にFe粒子(シリサイド)が存在するFe触媒成長のNWと、片方の先端にFe粒子が存在しない(SiO_x 層に覆われたSi粒子)Fe触媒フリー成長のNWであった。ターゲットのFe含有量と、チャンバー内のArガス圧に依存して、Fe触媒成長とFe触媒フリー成長のNWの生成割合が大きく変化することがわかった。Fe触媒成長のNWはArガス圧0.05 MPa、Fe含有量30 at.%のとき、約6 %程ではあるが、最も生成量が多かった。また、NWの平均直径は約9–10 nm、平均粒子径は10–11 nmであった。NWの直径と先端粒子径には強い相関性があり、Fe触媒成長はFe粒子サイズが重要であると考ええる。Fe触媒フリー成長のNWはArガス圧の増加に伴い、生成割合、平均直径および平均先端粒子径は増加した。Fe触媒フリー成長のNWもまた、直径と先端粒子径には強い相関性があった。生成物のEDXおよびX線分光測定(XPS)による解析より、SiとOの元素が検出された。ラマン分光の結果と合わせ、Fe触媒およびFe触媒フリー成長のNWとも、アモルファス SiO_xNW であると同定した。XRDの解析結果からは、生成物中のFeは低Arガス圧ではシリサイドとして存在するが、高Arガス中では $\alpha\text{-Fe}$ として存在することがわかった。

Fe触媒成長は、従来のVLS機構で説明できる。触媒となるFe粒子のサイズと、Si溶融等が重要であり、低Arガス圧条件下のみ形成されることが考えられる。Fe触媒フリー成長には、SiとOにより溶融粒子を形成し、Siが触媒とNWの原料として働き、NWが析出形成される機構として考察した。

第 2 章

レーザー蒸発法によるアモルファス SiO_xNW の形成

2.1 実験

2.1.1 レーザー照射用ターゲット作製

レーザー照射用ターゲットの原料として、Si 粉末(Aldrich 製、粒径 $44\text{ }\mu\text{m}$ 以下、純度 99%)と Fe 粉末(Wako 製、粒径 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下、純度 99.9%)を用いた。Fe の含有量が原子量比で 10、20、30 および 40 at.%になるように乳鉢を用いて 15 分間混合した。混合粉末を加圧成型器にて 10 MPa で加圧成型し、直径 1.3 cm、厚さ約 1 cm の円柱状ターゲットを作製した。

2.1.2 レーザー蒸発

レーザー蒸発の実験の概略図を図 2.1 に示す。作製したターゲットをチャンバー内に設置し、チャンバー内をロータリーポンプで真空排気した。その後、3 回 Ar ガス(岩谷産業製、純度 99.995 %以上)をフローさせてフラッシングを行った。次にチャンバー内に、Ar ガスをガス圧が 0.01–0.4 MPa になるように封入し、連続発振 Nd:YAG レーザー(LEE LASER INC.製、SERIES 800 Nd:YAG LASER SYSTEM 定格最大出力 500 W)を用いてレーザー光(レーザーパワー密度：約 18 kW/cm^2)を室温下にて 2 秒間照射した。チャンバー内の蒸発物を堆積させるため、レーザー光を照射してから 1 時間以上静置した。静置後、新しい面にレーザー光を照射できる位置までターゲットを回転させ、1 回目の照射跡に重なることなく、再度レーザー光の照射を行った。同様に、1 つのターゲットにつき、計 5 ショット行った。照射してから 1 間以上静置した後、チャンバー内に堆積した生成物をスパチュラで回収した。

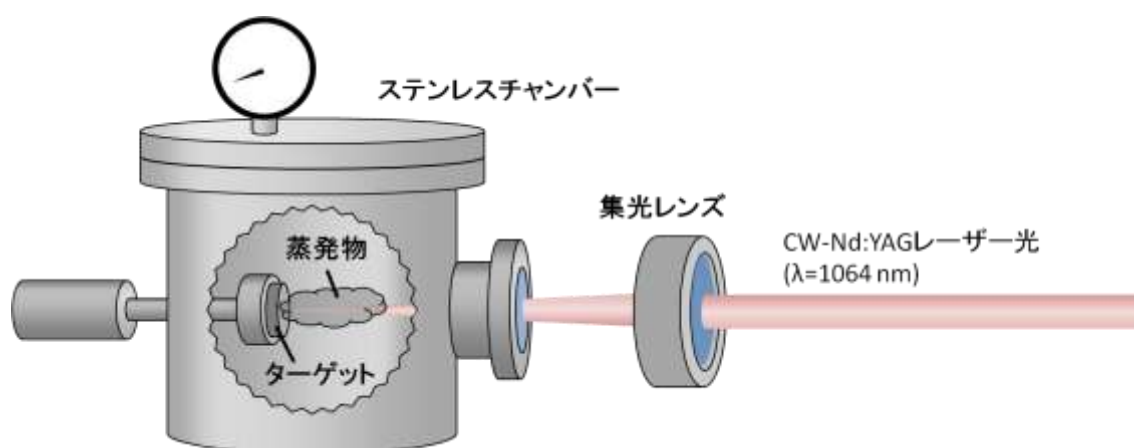


図 2.1 レーザー蒸発実験の概略図

2.1.3 生成物の特性評価方法

(i) SEM 観察および EDX による元素分析

生成物をエタノール中に超音波洗浄機(アズワン製、Ultra Sonic Cleaner Single Frequency US-1K)で分散させた後、マイクロピペットを用いて、銀板上に滴下し、乾燥させた。試料のチャージアップを防ぐため、オスミウム(Os)コータ(メイワフォーシス製)を用いて、15 秒間(厚さ 約 7.5 nm)蒸着し、SEM(日立製作所、S-4800、加速電圧 5 kV)を用いて観察した。生成物の元素分析は、SEM(日立製作所、S-4800)に設置されている EDX(堀場製作所、EMAX X-MAX)を用いて行った。

(ii) TEM 観察

生成物をエタノール中に超音波洗浄機で分散させた後、マイクロピペットを用いて TEM マイクログリッド上に滴下し、乾燥させた。グリッドに乗せた試料を、TEM(日立製作所製、H-7000)を用いて観察した。電子線の加速電圧は 100 kV とした。

(iii) ラマン分光による解析

ラマンスペクトル測定用のアルマイト製ホルダー中央の穴(直径約 1 mm)に、平らになるよう生成物を詰め、ラマン分光器(Jobin Yvon T64000M1)を用いてラマンスペクトルの測定を行った。励起光は波長 488 nm の Ar イオンレーザー(スポット径 約 10 μm)を用いた。

(iv) XRD による解析

測定には、試料水平型多目的 X 線回折装置(リガク製、Rigaku UltimateIV)を使用した。生成物を石英ホルダー(1.5cm \times 1.5cm)上に平滑になるようにのせ測定した。X 線源には、CuK α を使用し、1.541836 Å の波長を用いた。測定範囲は 10° から 70° とし、積算を 5 回行った。得られた XRD パターンは、International Center For Diffraction Data(ICDD)カードをもとに解析した。

(v) XPS による解析

チャンバー内に堆積した生成物をサンプル瓶に入れ、エタノールに分散させた後、銀板(5 mm \times 5 mm)の上に滴下した。乾燥後、銀板を XPS 測定用のホルダーに固定し、XPS 装置(島津製作所製、ESCA3400)にて測定を行った。X 線源に Al を用い、X 線源の電圧を 10 kV、電流を 20 mA に設定した。それぞれのピークに対し 5 回積算を行い、結合エネルギーは Ag 3d ピークで、ピーク補正を行った。

2.2 結果および考察

2.2.1 主な生成物

Si/Fe 混合ターゲットのレーザー蒸発により得られた主な生成物の TEM 像の例を図 2.2 に示す。主な生成物は 3 つあり、NW の片方の先端に Fe 触媒粒子が存在する Fe 触媒成長の NW(図 2.2(a))、NW の片方の先端に Fe 触媒粒子が存在しない Fe 触媒フリー成長の NW(図 2.2(b))、Fe および Si のナノ粒子(図 2.2(c))であった。Fe 触媒成長の NW は低 Ar ガス圧で形成された。Fe 触媒フリー成長の NW は Ar ガス圧の増加に伴い生成割合が増加した。以下、Fe 触媒成長と Fe 触媒フリー成長の NW に着目し、実験と結果を述べる。

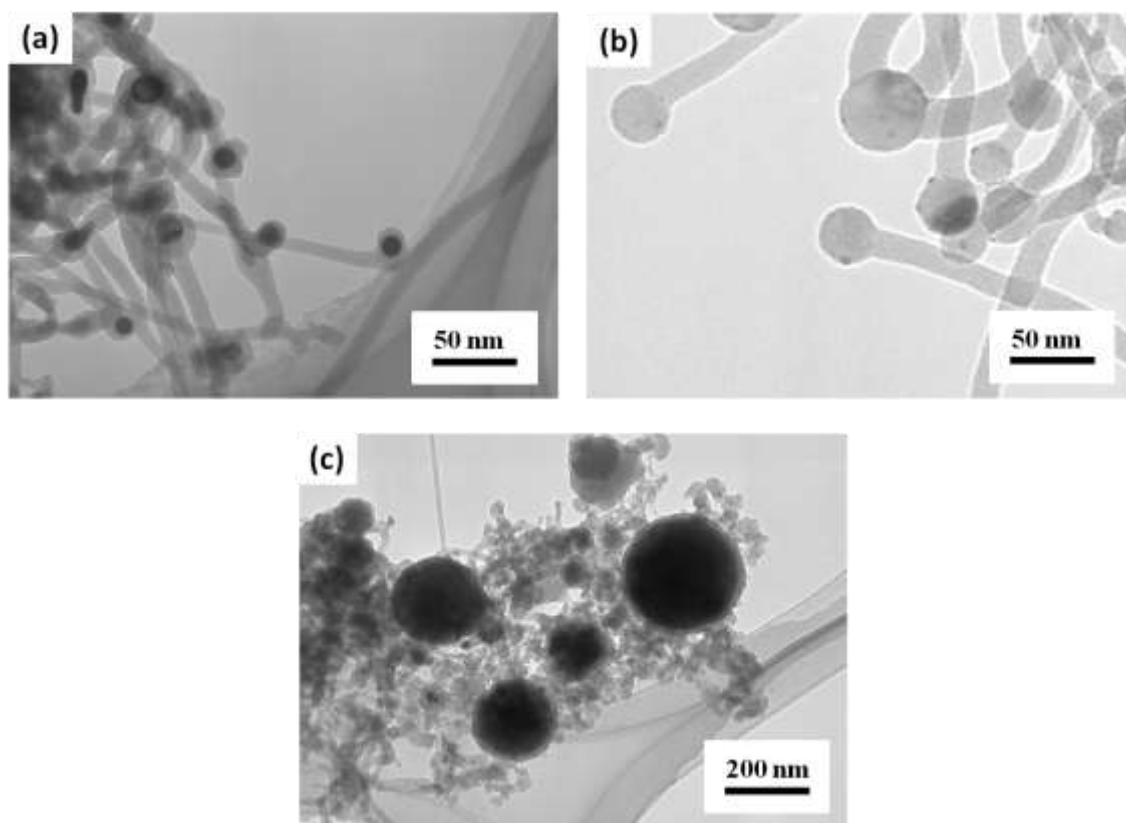


図 2.2 Si/Fe 混合ターゲットのレーザー蒸発により得られた(a)Fe 触媒成長の NW、(b)Fe 触媒フリー成長の NW および(c)Fe および Si のナノ粒子

2.2.2 Fe 触媒成長の NW

チャンバー内の Ar ガス圧(0.01、0.05、0.07 および 0.1 MPa)と、Si/Fe 混合ターゲットの Fe 含有量(10、20、30 および 40 at.%)を変化させ、Fe 触媒成長 NW 生成への影響を調べた。以下に例として NW の生成割合が大きく変化した、Ar ガス圧 0.01、0.05 および 0.1 MPa の場合について述べる。

(i) Ar ガス圧 0.01 MPa における Fe 含有量の NW 成長への影響

Ar ガス圧を 0.01 MPa 一定として、Fe 含有量を変化させた場合に得られた生成物の SEM および TEM 像を、図 2.3–2.6 に示す。Fe 含有量 10 at.%の条件では、ナノ粒子のみで、Fe 触媒フリー成長の NW は観察されなかった(図 2.3)。Fe 含有量 20、30 および 40 at.%では、ナノ粒子の他に Fe 触媒成長の NW が観察された(図 2.4–2.6)。ただし、NW はわずかであり、約 1 %程度であった。

