

レーザー蒸発法による Si-Ge ナノ構造体の形成

平成 27 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

小崎 拓也

目次

第1章 序論	1
1.1 Si および Ge 系ナノ材料	2
1.2 Si ナノワイヤーの形成方法	2
1.3 Ge ナノワイヤーの形成方法	4
1.4 SiGe 合金ナノワイヤーの形成方法	5
1.5 GeSi コアシェルナノワイヤーの形成方法	7
1.6 ナノワイヤーの成長機構	9
1.7 異種金属触媒を使用しない形成方法	11
1.8 当研究室でのレーザー蒸発法	12
1.8.1 非結晶 SiO _x ナノワイヤーの形成	12
1.8.2 結晶性 SiC 内包多層カーボンナノチューブの形成	14
1.9 本研究の目的と概要	16
第2章 レーザー蒸発による Si-Ge ナノ構造体の形成 ...	18
2.1 実験	19
2.1.1 レーザー照射用ターゲットの作製	19
2.1.2 レーザー蒸発法による実験	20
2.1.3 生成物の評価	21
2.2 結果および考察	22
2.2.1 ターゲット組成に依存する生成物の収量と形態	22
2.2.2 生成物の電子顕微鏡観察	23
2.2.2.1 Ge 含有率 30 at. %ターゲットから得られる生成物	23
2.2.2.2 Ge 含有率 70 at. %ターゲットから得られる生成物	25
2.2.2.3 Ge 含有率 95 at. %ターゲットから得られる生成物	27
2.2.2.4 生成物の生成割合の変化	28
2.2.3 生成物の EDX によるライン分析	29
2.2.3.1 一次元ナノ構造体のワイヤー部分のライン分析	29
2.2.3.2 一次元ナノ構造体の先端粒子部分のライン分析	31
2.2.3.3 ナノ粒子のライン分析	33
2.2.4 生成物の SAED パターン解析および暗視野像の撮影	34
2.2.5 生成物のラマン分光による解析	35

2.2.6	生成物の歪みの評価(SiGe 薄膜との比較)	38
2.2.7	一次元ナノ構造体の成長機構の考察	39
2.3	まとめ	42
参考文献		43
謝辞		44

第 1 章

序論

1.1 Si および Ge 系ナノ材料

ナノ粒子(NP)、ナノワイヤー(NW)、ナノチューブ(NT)などのナノ材料(直径が 10^{-9} m 以下)は、その形状およびサイズに起因する特異な物理的、化学的性質を持つため注目されている。中でも Si NW、Ge NW のような Si、Ge 系半導体ナノ材料はエレクトロニクス材料[1、2]やバイオセンサー[3、4]、リチウムイオン二次電池(LIB)負極材[5、6]などへの応用が期待されており、現在までに数多くの研究が行われてきた。また、これらの NW に加え、近年では SiGe 合金 NW や GeSi コアシェル NW などにも注目されている。以下、Si-Ge 系の半導体ナノ材料の主な形成研究について述べる。

1.2 Si ナノワイヤーの形成方法

1998 年に Morales、Lieber[7]は金属触媒を用いた Ar ガス中でのレーザー蒸発法によって Si NW をはじめて形成した。Si および Fe の粉末を混合したターゲット(Si:Fe=9:1)に、電気炉(1200°C)中で、Ar ガス(圧力 500 torr、ガス流量 50 sccm)を流しながら、波長 532 nm のパルス発振 Nd:YAG レーザーを照射した。図 1.1 は得られた生成物の透過型電子顕微鏡(TEM)像および高解像度透過型電子顕微鏡(HRTEM)像である。図 1.1.(a)に示すように片方の先端に球状粒子を有する NW が多く観察されている。得られた NW の直径は 6–20 nm であり、長さは 1 μ m 以上(最大 30 μ m)であった。図 1.1(b、c)に示すようにコントラストのあるコアシェル構造が見られ、結晶性を有するコア部分が非晶質層で覆われていることがわかった。エネルギー分散型 X 線分析(EDX)により、NW の外層からは Si と O、コア層からは Si と微量の O が検出されたことから、生成物は非晶質 SiO_2 で覆われた結晶性 Si NW であると同定された。この方法は Fe が金属触媒として作用しており、高温(1200°C)の反応場が必要である。

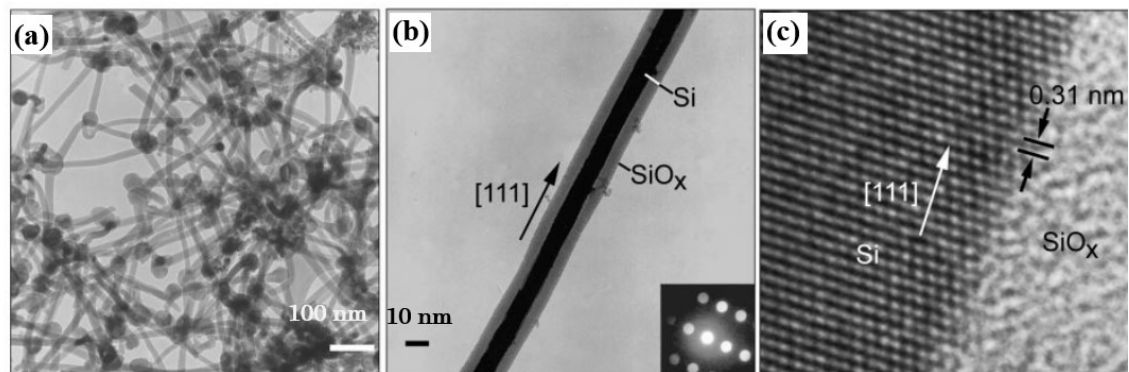


図 1.1 Fe 触媒を用いるレーザー蒸発法によって形成された Si NW の(a)透過型電子顕微鏡(TEM)像、(b)回折コントラストイメージ(挿入図：ED パターン)および(c)格子像[7]