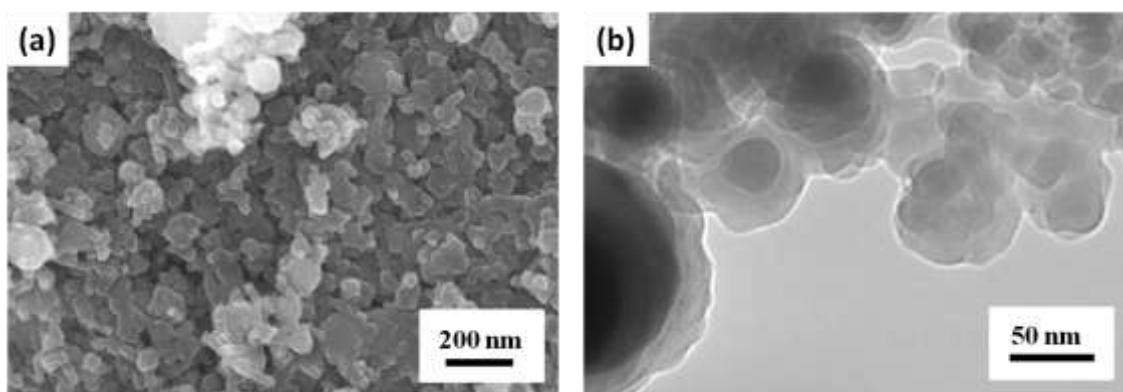


図 2.3 Ar ガス圧 0.01 MPa、Fe 含有量 10 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

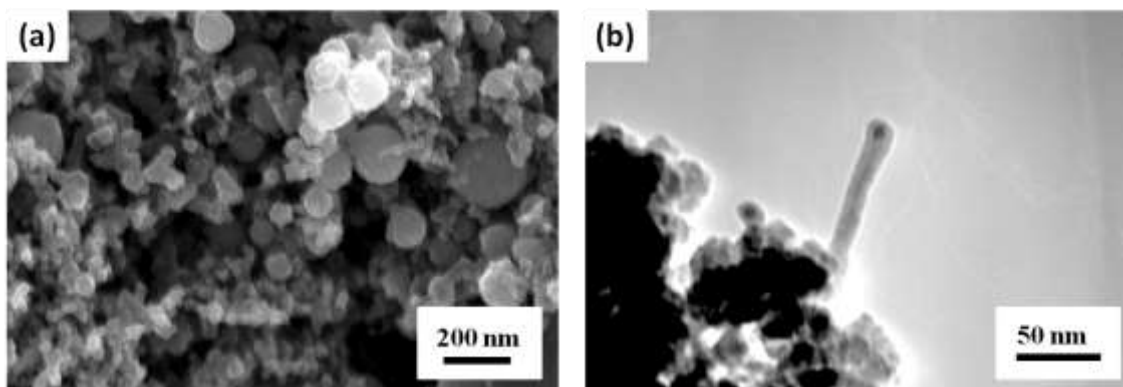


図 2.4 Ar ガス圧 0.01 MPa、Fe 含有量 20 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

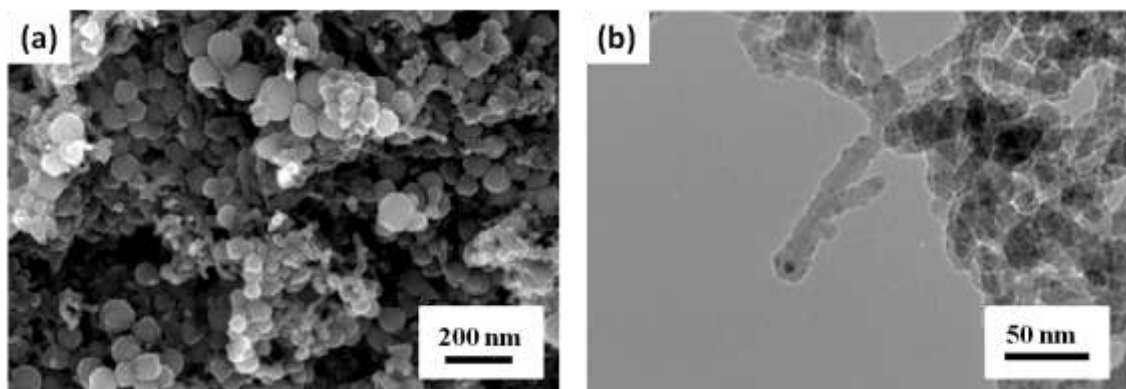


図 2.5 Ar ガス圧 0.01 MPa、Fe 含有量 30 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

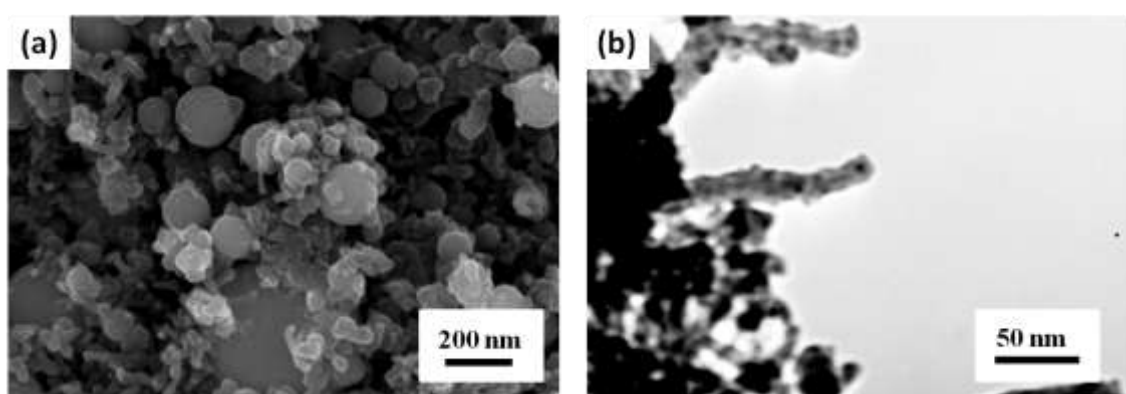


図 2.6 Ar ガス圧 0.01 MPa、Fe 含有量 40 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

(ii) Ar ガス圧 0.05 MPa における Fe 含有量の NW 成長への影響

Ar ガス圧を 0.05 MPa 一定として、Fe 含有量を変化させた場合に得られた生成物の SEM および TEM 像を、図 2.7–2.10 に示す。Ar ガス圧 0.01 MPa に比べて、NW 量が増加し、すべての Fe 含有量条件で Fe 触媒成長の NW が観察された。生成割合は Fe 含有量 10 at.%で約 2 % (図 2.7)、20 at.%で約 5 % (図 2.8)、30 at.%で約 6 % (図 2.9)、40 at.%で約 3 % (図 2.10)であった。Ar ガス圧 0.05 MPa の条件では Fe 含有量 30 at.%のとき、最も Fe 触媒成長の NW が生成することがわかった。

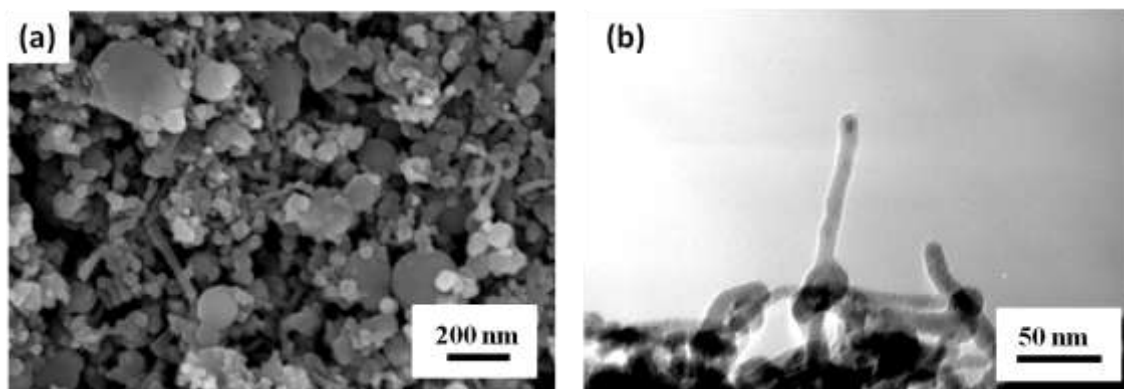


図 2.7 Ar ガス圧 0.05 MPa、Fe 含有量 10 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

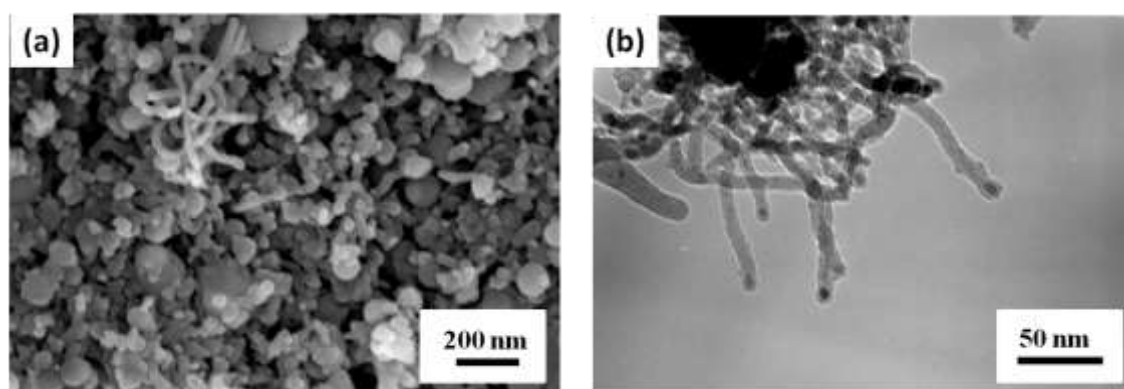


図 2.8 Ar ガス圧 0.05 MPa、Fe 含有量 20 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

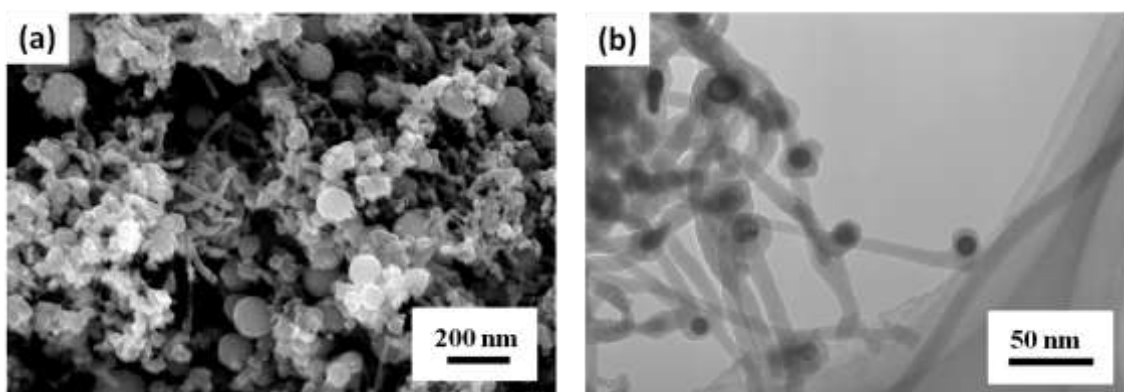


図 2.9 Ar ガス圧 0.05 MPa、Fe 含有量 30 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

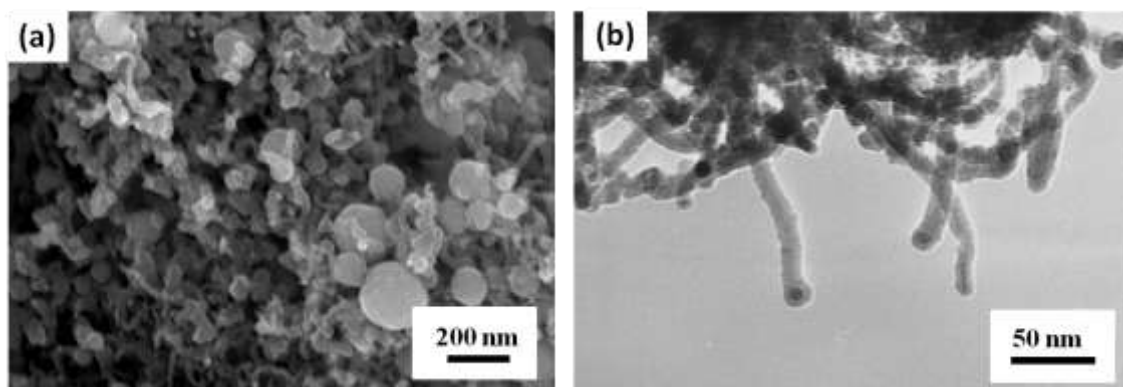


図 2.10 Ar ガス圧 0.05 MPa、Fe 含有量 40 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