この報告以来、Si NW は化学気相成長(CVD)法[8]、熱蒸着法[9]、分子線エピタキシー(MBE)法[10]などの様々な方法によって形成されている。

1.3 Ge ナノワイヤーの形成方法

1993 年に Heath、Legoues[11]はソルボサーマル法を用いることで、Ge NW の形成にはじめて成功した。ヘキサン溶媒(25 mL)中に GeCl_4 (1 mL)、フェニル GeCl_3 (1 mL)および Na(28–32 重量%)をトルエン(8 mL)中で分散させた。この混合溶液を 275°C 、100 気圧で 2–8 日間維持した。その後、濾過を行い、得られた生成物をヘキサン、メタノール、水、エーテルで洗浄することで NaCl などの副生成物を除去した。図 1.2 は得られた生成物の HRTEM 像である。直径 2–30 nm、長さ 650 nm 程度の NW が観察され、ED パターンから結晶性を有することがわかった。X 線回折(XRD)パターン中に、ダイヤモンド型結晶構造の Ge の回折点が見られたため Ge NW と同定された。溶液中の Na が還元剤として作用することで、Ge 結晶が生成することが考えられたが、詳細なメカニズムは明らかにされていない。

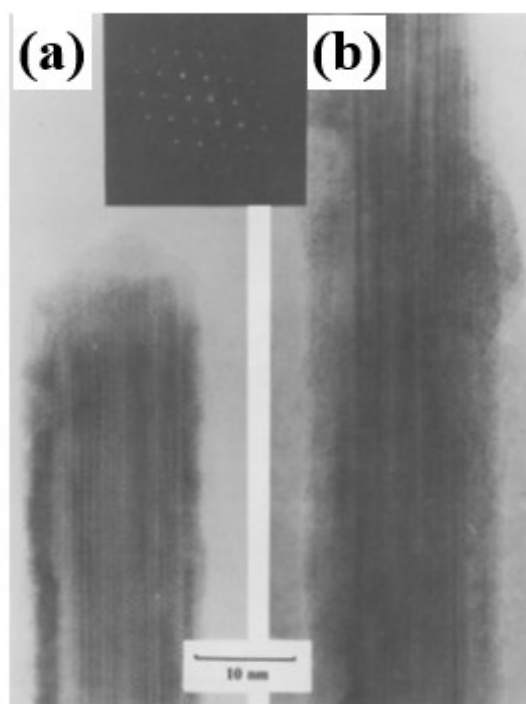


図 1.2 ソルボサーマル法によって形成された Ge NW の(a)先端部分、(b)中央部分の HRTEM 像および ED パターン(挿入図)[11]

この報告以来、Ge NW はレーザー蒸発法[7]、CVD 法[12]、MBE 法[13]など様々な方法により形成されている。

1.4 SiGe 合金ナノワイヤーの形成方法

Si と Ge が全率で固溶体を形成するため、SiGe 合金 NW はバンドギャップや格子定数の調整が可能である。SiGe 合金 NW は Si NW に比べて、消費電力やノイズが少なく、より高速で動作するトランジスタへの応用が期待されている[14]。以下に主な形成方法について述べる。

2000 年に Duan、Lieber[15]は Au 触媒を用いるレーザー蒸発法により、GaAs NW や GaP NW、CdSe NW などに加えて、化合物半導体 NW の 1 つとして SiGe 合金 NW を形成した。電気炉(820–1150°C)中で、Ar と H₂ の混合ガス(Ar : H₂(95 : 5)、ガス圧 100–500 torr、ガス流量 50–150 sccm)を流し、Si、Ge および Au の混合ターゲットへ波長 1024 nm のパルス発振 Nd : YAG レーザーを照射した。生成物は最小直径 3–5 nm、平均直径 18 nm の NW であった。制限視野電子回折(SAED)パターンを解析することから NW はダイヤモンド型の結晶構造を有することがわかった。また、EDX 分析により Si および Ge が検出されたため、NW は SiGe 合金 NW と同定され、様々な組成比の SiGe 合金 NW が観察された。例えば、反応温度 1150°C で、混合ターゲット(Si : Ge : Au=66.5 : 28.5 : 5)にレーザー照射を行った場合には、5 種類の異なる組成比(Si : Ge = 95 : 5、81 : 19、74 : 26、34 : 66、13 : 87)の SiGe 合金 NW が形成された。この方法では、金属触媒および高温の反応場が必要である。

2003 年に Lew ら[16]は Au 触媒を用いる CVD 法により SiGe 合金 NW を形成した。アルミナメンブレン基板に 0.25 μm の Au を蒸着させ、反応温度 275–500°C で、原料ガスとして SiH₄ (10%)/H₂、GeH₄ (1%)/H₂ を使い、全ガス圧 12 torr、流量 100 sccm になるように調節した。GeH₄ / (GeH₄ + SiH₄)の混合比を 0.010 から 0.038 の間で変化させ、組成比の異なる SiGe 合金 NW を形成した。図 1.3 に GeH₄ / (GeH₄ + SiH₄)比が 0.02 の条件で得られた SiGe 合金 NW の走査透過電子顕微鏡(STEM)像および EDX 分析の結果を示す。図 1.3(a)の STEM 像のように先端に Au 触媒粒子を有する直径約 100 nm の NW が観察されている。また、図 1.3(b)の EDX 分析により Si と Ge が一様に分布していることがわかり、SiGe 合金 NW と同定された。この方法では、SiGe 合金 NW 中の Ge 含有率が 12.4–25.7 原子量(at. %)の狭い範囲での形成に留まっており、Ge を多く含んだ SiGe 合金 NW の形成には至っていない。また、金属触媒、有毒ガスの使用および反応場の加熱が必要である。

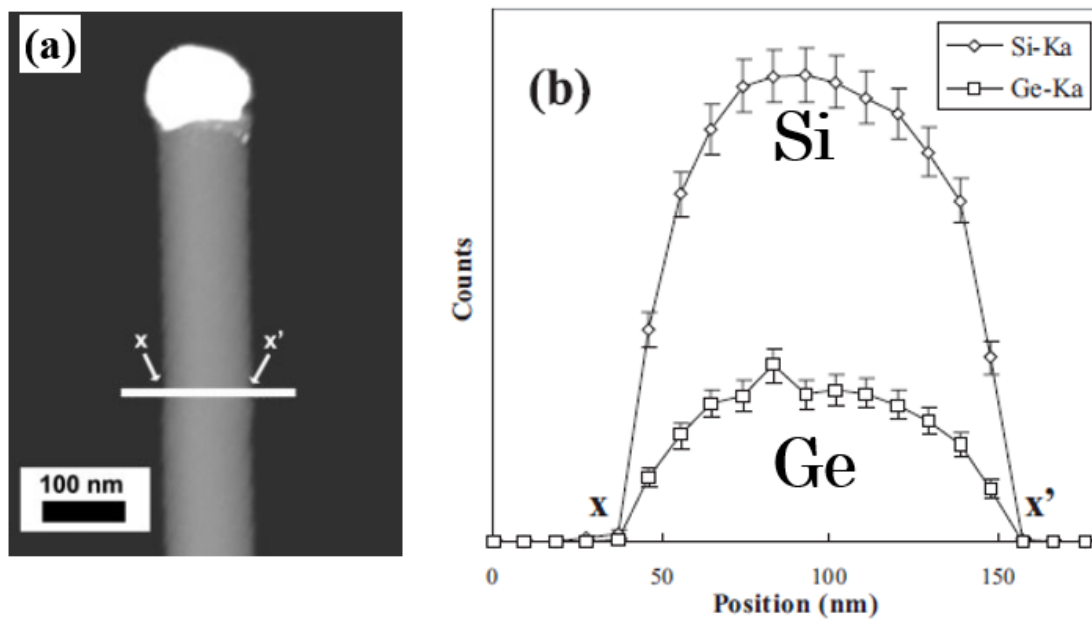


図 1.3 Au 触媒を用いる CVD 法によって形成された SiGe 合金 NW の(a)STEM 像および(b)図(a)の白線部分の EDX によるライン分析の結果[16]

1.5 GeSi コアシェルナノワイヤーの形成方法

集積回路において半導体材料の小型化は限界に達しているという見解があり、新たな高集積化の方法としてコアシェル NW の縦型トランジスタが提案されている。半導体コアシェル NW の 1 つとして GeSi コアシェル NW が注目されており、次世代の 1 次元電界効果トランジスタ材料への応用が期待されている[17]。また、過去に報告された半導体 NW の多くは表面酸化が問題となっており、コアシェル構造にすることで内部の酸化を抑制できる可能性がある。

2002 年、Lauhon ら[18]は原料ガスを反応途中で交換する 2 段階の CVD 法によって、SiGe コアシェル NW や GeSi コアシェル NW などを作製した。図 1.4 にコアシェル NW の形成プロセスの模式図を示す。Au 触媒を Si ウエハー上に蒸着させ、石英炉内に設置した。はじめに電気炉温度を 450°C に設定し、SiH₄ ガス(5 cm³ STP min⁻¹、ガス圧 5 torr)を用いて Si NW を形成した。次に、電気炉温度を 380°C に設定し、GeH₄ と Ar の混合ガス(GeH₄ 10%、ガス圧 30 torr)を用いて Si NW 上に Ge シェルを蒸着させることで、SiGe コアシェル NW を作製した。また、原料ガスを導入する順番を入れ替えることで、同様に GeSi コアシェル NW も作製した。図 1.5 に GeSi コアシェル NW の STEM 像を示す。図 1.5(a)に示すようにコントラストを有するコアシェル構造が見られている。Ge コア直径は約 26 nm、Si シェルは約 15 nm、Ge-Si 界面の厚さは 1 nm 以下であった。EDX 分析(図 1.5(b)、(c))およびライン分析(図 1.5(e))によって Ge と Si が検出されたため、Ge コア、Si シェルの GeSi NW と同定した。

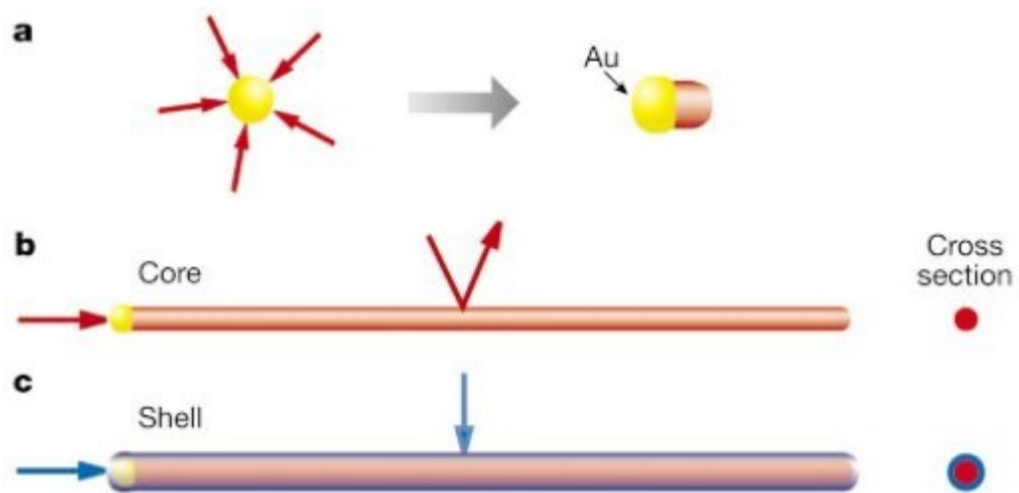


図 1.4 コアシェル NW の形成プロセスの模式図[18]

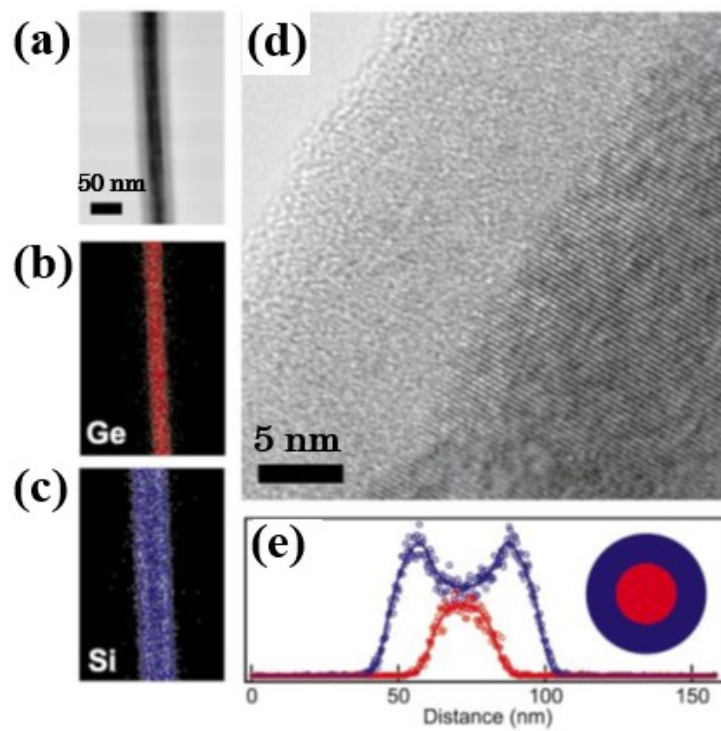


図 1.5 2 段階 CVD 法によって形成された GeSi コアシェル NW の(a)TEM 像、(b、c)STEM のマッピング結果、(d)HRTEM 像および(e)STEM によるライン分析の結果[18]