(iii) Ar ガス圧 0.1 MPa における Fe 含有量の NW 成長への影響

Ar ガス圧を 0.1 MPa 一定として、Fe 含有量を変化させた場合に、得られた生成物の SEM および TEM 像を、図 2.11–2.14 に示す。すべての Fe 含有量条件で Fe 触媒成長の NW が観察されたが、0.05 MPa の場合に比べて、NW 量は減少した。生成割合は Fe 含有量 10 at.%で約 1 % (図 2.11)、20 at.%で約 3 % (図 2.12)、30 at.%で約 3 % (図 2.13)、40 at.%で約 2 % (図 2.14)だった。

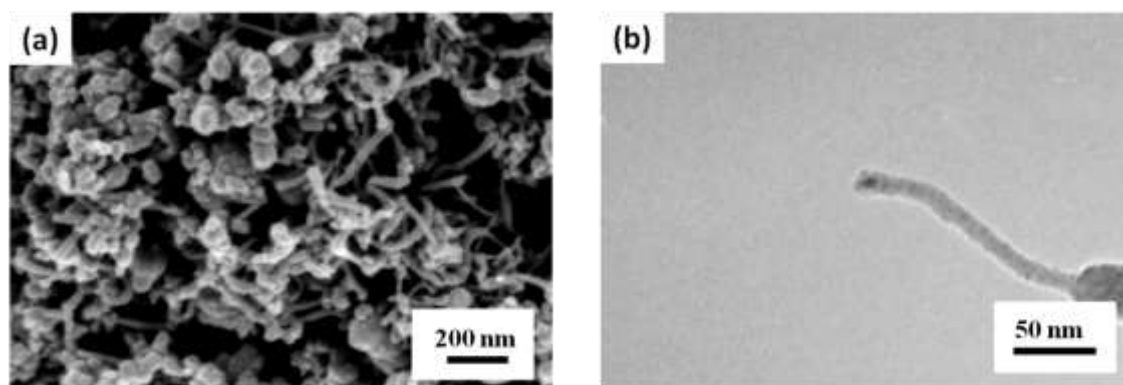


図 2.11 Ar ガス圧 0.1 MPa、Fe 含有量 10 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

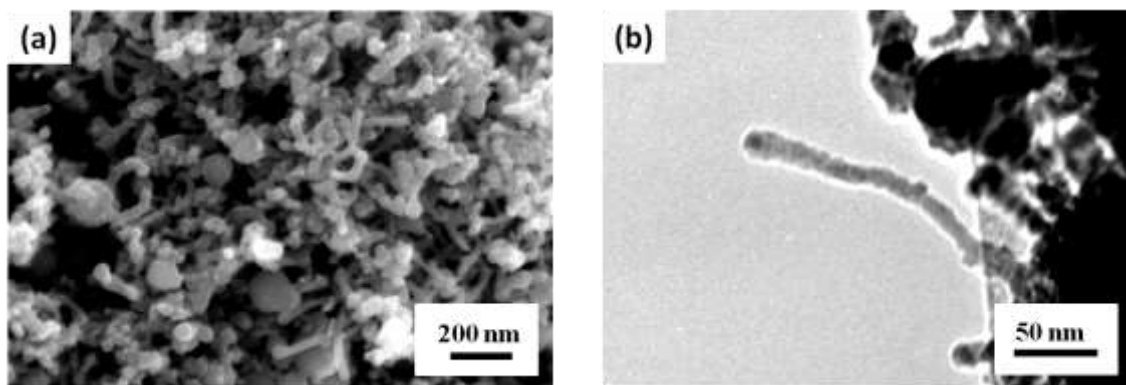


図 2.12 Ar ガス圧 0.1 MPa、Fe 含有量 20 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

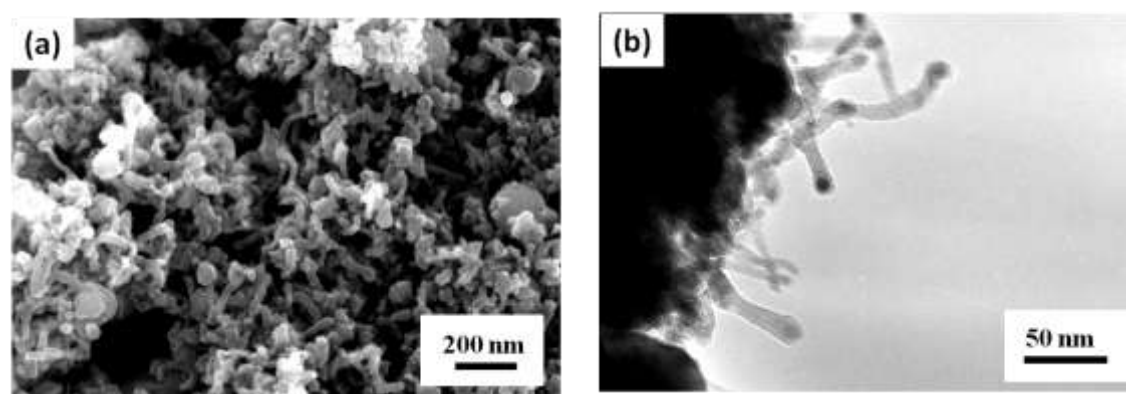


図 2.13 Ar ガス圧 0.1 MPa、Fe 含有量 30 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

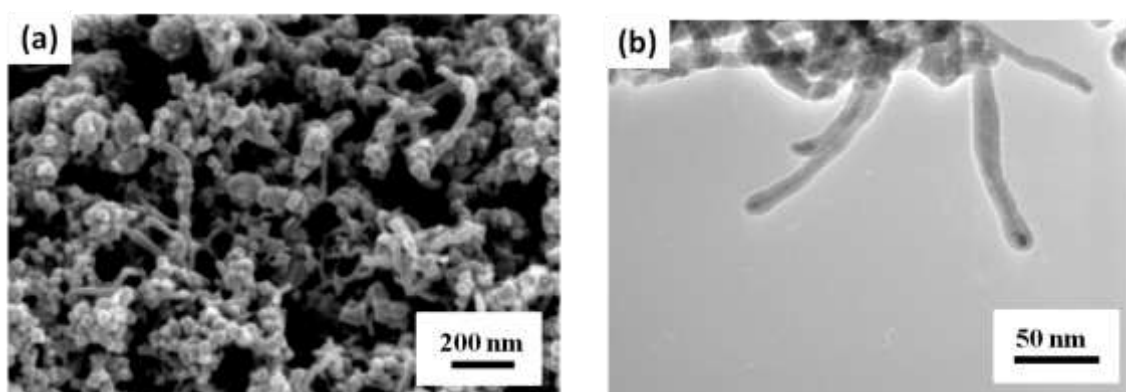


図 2.14 Ar ガス圧 0.1 MPa、Fe 含有量 40 at.%での生成物の(a)SEM および(b)TEM 像

(iv) NW の生成割合

図 2.15 は Fe 触媒成長の NW の生成割合の Ar ガス圧と Fe 含有量依存性である。全ての Fe 含有量条件で、Ar ガス圧 0.05 MPa で生成割合が最大となった。また、Fe 含有量 30 at.% で、最も NW が生成されることもわかった。NW の生成最適条件は、Ar ガス圧 0.05 MPa、Fe 含有量 30 at.% であると判明した。

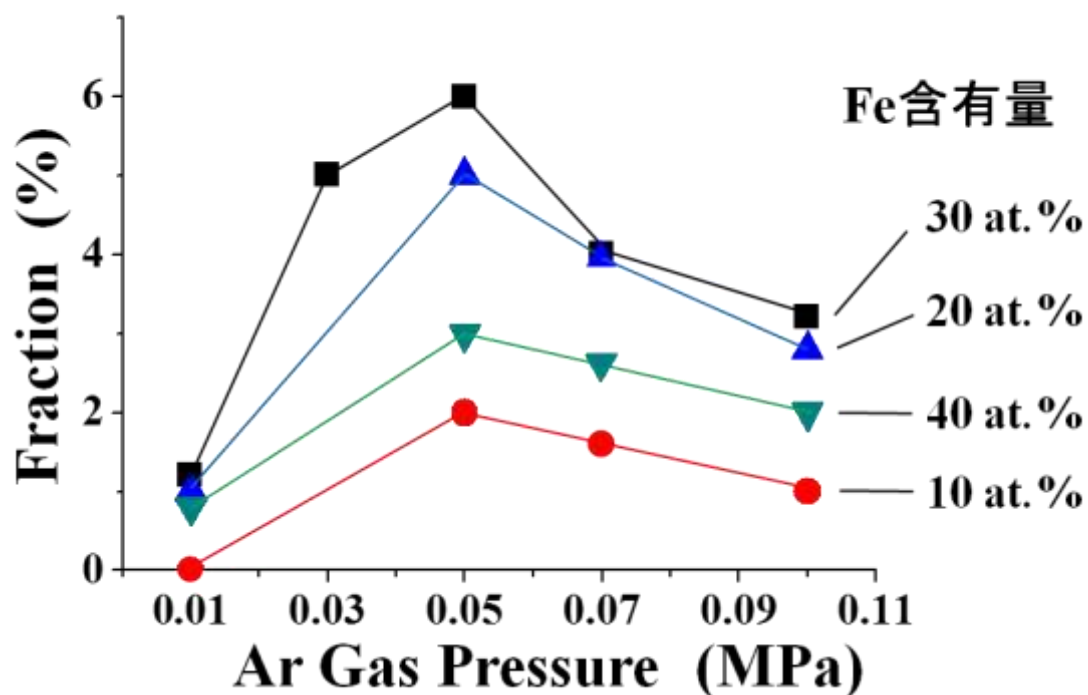


図 2.15 Fe 触媒成長の NW 生成割合の Ar ガス圧と Fe 含有量依存性

(v) NW の直径の Ar ガス圧依存性

Fe 触媒成長の NW 生成の最適 Fe 含有量条件 30 at.%での、NW の直径および先端粒子径の Ar ガス圧依存性を調べた。TEM 像より約 200 本の NW の直径と先端粒子径を測定した。各 Ar ガス圧(0.01、0.03、0.05 および 0.07 MPa)での、直径分布、平均直径および平均先端粒子径を図 2.16 に示す。Fe 触媒成長の NW の平均直径は約 9–10 nm、平均先端粒子径は約 10–11 nm で、Ar ガス圧を変えても大きな変化はみられなかった。

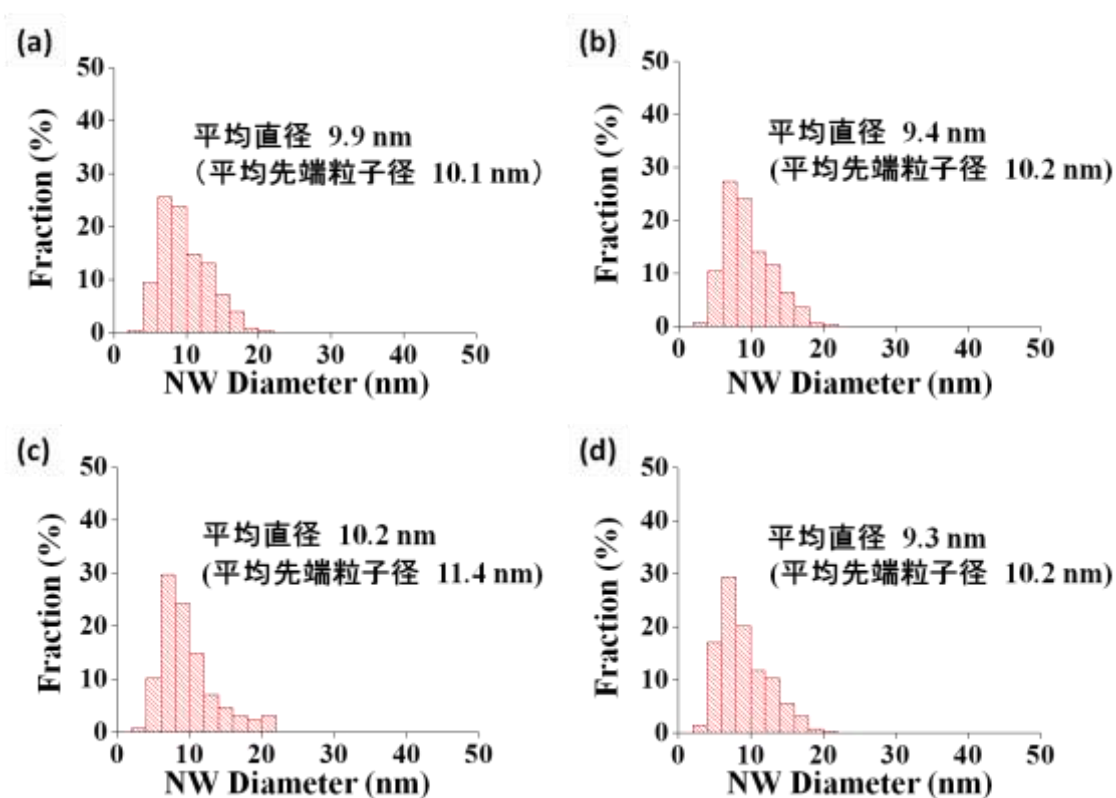


図 2.16 Fe 含有率 30 at.%、Ar ガス圧(a)0.01、(b)0.03、(c)0.05 および(d)0.07 MPa で生成した Fe 触媒成長の NW の直径分布

(vi) NW の直径と先端粒子径の関係

Fe 触媒成長の NW の直径と先端粒子径をプロットした。図 2.17 は Fe 触媒成長の NW 生成割合が最も多かった Ar ガス圧 0.05 MPa、Fe 含有量 30 at.% の条件のものである。先端粒子径が大きくなると直径が大きくなる傾向がみられ、相関係数は 0.81 で 2 つの系には強い相関性が存在した。

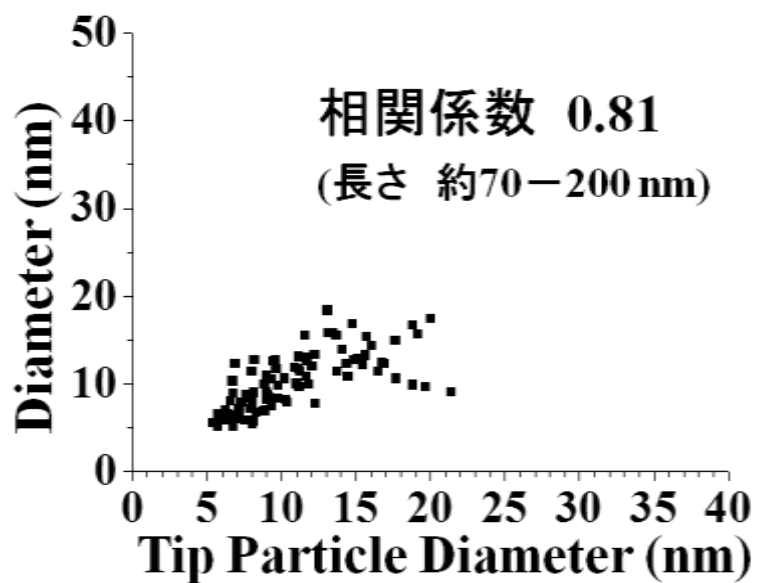


図 2.17 Ar ガス圧 0.05 MPa、Fe 含有量 30 at.% で生成した Fe 触媒成長の NW 直径と先端粒子径の関係

2.2.3 NW の生成割合の Ar ガス圧依存性

Fe 含有量 30 at.%での、NW の生成割合の Ar ガス圧依存性を調べるため、Ar ガス圧を 0.01–0.4 MPa に変化させてレーザー蒸発を行い、SEM 観察を行った。図 2.18 はその SEM 像である。Ar ガス圧 0.01 MPa(図 2.18(a))では、生成物のほとんどがナノ粒子であり、NW の生成割合は約 1 %程度であった。Ar ガス圧を増加させると、それに伴い NW の生成割合が増加し、Ar ガス圧 0.4 MPa(図 2.18(h))では NW の生成割合は約 40 %であった。NW の生成割合は Ar ガス圧に依存することがわかった。

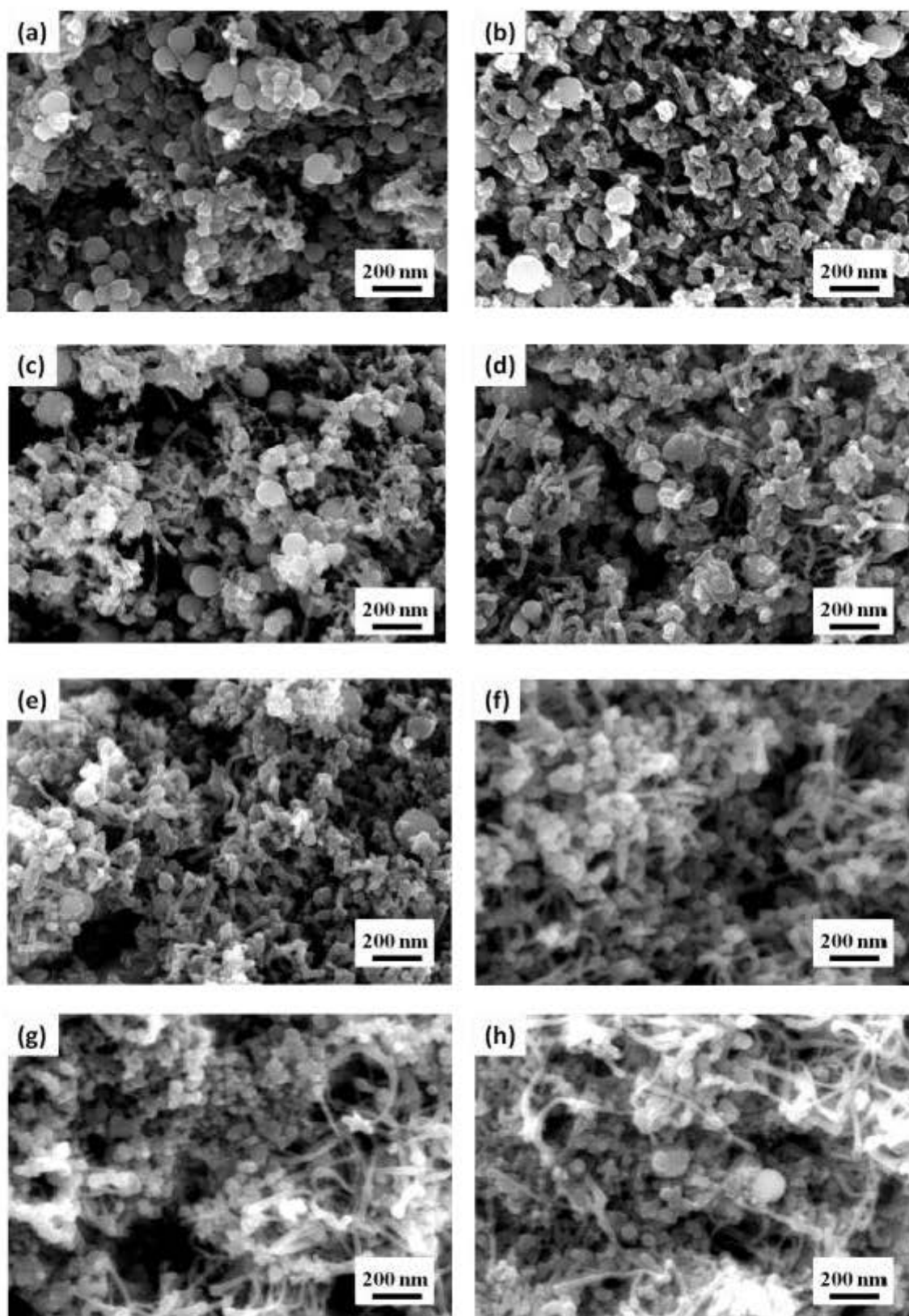


図 2.18 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧(a)0.01、(b)0.03、(c)0.05、(d)0.07、(e)0.1、(f)0.2、(g)0.3 および(h)0.4 MPa の生成物の SEM 像

2.2.4 Fe 触媒フリー成長

(i) NW の TEM 観察

チャンバー内の Ar ガス圧による、Fe 触媒フリー成長の NW の生成割合や形態の依存性を調べるため TEM 観察を行った。Ar ガス圧 0.05–0.4 MPa で得られた NW の TEM 像を図 2.19 に示す。NW は Ar ガス圧の増加に伴い、NW の直径、先端粒子径、長さおよび生成割合が増加することがわかった。

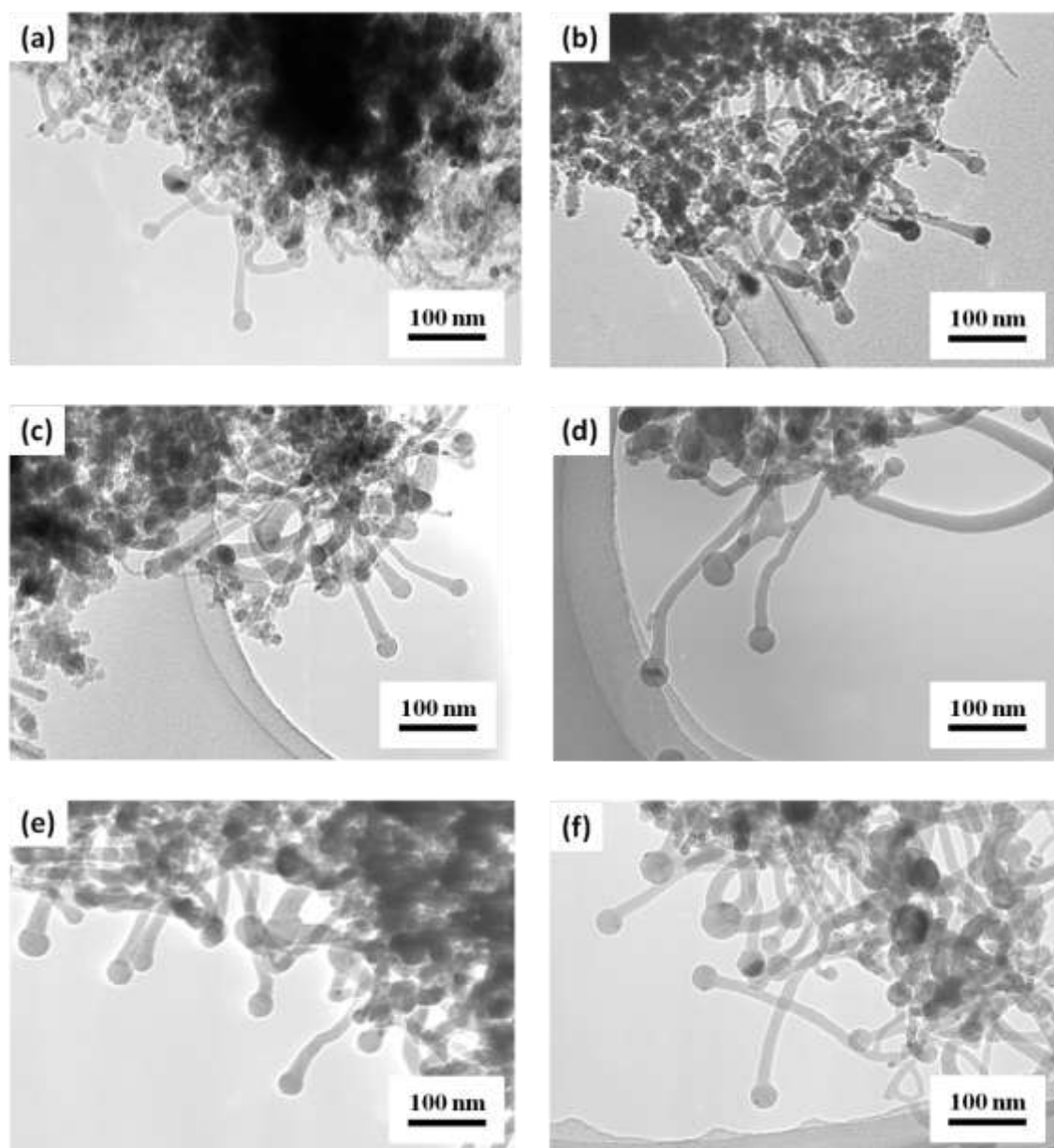


図 2.19 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧(a)0.05、(b)0.07、(c)0.1、(d)0.2、(e)0.3 および(f)0.4 MPa で生成した Fe 触媒フリー成長の NW の TEM 像

(ii) NWの生成割合のArガス圧依存性

図 2.20 は Fe 含有量 30 at.%での、Fe 触媒フリー成長の NW 生成割合の Ar ガス圧依存性である。参考までに、Fe 触媒成長の NW 生成割合も示す。Fe 触媒成長の NW とは異なり、Ar ガス圧の増加に伴い、生成割合が大きく増加する傾向がみられた。これは Fe 触媒フリー成長の NW の数の他、直径および長さの増加に起因すると考えられる。Ar ガス圧 0.3 MPa と 0.4 MPa での生成割合が変化しなかった。NW の原料となる Si 蒸気の供給量が飽和して変わらないことが理由として考えられる。