1.6 ナノワイヤーの成長機構

一般的な NW の成長機構として金属触媒を用いる vapor-liquid-solid(VLS)成長機構がある。この成長機構は 1964 年に Wagner と Ellis による Au 触媒を用いた Si ウィスカー(直径 100 nm から 1 μm 程度のワイヤー状生成物)の成長の研究で提唱された[19]。図 1.6 に VLS 成長機構の模式図を示す。まず、ガス分子(Si)が金属触媒液滴(Au)と反応し、合金液滴(Au-Si)が形成される。Au-Si 合金液滴に Si が連続的に供給されることで過飽和状態になる。さらに Si が供給され続けることで、固体の Si と Au-Si 合金液滴の固-液界面で、結晶性の 1 次元状物質(ウィスカーや NW など)が成長する。VLS 成長機構では、合金液滴のサイズを変化させることで NW の直径を制御できる。また、金属触媒液滴へのガス分子の溶け込みは圧力に比例する。

これまで述べてきた Si NW や Ge NW などの多くは、上記のように金属触媒を用いる VLS 成長機構によって形成されたものである。図 1.7 に Si-Au(赤)と Ge-Au(青)の状態図を重ねた図[20]を示す。液相線と固相線の間液体と固体が共存する領域で VLS 成長が起こると考えられている。Au 触媒を添加することで Si または Ge の融点が著しく低下し、比較的低温(500 $^{\circ}\text{C}$ 程度)での NW 成長が可能になる。また、Si-Au と Ge-Au の状態図の挙動が類似していることから SiGe 合金 NW など Si NW および Ge NW と同様の方法で形成され则认为られている。しかし、この金属触媒を用いた VLS 成長機構では、NW の先端に Au などの金属触媒が残留するため、デバイスへ応用させる際、性能低下の要因となる可能性がある[21]。そのため、異種金属触媒を用いない NW の形成方法も重要である。

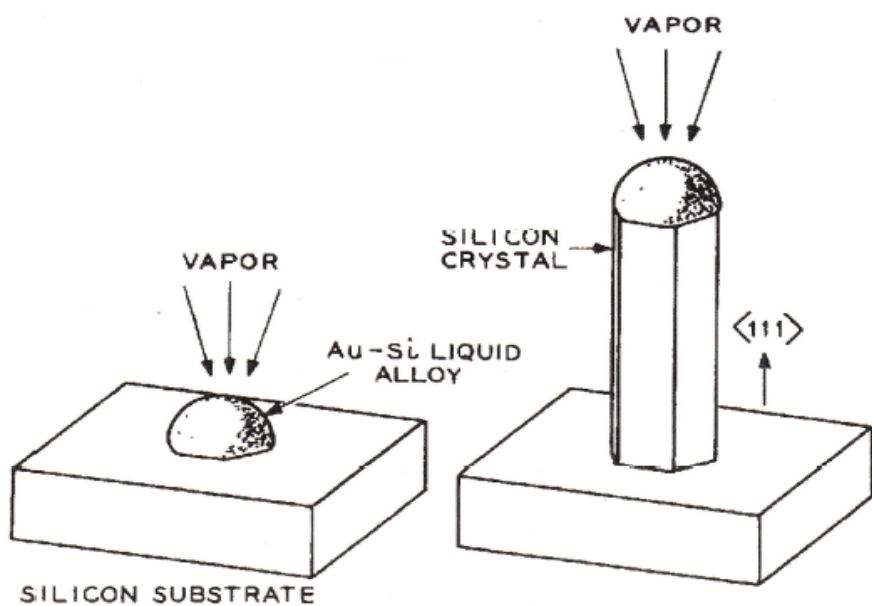


図 1.6 VLS 成長機構の模式図[19]

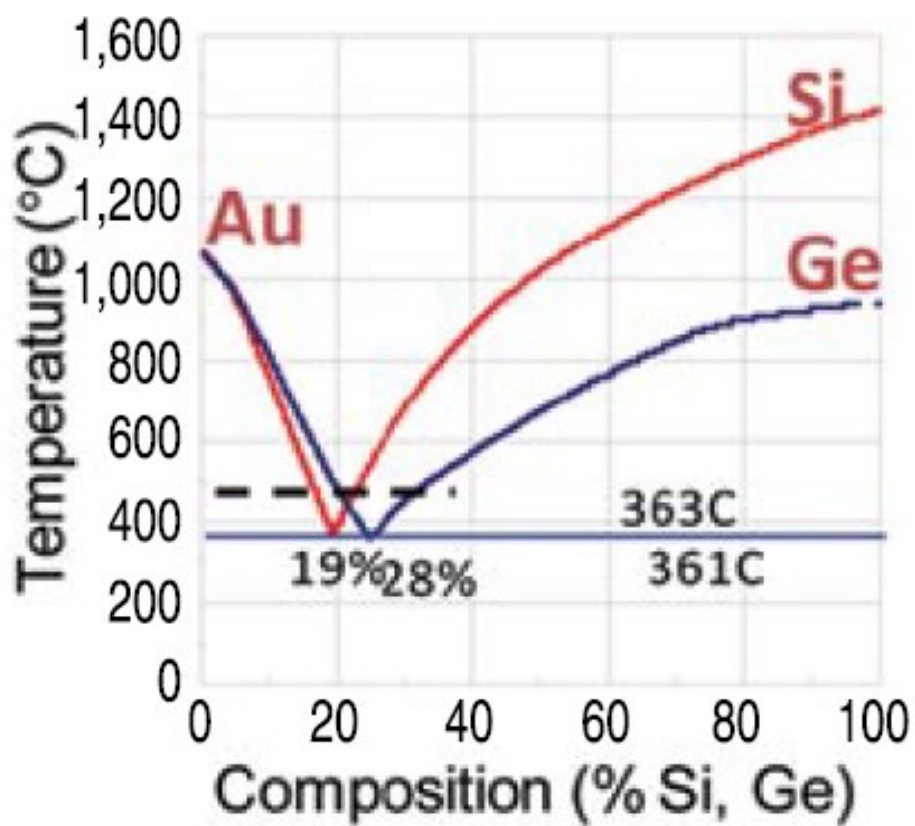


図 1.7 Si-Au(赤)および Ge-Au(青)の状態図を重ねた図[20]