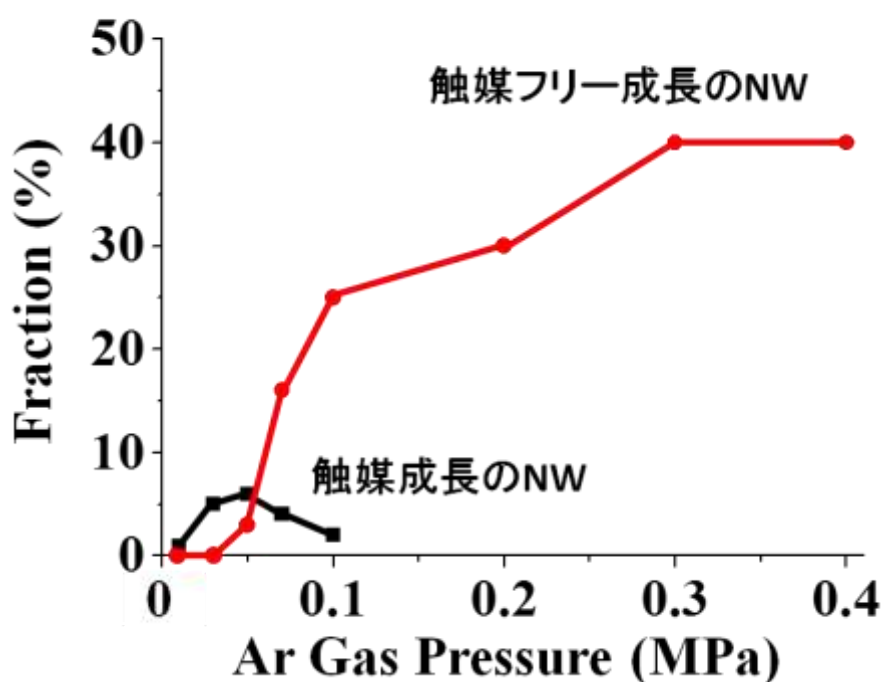


図 2.20 Fe 含有量 30 at.%での Fe 触媒フリー成長の NW 生成割合の Ar ガス圧依存性

(iii) NW の直径の Ar ガス圧依存性

Fe 触媒フリー成長の NW の直径および先端粒子径の Ar ガス圧依存性を調べるため、TEM 像より約 200 本の NW の直径と先端粒子径を測定した。各 Ar ガス圧(0.05–0.4 MPa)での、NW の直径分布、平均直径および平均先端粒子径を図 2.21 に示す。Ar ガス圧の増加に伴い、NW の平均直径と平均先端粒子径は 0.2 MPa までは増加傾向がみられたが、0.2 MPa より高 Ar ガス圧では変化がみられなかった。これは、NW の原料となる Si 蒸気の供給量が飽和して変わらないことが理由として考えられる。

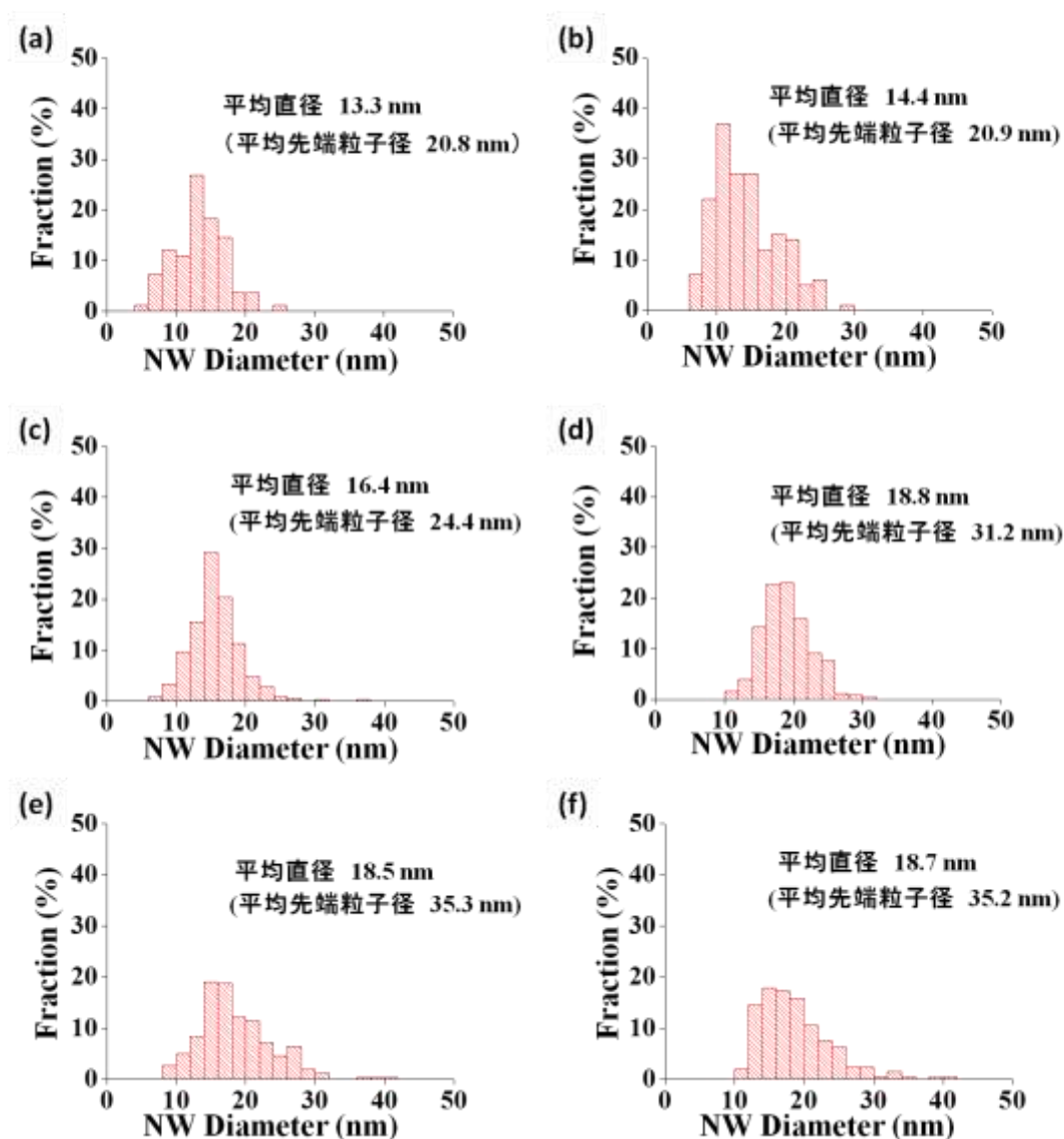


図 2.21 Fe 含有率 30 at.%, Ar ガス圧(a)0.05、(b)0.07、(c)0.1、(d)0.2、(e)0.3 および(f)0.4 MPa で生成した Fe 触媒フリー成長の NW の直径分布

(iv) NW の直径と先端粒子径の関係

Fe 触媒フリー成長の NW の直径と先端粒子径をプロットした。図 2.22 は NW の生成割合が最も多かった Ar ガス圧 0.4 MPa の条件のものである。Fe 触媒成長と同様に、先端粒子径が大きくなると直径が大きくなる傾向がみられ、相関係数は 0.94 であり、2 つの系には強い相関性が存在した。

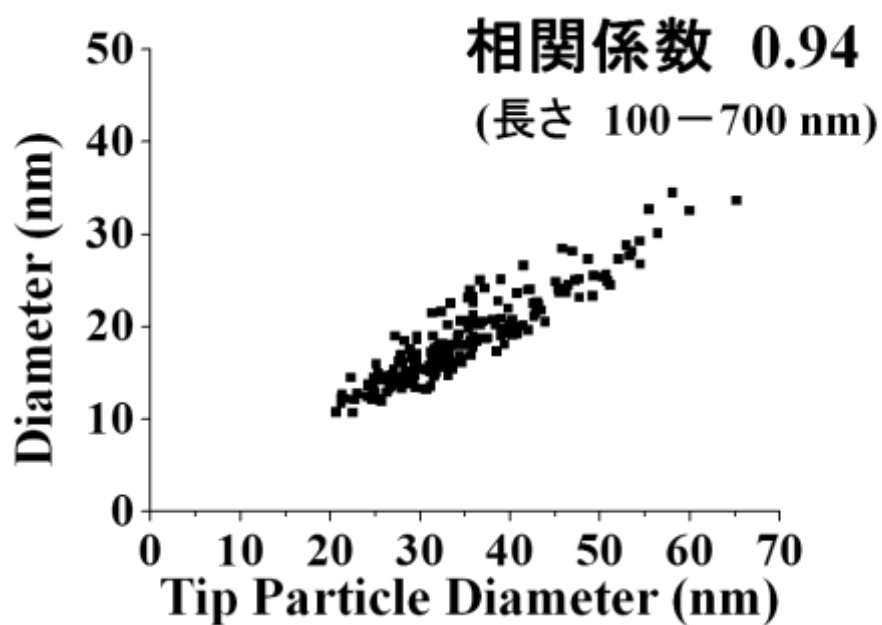


図 2.22 Ar ガス圧 0.4 MPa、Fe 含有量 30 at.%で生成した Fe 触媒フリー成長の NW の直径と先端粒子径の関係

2.2.5 生成物の EDX による解析

NW を構成する元素を分析するため、EDX 測定を行った。Fe 含有量 30 at.% で、Ar ガス圧 0.05、0.1 および 0.4 MPa で得られた生成物の EDX 測定の結果を図 2.23–2.25 に示す。Fe 触媒成長の NW の生成割合が最も多い Ar ガス圧 0.05 MPa(図 2.23)と、Fe 触媒フリー成長の NW の生成割合が最も多い Ar ガス圧 0.4 MPa(図 2.25)で、Si と O の強いピークが検出されたため、Fe 触媒成長および Fe 触媒フリー成長の NW は SiO_xNW であると同定した。生成物中の O は、原料の自然酸化や、チャンバー内の残留酸素から供給されていると考えられる。

また、それぞれの EDX スペクトルにおいて C、Os および Al が検出されたが、C は試料を分散させるのに使用したエタノール、導電層コーティングのための Os 蒸着、Al は SEM 試料台からのものである。

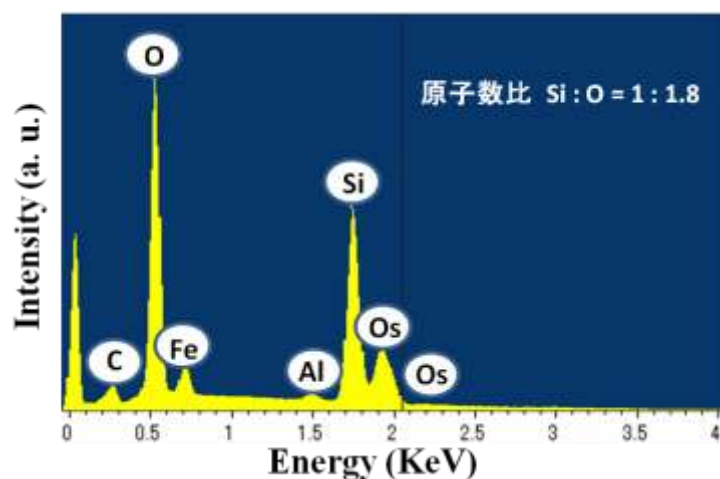


図 2.23 Fe 含有量 30 at.%、Ar ガス圧 0.05 MPa で得られた生成物の EDX スペクトル

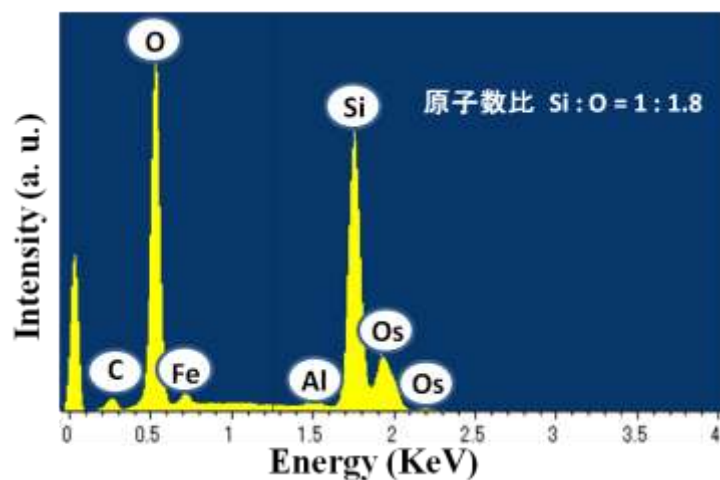


図 2.24 Fe 含有量 30 at.%、Ar ガス圧 0.1 MPa で得られた生成物の EDX スペクトル

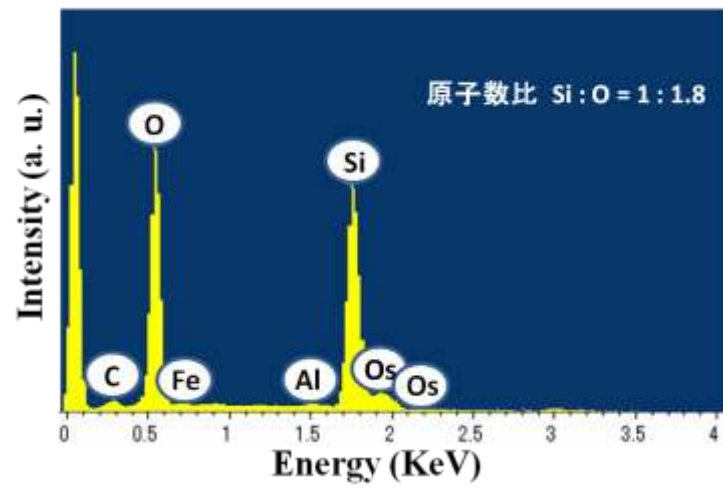


図 2.25 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.4 MPa で得られた生成物の EDX スペクトル

2.2.6 生成物の XPS による解析

半導体や金属材料表面の酸化物層は、広いバンドギャップを持つため、絶縁性を示す。そのため、表面が凹凸の形状や、酸化物層のある金属や半導体は、X線を照射すると材料表面に不均一な帯電を引き起こすことが報告されている[35、36]。XPS 測定を行う際、この不均一帯電が生じると、本来とは異なる結合エネルギー値が検出されてしまうため、表面組成分析において大きな障害となる。不均一帯電を抑制するのに、中和銃による帯電抑制法[37]や Os コーティングによる帯電抑制法[38]がある。本実験では、不均一帯電抑制のため試料に Os コーティング(0.5 nm)を施し、XPS 測定を行った。

Fe 含有量 30 at.%、Ar ガス圧 0.05 MPa および 0.4 MPa での生成物に、Os コーティングを施した試料と、施していない試料の XPS スペクトルを図 2.26 および図 2.27 に示す。標準データでは、Si 2p の Si-Si は 99.5 eV、Si-O₂ は 103.5 eV、C 1s の C-C は 284.6 eV、Fe 3d の Fe-Fe は 707.0 eV にピークが検出される。しかし、図 2.26 で Os コーティングを施していない試料では、Si-Si は 100 eV、Si-O₂ は 104.5 eV、C-C は 285.1 eV、図 2.27 では Si-Si は 99.8 eV、Si-O₂ は 104.5 eV、C-C は 285.5 eV にピークが検出され標準データと大きくずれていた。一方、Os コーティングを施してある試料では、Os-Os が標準データの 280.5 eV および 295.5 eV 近くに検出され、図 2.26 では、Si-O₂ は 103.5 eV、C-C は 284.6 eV、図 2.27 では Si-Si は 99.5 eV、Si-O₂ は 103.2 eV、C-C は 284.3 eV にピークが検出され標準データにかなり近い値であった。

EDX の結果とあわせて考えると、生成物の SiO_x は $x \approx 2$ であると考えられる。

また、Os コーティングを施すと、Ar ガス圧 0.05 MPa の試料(図 2.26(a))の Si-Si のピークが消えるのは、試料に Os をコーティングしたことにより、試料から Si の電子が表面から放出されなかったためであると考えられる。Ar ガス圧 0.4 MPa の Os コーティング無の Fe 3d(図 2.27(c))に 720.0 eV のピークが検出されたが、不均一帯電によりピークがシフトしていることが考えられるため、帰属する結合の同定はできなかった。

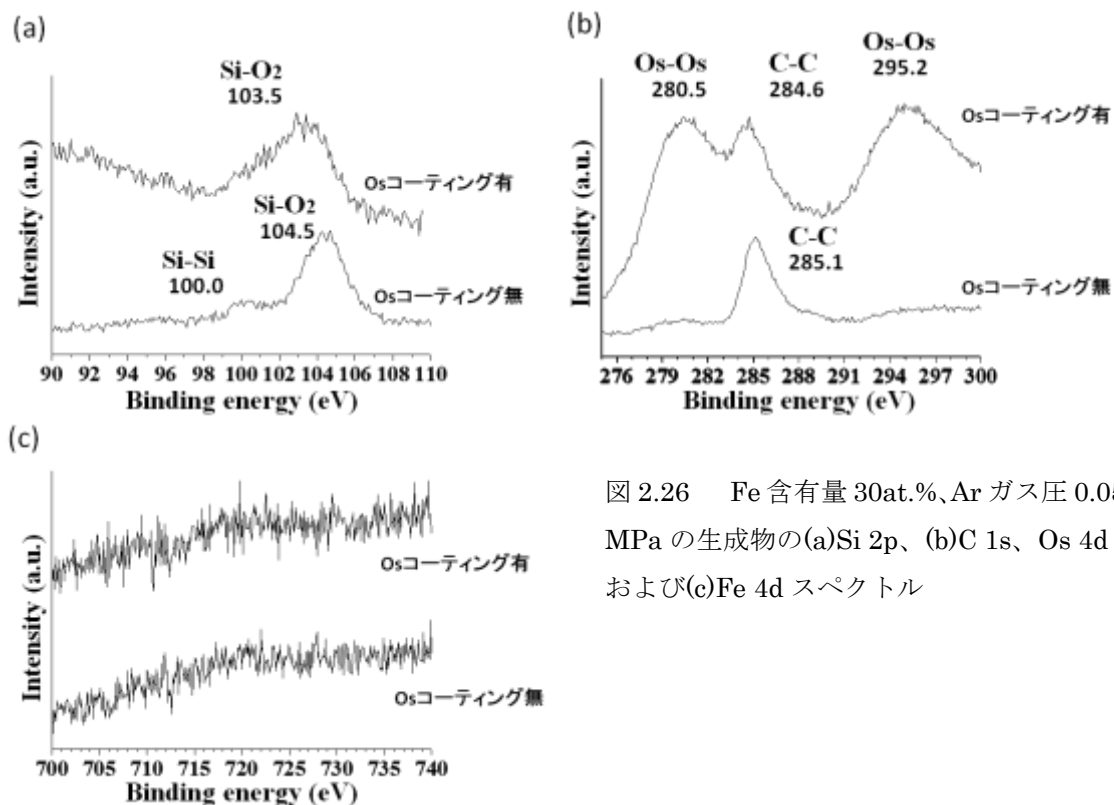


図 2.26 Fe 含有量 30at.%, Ar ガス圧 0.05 MPa の生成物の(a)Si 2p、(b)C 1s、Os 4d および(c)Fe 4d スペクトル

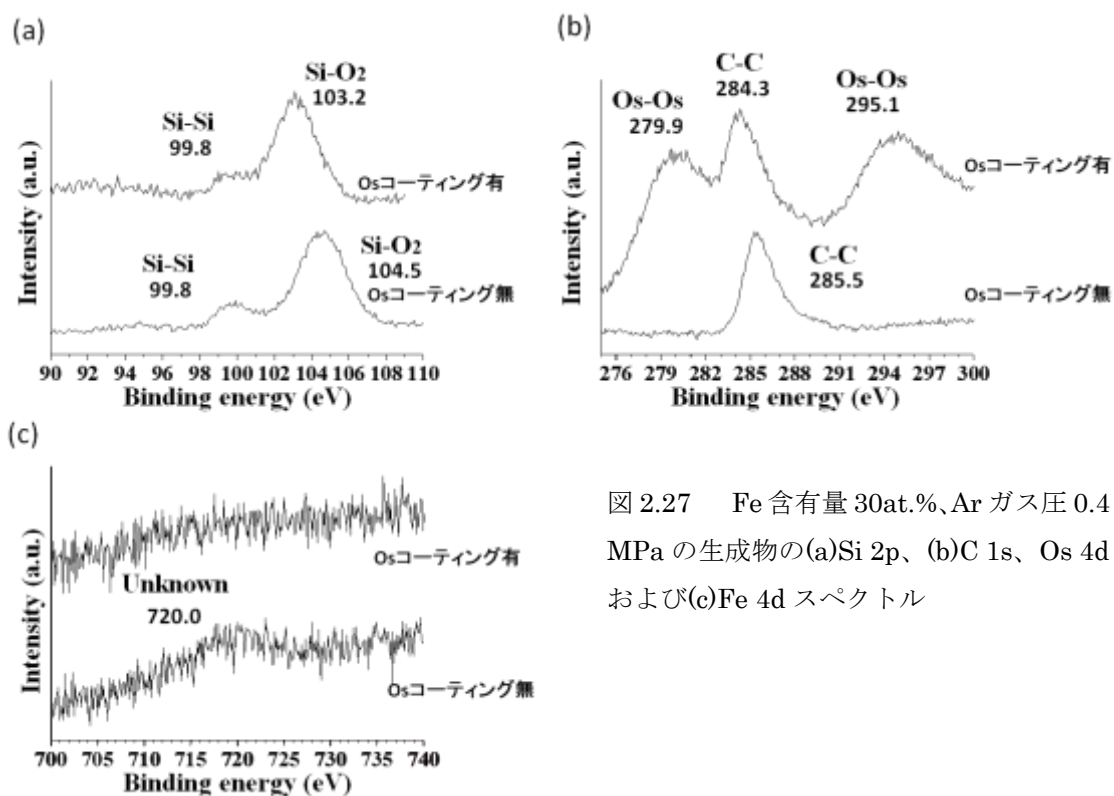


図 2.27 Fe 含有量 30at.%, Ar ガス圧 0.4 MPa の生成物の(a)Si 2p、(b)C 1s、Os 4d および(c)Fe 4d スペクトル

2.2.7 生成物のラマン分光法による解析

Fe 含有量 30 at.%、Ar ガス圧 0.01–0.4 MPa での、生成物のラマンスペクトルを図 2.28–2.35 に示す。Ar ガス圧が増加するに伴い、 520 cm^{-1} のピークがシャープになり、 970 cm^{-1} 付近にブロードなピークが検出された。これらは、Si–Si の TO フォノンの 1 次および 2 次ピークに帰属し、Ar ガスが増加すると、Si の結晶性が向上することがわかった。小林ら[34]は、高分解 TEM より、金属触媒フリーで形成した SiO_xNW の先端粒子は結晶性の Si コアを SiO_x シェルで覆っており、NW 部分はアモルファス SiO_x であることを報告している。したがって、Ar ガス圧の増加に伴い Si のピークがシャープになったのは、Fe 触媒フリー成長の NW の先端粒子が増加したことに起因すると考えられる。

また、 520 cm^{-1} の低波数側の裾を引いたブロードなピークは、アモルファス SiO_x に帰属し、NW 部分から検出されたものであると考えられる。

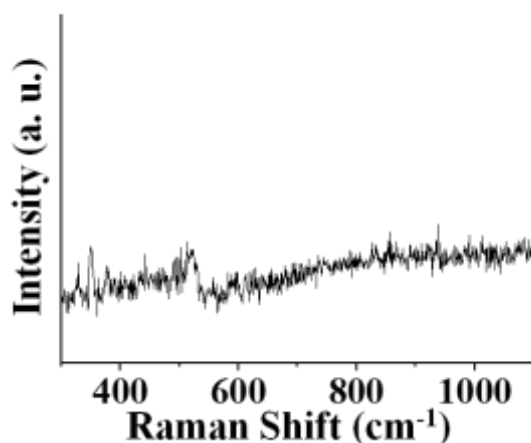


図 2.28 Fe 含有量 30 at.%、Ar ガス圧 0.01 MPa の生成物のラマンスペクトル

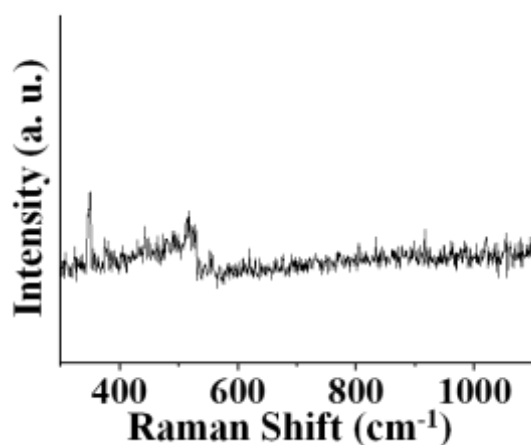


図 2.29 Fe 含有量 30 at.%、Ar ガス圧 0.03 MPa の生成物のラマンスペクトル

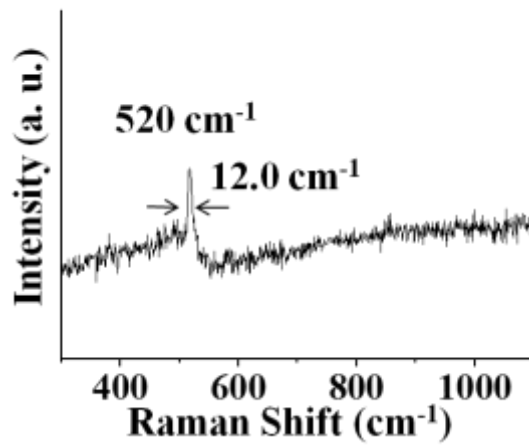


図 2.30 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.05 MPa の生成物のラマンスペクトル