1.7 異種金属触媒を使用しない形成方法

2003 年に Hu[22]らは、熱蒸発とレーザー蒸発法を組み合わせた方法によって Au などの異種金属を使用せずに Ge/SiO₂ コアシェル NW を形成した。はじめに炉の温度を 800℃まで上げ、1300℃まで昇温し SiO 粉末を 2 h 熱蒸発させた。キャリアガスには Ar と H₂ (5%)の混合ガス(H₂ (5%)、流量 50 sccm、圧力 300 torr)を用いた。次に電気炉温度を 1100℃まで下げた後、Ge ターゲットに波長 248 nm のパルス発振 KrF エキシマレーザー(1 mm×4 mm)を 2 h 照射した。反応中の炉の温度、キャリアガス流量、チューブ内の圧力が一定になるように制御し、反応後は室温まで冷却した。図 1.8 にコアシェル NW および NT の TEM 像を示す。図 1.8(a)からはコントラストのあるコアシェル構造が観察されている。得られたコアシェル NW はコア径 50 nm 程度、シェル厚さ 20 nm 程度、長さが数十 μm であった。EDX の結果からコア部分が Ge、シェル部分が SiO₂ であると考えられた。また、図 1.8(b)の HRTEM 観察および SAED パターンより Ge が結晶性を有し、SiO₂ は非晶質であることがわかった。図 1.8(c)からは中空構造をもつ NT が観察されている。得られた NT は外径約 100 nm、シェル厚さ約 30 nm、長さ約 2 μm であった。また、SAED パターンおよび EDX 分析によりチューブ部分は非晶質の SiO₂ と同定された。この方法では、チューブ内に Ge が部分的に残留しており完全な NT が形成されておらず、反応場の加熱および 2 段階のプロセスが必要である。

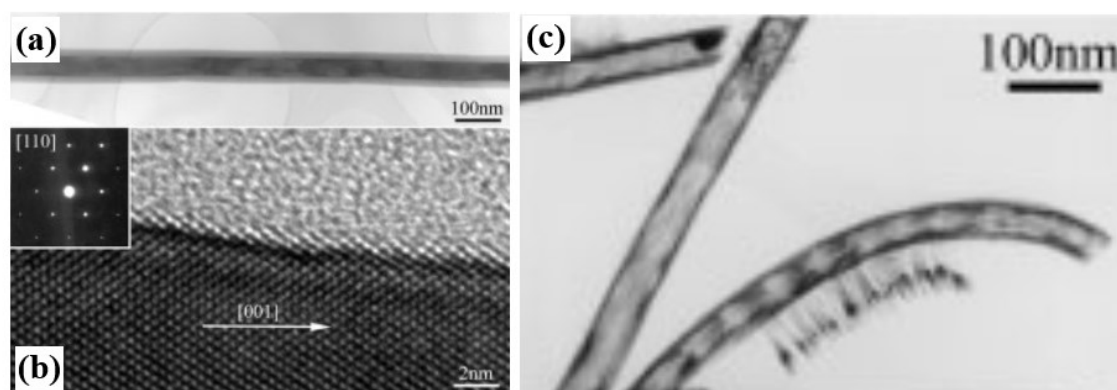


図 1.8 2 段階反応によって形成された Ge/SiO₂ コアシェル NW(a)TEM 像、(b)HRTEM 像、SAED パターン(挿入図)および(c) SiO₂ NT の TEM 像[22]

1.8 当研究室でのレーザー蒸発法

当研究室では異種金属触媒を用いずに、室温（電気炉を使用しない）、高圧希ガス中でターゲットに連続発振 Nd : YAG レーザーを照射することにより、ナノ構造体が形成されることを見出した。このレーザー蒸発法では連続発振レーザーを使用するため、パルスレーザーに比べ蒸発物の飛行速度が $10^2\text{--}10^3\text{ cm/s}$ と小さい。蒸発した原子・分子等を高圧希ガス中で閉じ込め、高温・高密度の反応場で熔融粒子を形成することができる。この熔融粒子からの過飽和析出により一次元状ナノ構造や複合構造が成長できると考えられている。以下に主な研究について述べる。

1.8.1 非晶質 SiO_x ナノワイヤーの形成

小林[23]らは連続発振レーザー蒸発法によって SiO_x NW を形成した。Si、 SiO_2 ターゲットおよび Si/ SiO_2 混合ターゲットへ、室温で、Ar ガス圧 0.9 MPa、波長 1024 nm の連続発振 Nd:YAG レーザーを 2 秒間照射した。図 1.9 は得られた SiO_x NW の TEM 像、HRTEM 像および EDX の結果である。図 1.9(a)の TEM 像から片方の先端に粒子を有する、直径 10–40 nm、NW が観察されている。図 1.9(b)の HRTEM 像から先端粒子部分は内部が結晶性、外側が 2 nm 程度の非晶質層で覆われた構造を持ち、NW 部分は非晶質であることがわかった。また、EDX によって先端粒子からは Si の強いピークと O の弱いピーク、NW 部分からは Si と O の強いピークが検出された(図 1.9(c))。以上の結果より、先端粒子部分は Si が薄い SiO_x で覆われた結晶性 Si、NW 部分は非晶質 SiO_x と同定された。図 1.10 に Si と O の状態図[24]を示す。O の含有率が 25–67 at. %で温度が 1370–1723°C の場合において、Si および O からなる液相と SiO の固相または SiO_2 の固相が共存する領域がある。これを基に、NW の成長機構として、レーザー蒸発によって生成した Si が豊富な熔融 SiO_x 粒子から、温度低下によって SiO_x が過飽和析出し、先端粒子中の Si が触媒となって NW が連続的に成長する過程が提案された(図 1.11)。この成長機構では熔融粒子を構成する Si と O の割合が重要であることが示唆される。