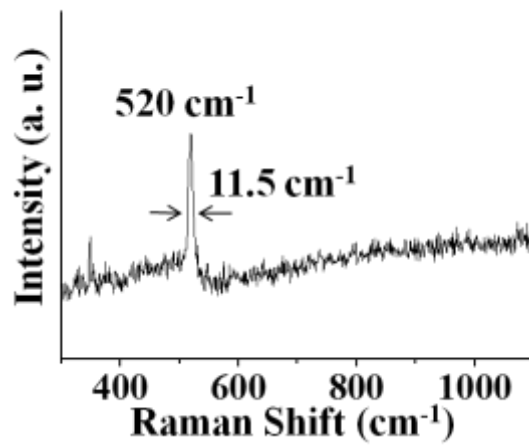


図 2.31 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.07 MPa の生成物のラマンスペクトル

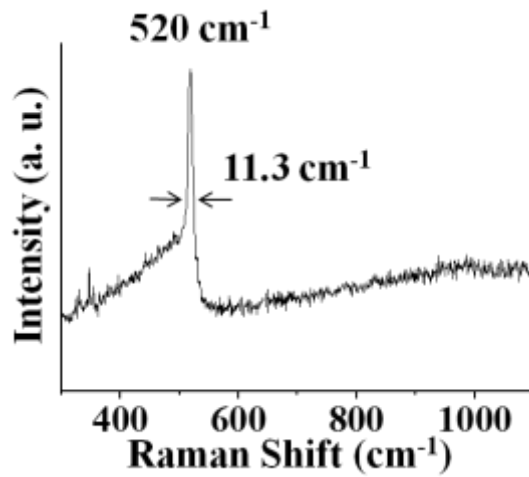


図 2.32 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.1 MPa の生成物のラマンスペクトル

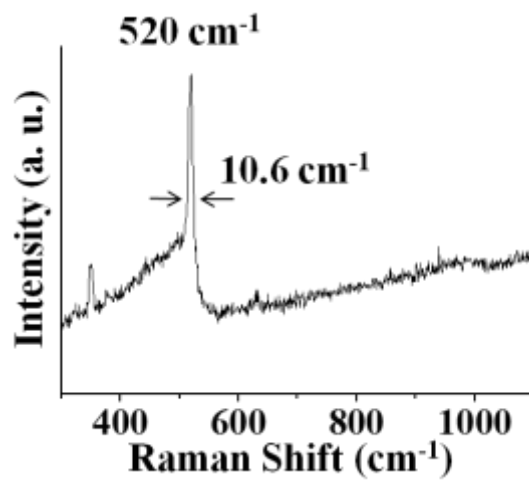


図 2.33 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.2 MPa の生成物のラマンスペクトル

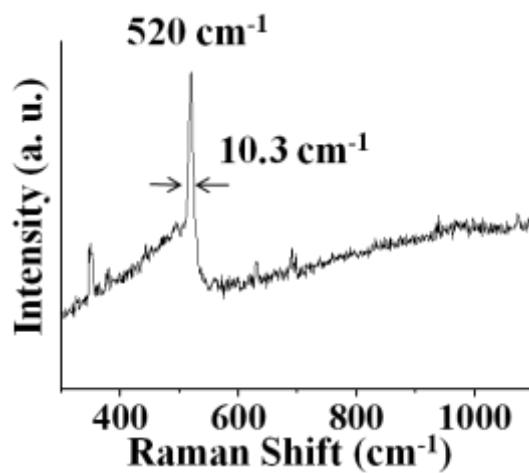


図 2.34 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.3 MPa の生成物のラマンスペクトル

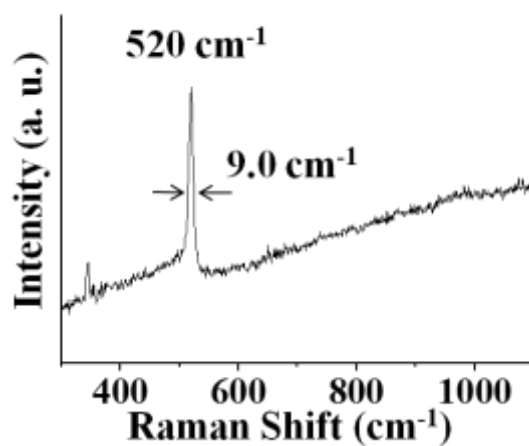


図 2.35 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.4 MPa の生成物のラマンスペクトル

2.2.8 生成物の XRD による解析

Fe 含有量 30 at.%、Ar ガス圧(0.01–0.4 MPa)での、生成物の XRD パターンを図 2.36–2.43 に示す。低 Ar ガス圧の条件では、 18.3° 、 37.8° 、 48.1° 、 49.1° に FeSi_2 の(001)、(101)、(110)、(102)に帰属するピーク(ICDD カード番号は 89-2024)が検出された。しかし、高 Ar ガス圧の条件では FeSi_2 は検出されず、 44.5° に Fe の(110)に帰属するシャープなピーク(ICDD カード番号は 06-0696)が検出された。したがって、Fe は、低 Ar ガス圧ではシリサイド、高 Ar ガス圧では $\alpha\text{-Fe}$ で存在することがわかった。

TEM 観察の結果より、Fe 触媒成長は低 Ar ガス圧下でしか起きないことがわかったが、XRD の結果より、Fe 触媒成長にはシリサイドを形成する必要があるためだと考えられる。

また、Ar ガス圧の増加に伴って 28.4° 、 47.3° 、 56.1° 、 69.2° に Si の(111)、(220)、(311)、(440)に対応するピーク(ICDD カード番号は 01-0787)の強度が強くなっていること、 $15\text{--}30^{\circ}$ にかけて SiO_2 のブロードなピーク(ICDD カード番号は 46-1045)が検出され、ラマン分光の結果と一致した。

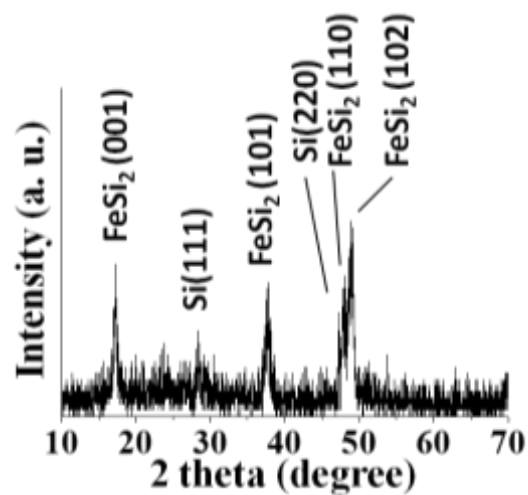


図 2.36 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.01 MPa の生成物の XRD パターン

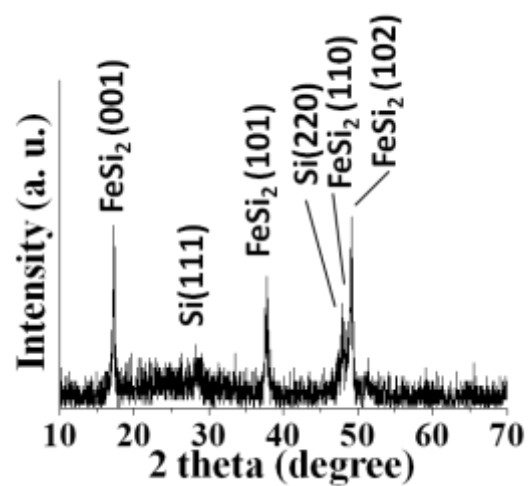


図 2.37 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.03 MPa の生成物の XRD パターン

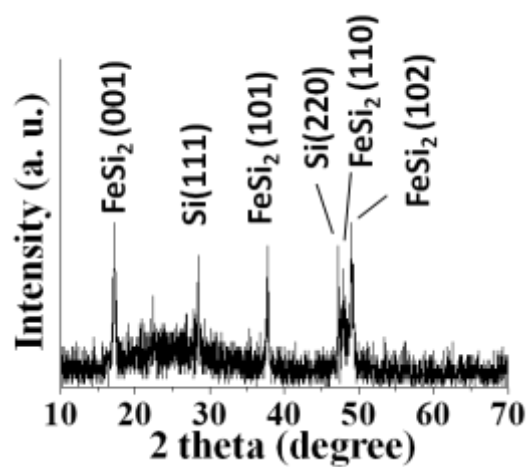


図 2.38 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.05 MPa の生成物の XRD パター

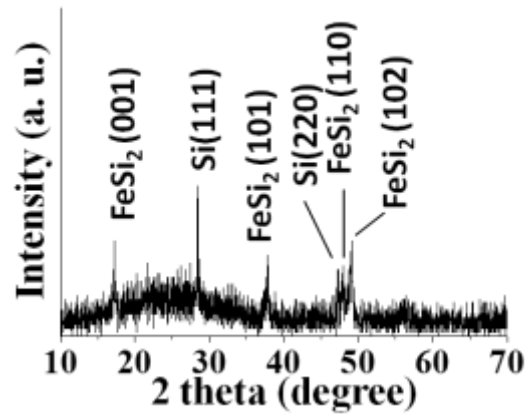


図 2.39 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.07MPa の生成物の XRD パターン

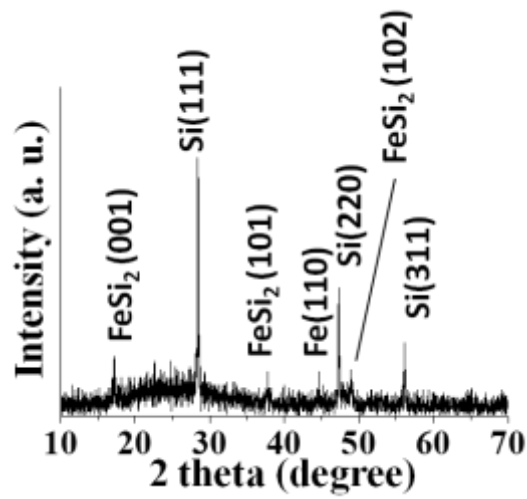


図 2.40 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.1 MPa の生成物の XRD パターン

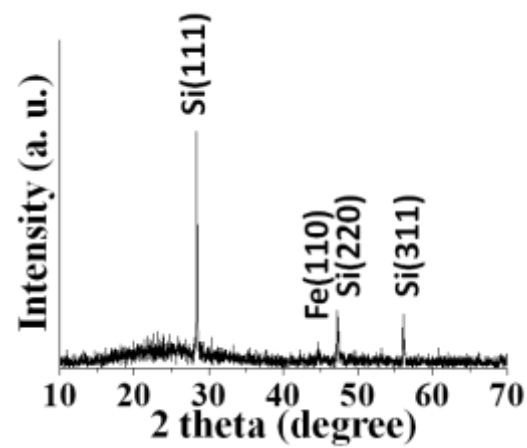


図 2.41 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.2 MPa の生成物の XRD パターン

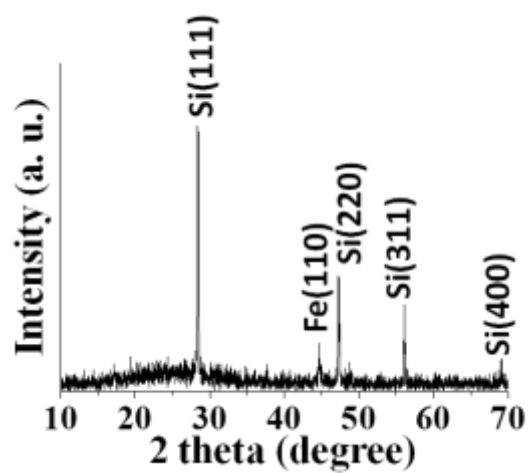


図 2.42 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.3 MPa の生成物の XRD パターン