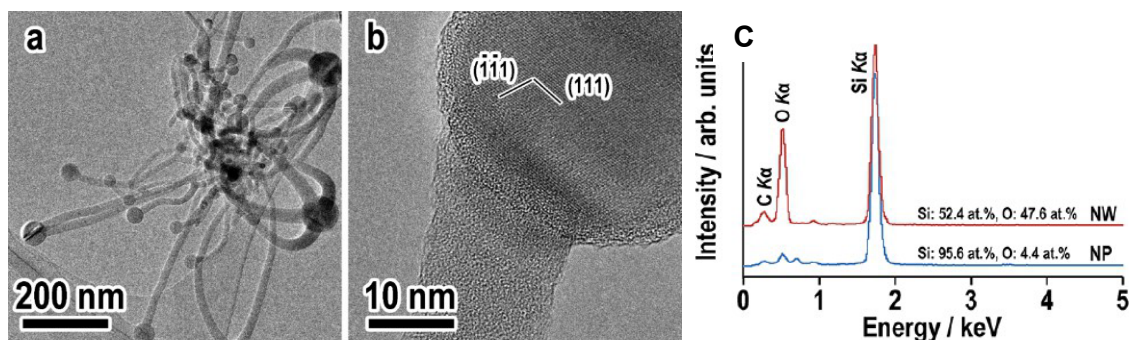


図 1.9 SiO_x NW の(a)TEM 像、(b)HRTEM 像および(c)先端粒子と NW 部分の EDX[23]

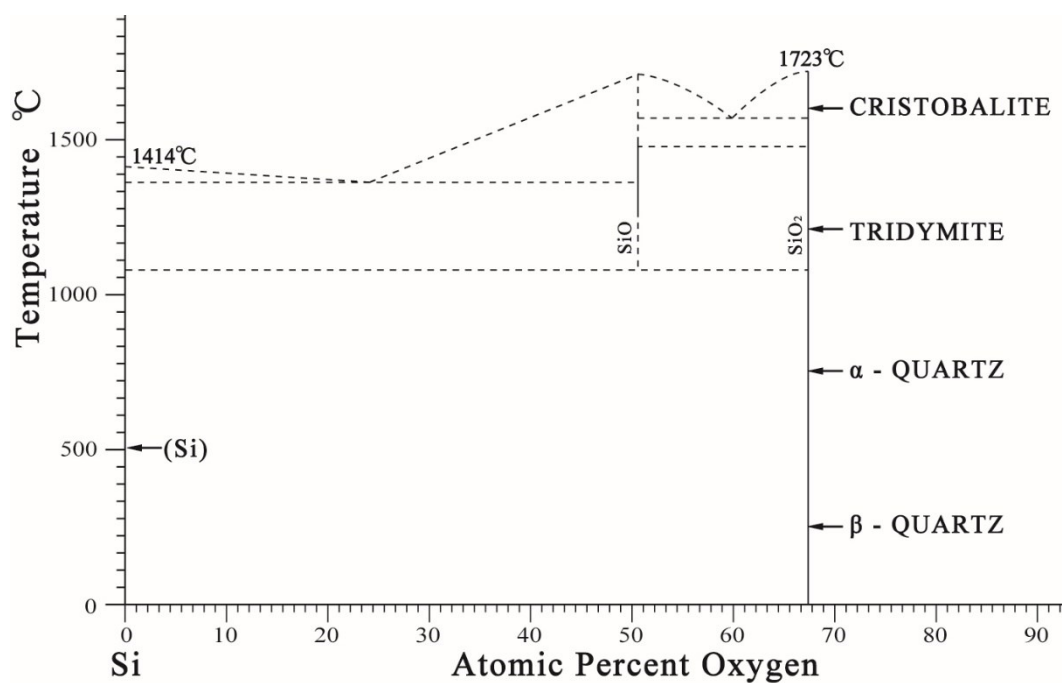


図 1.10 Si-O の状態図[24]



図 1.11 非晶質 SiO_x NW の成長機構

1.8.2 結晶性 SiC 内包多層カーボンナノチューブの形成

当研究室の小海[25]らは、連続発振レーザー蒸発法によってワンステップで結晶性 SiC 内包多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を形成した。Si およびグラファイト粉末を混合し、ペレット状に加圧形成したものをレーザー照射用ターゲットとして用いた。室温、Ar ガス圧 0.5–0.9 MPa、波長 1024 nm の連続発振 Nd : YAG レーザーを 2 秒間照射した。図 1.12 は Si 70 at. %ターゲット(Ar ガス圧 0.1 MPa)から得られた結晶性 SiC 内包 MWCNT の TEM 像である。図 1.12(a)に示すようにコントラストのあるコアシェル構造が観察されている。結晶性 SiC 内包 MWCNT は外径 10–60 nm(平均 32 nm)、内径 10–50 nm(平均 21 nm)、グラファイト層の厚さ 2–9 nm(5–26 層)であった。SAED パターンやラマン分光の結果を合わせて結晶性 SiC 内包 MWCNT と同定した。図 1.13 に Si と C の状態図[26]を示す。C の含有率が 0–50 at. %で温度が 1404–2545℃の場合において、Si および C の液相と SiC の固相が共存する領域がある。これを基に、NW の成長機構として、レーザー蒸発によって生成した熔融 SiC_x 粒子から、温度低下によって過飽和状態から SiC_x が析出し、先端粒子中の SiC_x が触媒となって NW が連続的に成長し、その後低い速度で冷却されることで相分離する過程が提案された(図 1.14)。この成長機構では熔融粒子を構成する Si と O の割合が重要であることが示唆されるが、相分離の詳細なメカニズムは明らかになっていない。

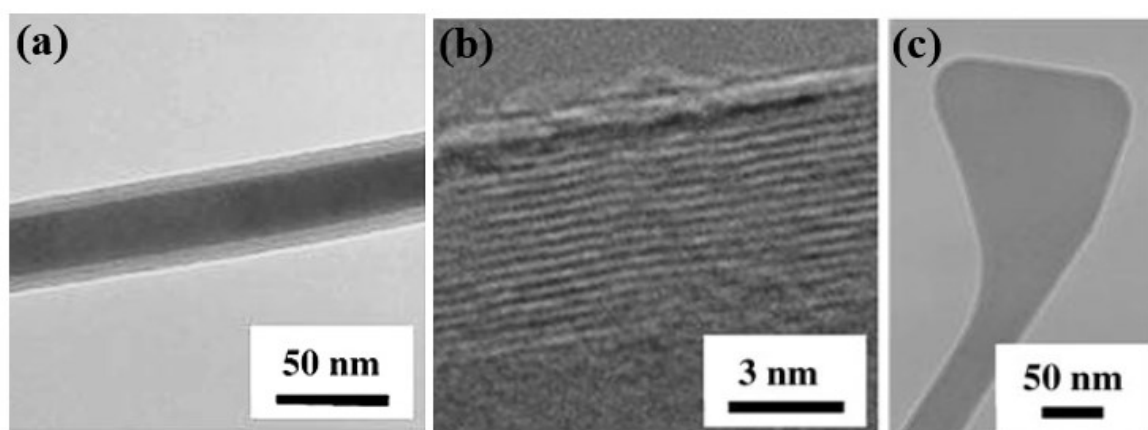


図 1.12 結晶性 SiC 内包 MWCNT の(a)ワイヤー部分、(b) 外層部分の HRTEM 像および(c)先端粒子付近の TEM 像[25]

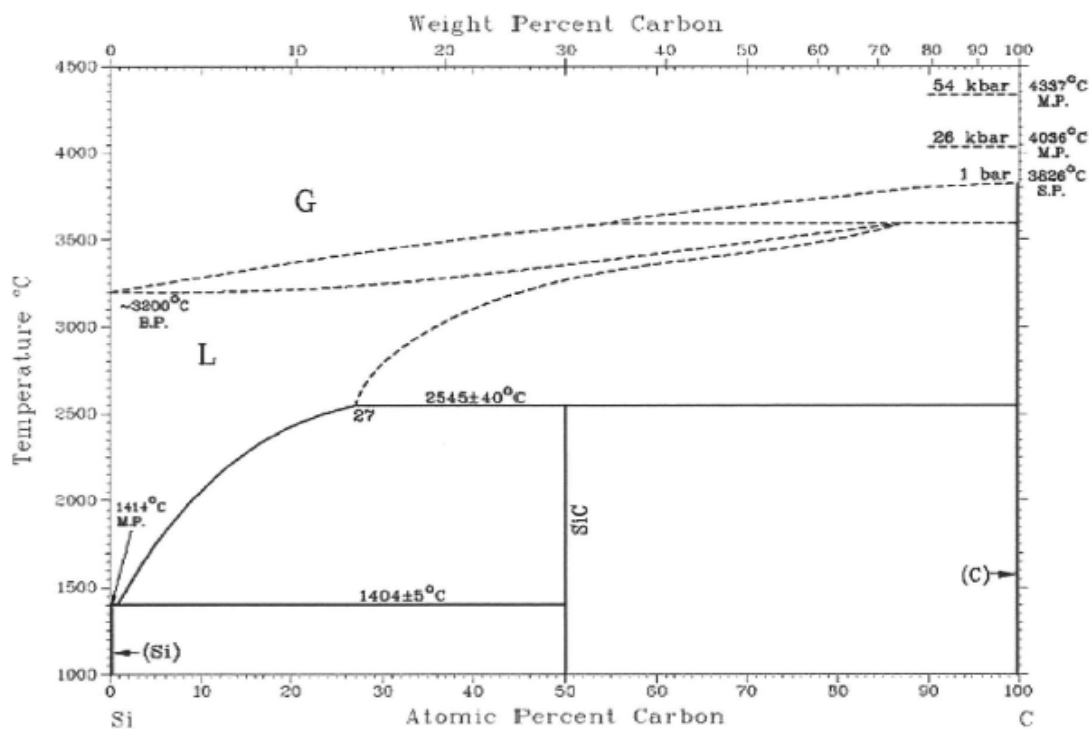


図 1.13 Si-C の状態図[26]

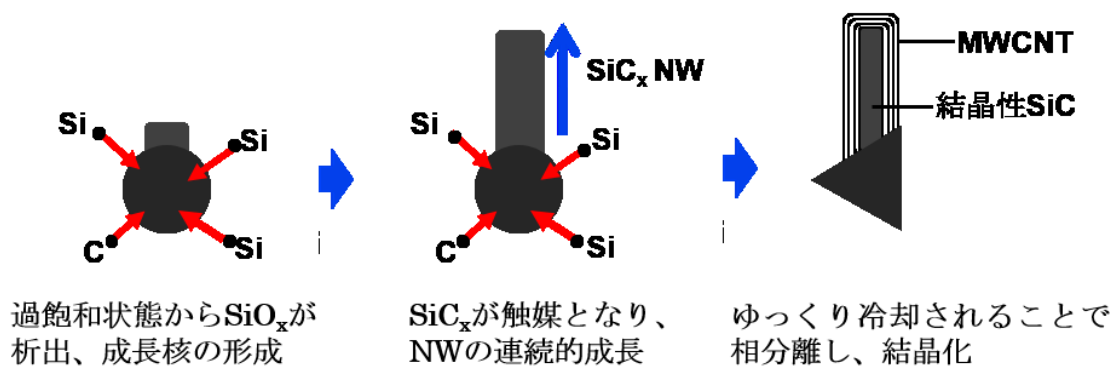


図 1.14 結晶性 SiC 内包 MWCNT の成長機構

1.9 本研究の目的と概要

これまで述べたように SiGe 合金 NW や GeSi コアシェル NW などの様々な Si-Ge 系半導体ナノ材料の形成方法が報告されている。しかし、これらの作製方法の多くは SiH_4 や GeH_4 などの有毒ガスや Au などの金属触媒を使用しており、反応場の加熱や 2 段階以上の複雑なプロセスが必要である。そこで、本研究では Au などの異種金属触媒や有毒ガスを使用せずに、全率固溶系の状態図を有する Si と Ge の混合ターゲットへのレーザー照射を行い、ナノ構造体を形成できるか明らかにすることを目的とした。