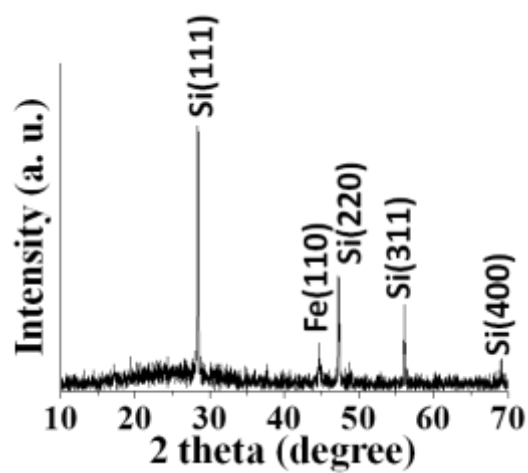


図 2.43 Fe 含有量 30 at.%, Ar ガス圧 0.4 MPa の生成物の XRD パターン

2.3 Fe 触媒および Fe 触媒フリー成長の成長機構

2.3.1 Fe 触媒成長機構

Igor ら[14]は、Ni 触媒を用いたレーザー蒸発法により、アモルファス SiO_xNW を形成した。この報告では、Ni 触媒粒子に Si と O_2 が供給されることで SiO_xNW が成長する VLS 機構が提唱されている。本研究の Fe 触媒成長機構もこれに類似したものだと推定する。

図 2.44 に Fe 触媒成長機構の模式図を示す。Si/Fe 混合ターゲットの連続発振レーザー蒸発により、Si、Fe および O が低い速度($10^2\text{--}10^3\text{ cm/s}$)で放出される。それらが Ar ガス中に閉じ込められ高温、高密度な反応場を形成し、Si、Fe および O の溶融粒子を形成する。その溶融粒子に Si と O が供給され、拡散、析出がおこることで NW が成長する機構と考える。溶融粒子への Si と O の溶融、拡散、析出がバランスよく起こることが重要で、Fe 含有量 30 at.%、Ar ガス圧 0.05 MPa が最も適した条件である。

また、高 Ar ガス圧で Fe 触媒成長機構が起こらなかった理由は 2 つ考えられる。1 つ目は、XRD の結果より、高 Ar ガス圧では Fe のシリサイドをつくらず、成長核となる溶融粒子が形成できない。2 つ目は、高 Ar ガス圧ではターゲットから放出した Fe が高密度な状態になり大きな Fe 粒子が形成されことで、Fe 粒子が Si を多く貯めこむことができ、 SiO_x が析出してこないことである。

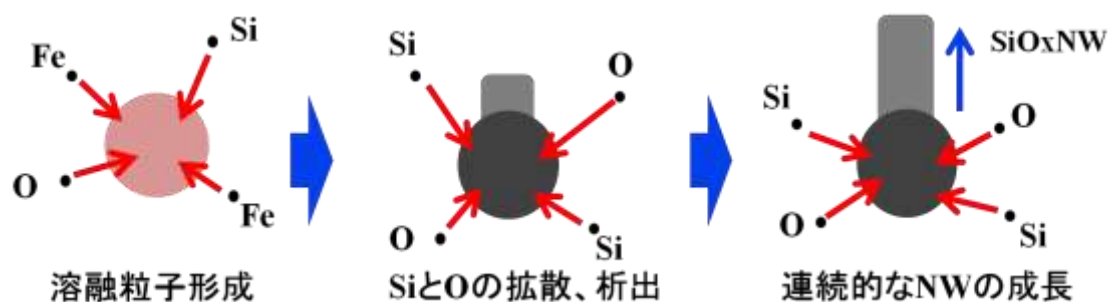


図 2.44 Fe 触媒成長機構の模式図

2.3.2 Fe 触媒フリー成長機構

小林ら[34]は、Si/SiO₂ 混合ターゲットの連続発振レーザー蒸発により、金属触媒フリーで SiO_xNW を形成し、高分解能 TEM 観察を行っている。この報告では、金属触媒フリー成長の SiO_xNW の先端粒子は薄いアモルファス SiO_x 層に覆われた結晶性の Si 粒子であり、NW 部分はアモルファス SiO_x であることが観察されている。図 2.45 に Si と O の状態図を示す。この図より、液体の Si および O と、固体の SiO_x が共存できることがわかる。

これらに着目し、Fe 触媒フリー成長機構を図 2.46 に示す。ターゲットの連続発振レーザー蒸発により、Si および O が低い速度で放出される。それらが Ar ガス中に閉じ込められ高温、高密度な反応場を形成し、Si および O の凝集により溶融粒子を形成する。そして、Si が触媒となる成長核が形成され、Si および O が供給されることにより SiO_x が析出する機構と考えられる。この成長機構は従来の VLS 機構とは異なり、Si が触媒および NW の原料として作用する。

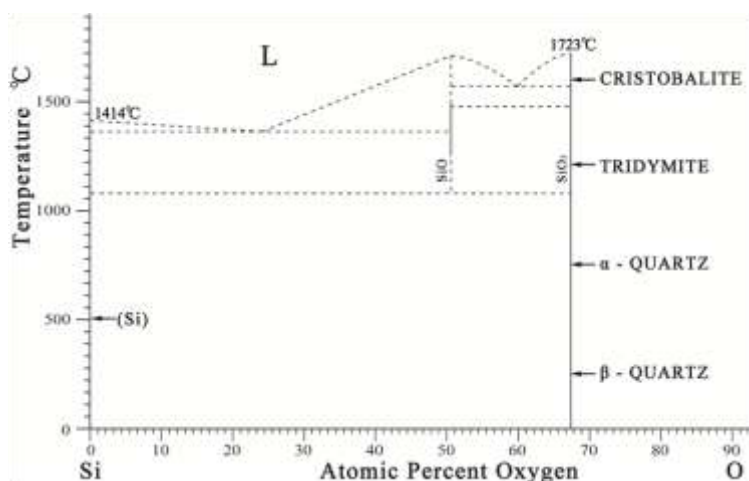


図 2.45 Si と O の状態図

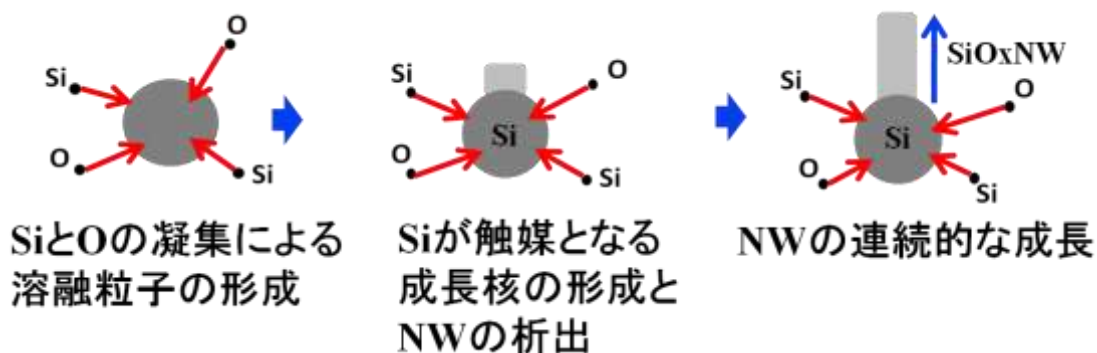


図 2.46 Fe 触媒フリー成長機構

2.4 まとめ

Si/Fe 混合ターゲットを用いレーザー蒸発を行い、Fe 触媒および Fe 触媒フリー成長でアモルファス SiO_xNW を形成した。それぞれの NW を解析し、その成長機構を考察した。以下にまとめて述べる。

- (1) Si/Fe(Fe 含有量は 10–40 at.%)混合ターゲットのレーザー蒸発を行い、チャンバー内の Ar ガス圧(ガス圧は 0.01–0.4 MPa)を変えることにより、Fe 触媒および Fe 触媒フリー成長で NW を形成した。
- (2) Fe 触媒成長の NW は低 Ar ガス圧でのみ形成されるが、Fe 触媒フリー成長の NW は Ar ガス圧の増加に伴い、生成割合が大きく増加した。
- (3) Fe 触媒成長および Fe 触媒フリー成長の NW は、アモルファス SiO_xNW であると同定した。
- (4) Fe触媒成長は、従来のVLS機構で説明でき、触媒となるFe粒子のサイズと、Si溶融が重要なため、低Arガス圧条件下のみ形成されと考えられる。
- (5) Fe触媒フリー成長には、SiとOが溶融粒子を形成し、Siが触媒とNWの原料の両方として働き、NWが析出形成される機構として考察した。

参考文献

- [1] R. Taiwo *et al.*, *appl. Matter. Interfaces*, 5, 8932 (2013)
- [2] D. P. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3076 (1998)
- [3] T. C. Wong *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1440 (2005)
- [4] Z. G. Bai *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B*, 72, 117 (2000)
- [5] Y. Yanga *et al.*, *Physica. E*, 31, 218, (2006)
- [6] J. Qi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 372, 763 (2003)
- [7] J. Q. Hu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 367, 339 (2003)
- [8] X. J. Wang *et al.*, *Mater. Lett.*, 63, 1149 (2009)
- [9] L. William *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 95, 4568 (1991)
- [10] Y. Hana *et al.*, *nano. Lett.*, 11, 4324 (2011)
- [11] T. Zhang *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 9, 886 (2007)
- [12] Y. Seungmin *et al.*, *Chemsuschem*, 7, 1153 (2013)
- [13] D. Maria *et al.*, *Nanotechnology*, 23, 035601 (2012)
- [14] A. Igor *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 263109 (2007)
- [15] H. Shegeli *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 109, 084328 (2011)
- [16] J. L. Elechiguerra *et al.*, *Appl. Phys. A*, 79, 461 (2004)
- [17] Z. Pan *et al.*, *Nano. Lett.* 3, 1279 (2003)
- [18] Y. W. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 12, 651 (2002)
- [19] K. Sanjay *et al.*, *Physica. E*, 6, 87 (2009)
- [20] Z. W. Pan *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2507 (2001)
- [21] R. S. Wagner and W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4, 89 (1964)
- [22] Y. Cui *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2214 (2001)
- [23] A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science*, 279, 208 (1998)
- [24] D. C. Johnson *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 20, 1993 (2010)
- [25] R. Rakesh *et al.*, *Adv. Mater. Lett.*, 10, 4746 (2010)
- [26] A. Gewalt *et al.*, *MRS Proceedings*, 1, 1144 (2008)
- [27] J. Bae *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 279, 208 (1998)
- [28] J. Zhu *et al.*, *Nanowire and Nanobelt*, 191 (2003)
- [29] D. H. Shin *et al.*, *Nanotechnology*, 21, 045604 (2010)
- [30] S. H. Sun *et al.*, *Solid State Commun.*, 128, 287 (2003)
- [31] Y. Zhang *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 233, 803 (2001)
- [32] 内山 訓宏, 修士論文, 三重大学院工学研究科博士前期課程分子素材工学専攻レーザー光化学研究室 (2010).

- [33] 日高 浩規, 修士論文, 三重大学院工学研究科博士前期課程分子素材工学専攻レーザー光化学研究室 (2011).
- [34] K. Kobayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 117, 25169 (2013)
- [35] J. H. Thomas *et al.*, *Surf. Interface Anal.* 14, 39 (1989)
- [36] X. R. Yu and H. Hantsche, *Surf. Interface Anal.* 20, 55 (1993)
- [37] Y. Mori, *J. Surf. Anal.*, 7, 211, (2000)
- [38] Y. Mori, *J. Surf. Anal.*, 13, 19, (2006)

謝辞

本研究を進めるにあたり、三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻レーザー光化学研究室の小海文夫教授には終始多大なる熱いご指導を賜りました。研究成果をここまで論文として形にすることは、私一人の力では到底叶いませんでした。深く感謝の意を表します。小塩明明助教にも研究に対する適切な助言を幾度も賜り、深く感謝しております。本研究室の技術職員である平山かほる氏にもお世話になりました。感謝しています。

学位論文作成にあたり、分子素材専攻計算化学研究室の吉岡秦則教授には、査読ならびにご指導をいただき深く感謝しています。

医学部電子顕微鏡センターの小川覚氏には、**TEM** の操作ならびにトラブルシューティングなど大変お世話になりました。ここに感謝申し上げます。

エネルギー変換化学研究室の皆さまには、**SEM** ならびにラマン分光器を使用させていただきましたことを深く感謝しております。特に、岡村浩和氏にはラマン分光器の操作や、研究の相談にのっていただき深く感謝いたします。

同修士 2 年の浅野君、白瀬君、富谷君、野口君、宮林君ならびに、研究室のメンバーである **NABIHA** さん、大鹿君、後藤君、櫻井君、秦野君、片山君、神園君、久保田君、小崎君、釈迦野君、西川君、橋井君、増田君、松本君達には研究生生活を送るにあたって、研究面でお世話になったのはもちろんのこと、苦楽を長年共にしてきました。貴重な時間を共有できたことに感謝しています。特に櫻井君には実験の補助をしてもらい感謝しています。本当にありがとう。また、卒業された先輩方にもとても感謝しています。

最後になりましたが、今後のレーザー光化学研究室のますますのご発展と皆様のご活躍を祈り謝辞とさせていただきます。

平成 26 年 3 月 吉日
木村 敏彦