第 2 章では Si と Ge の混合ターゲットへのレーザー蒸発により形成された生成物について述べる。Si および Ge の粉末を原子量比 (Ge 含有率 : 5–95 at. %) になるように混合したものをレーザー照射用ターゲットとして用い、Ar ガス圧を 0.9 MPa として、レーザー蒸発を行った。SiGe 混合ターゲットの組成を変化させることで、NW、コアシェル NW、NT および NP が形成された。NW、コアシェル NW および NT の片方の先端に球状粒子が観察されることが特徴である。Ge 含有率 30 at. % のターゲットからは、NW が 9 割以上形成された。NW の直径は 7–56 nm (平均直径 22 nm)、長さは最大で 5 μm 程度であった。EDX のライン分析およびラマン分光の結果から、NW は SiGe 合金 NW であると考えられる。また、TEM 観察の暗視野像から先端粒子は結晶性を有することがわかった。Ge 含有率 70 at. % のターゲットからは、コントラストのあるコアシェル NW が 5 割程度形成された。コアシェル NW の外径は 28–146 nm (平均外径 53 nm)、内径は 12–77 nm (平均内径 36 nm)、長さは最大で 5 μm 程度であった。TEM、EDX のライン分析およびラマン分光の結果から、コア部分に Ge が豊富な GeSi コアシェル NW であることが考えられる。また、TEM 観察の暗視野像からコア部分が結晶性を有することがわかった。Ge 含有率 95 at. % のターゲットからは、NP が 5 割程度、NT が 3 割程度形成された。NP は直径 20–600 nm であり、球および楕円状の独立した粒子が観察された。EDX によるライン分析の結果から、直径 200 nm 以上の大きな粒子は Ge が豊富な粒子であることがわかった。NT の外径は 10–124 nm (平均外径 50 nm)、内径 3–94 nm (平均内径 29 nm)、長さは最大で 5 μm 程度であった。EDX によるライン分析の結果から、Ge が豊富な先端粒子を有する SiO_x NW であることが考えられる。また、TEM 観察の SAED パターンおよび暗視野像から、先端粒子は部分的に Ge の単結晶であることがわかり、 SiO_x は非晶質であることがわかった。

本研究で得られた生成物のラマンスペクトルからは Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge の 3 つのバンドが検出された。また、Ge 含有率増加に伴い Si-Si バンドのピーク位置が低波数側にシフトした。これは Ge 含有に伴う引っ張り歪みの影響であることが考えられる。また、多種の SiGe の薄膜の場合に比べ、シフト量がやや小さいことから歪みの影響が比較的少ないことが考えられる。

得られた実験結果をもとに NW、コアシェル NW および NT の成長機構を考察した。レーザー照射により生じた Si および Ge の蒸発種が凝集し、ターゲット組成に依存するナノサイズの溶融粒子が形成され、NW 成長の種となる。NW の場合は、Si が豊富な SiGe 合金 NW が成長することが考えられる。コアシェル NW の場合は、Ge が豊富な SiGe 合金 NW が成長した後、歪み緩和のため拡散が起こりやすくなり、相分離することで GeSi コアシェル NW が形成されることが考えられる。NT の場合は Ge が触媒として作用し、 SiO_x NT が成長することが考えられる。NT の成長には、Ge が豊富な特定サイズ(200 nm 以下)の粒子が成長の種となることが示唆される。従来の研究とは異なり、Au などの異種金属触媒や複雑なプロセスを必要としない方法によって、SiGe 合金 NW、GeSi コアシェル NW、 SiO_x NT を形成した。

第 2 章

レーザー蒸発による Si-Ge ナノ構造体の形成

2.1 実験

2.1.1 レーザー照射用ターゲットの作製

レーザー照射用ターゲットの原料として、Si 粉末(Sigma-Aldrich 製、粒径 $47\text{ }\mu\text{m}$ 以下、純度 99%)と Ge 粉末(Sigma-Aldrich 製、粒径 $140\text{ }\mu\text{m}$ 以下、純度 99.99%)を用いた。ターゲット中の Ge 含有率が 5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、95 原子量%(at.%)になるように、電子天秤を用いて各試料を合計で 2.000 g 量りとり、乳鉢と乳棒を用いて 15 分間混合した。得られた混合粉末を錠剤成型器に入れ、10 MPa で加圧し、直径 13 mm、厚さ約 5 mm のペレット状の SiGe 混合ターゲットを作製した。

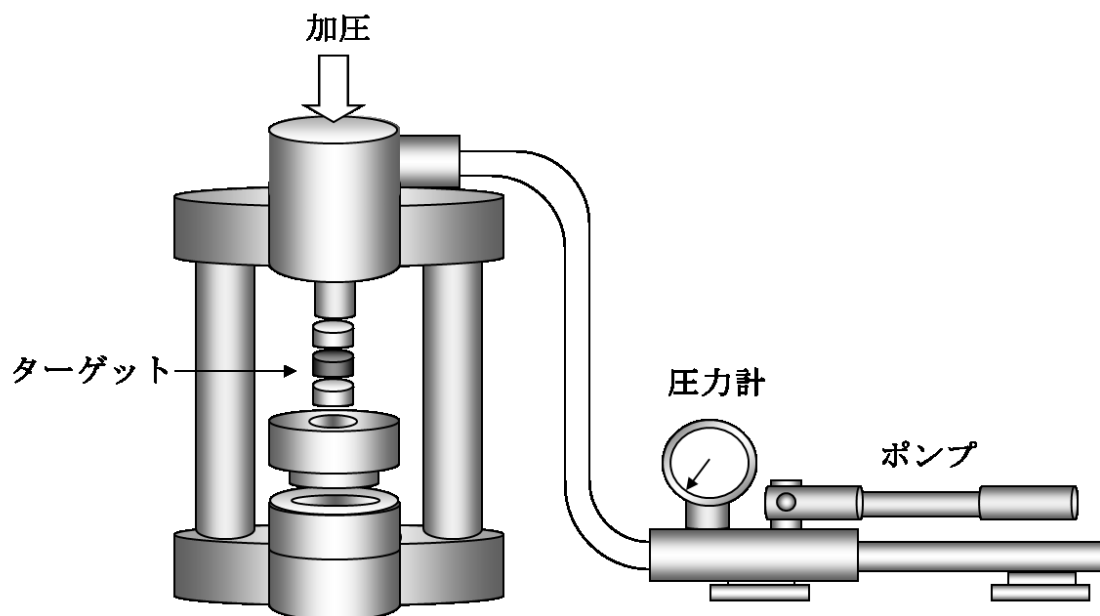


図 2.1 錠剤成型器概略図

2.1.2 レーザー蒸発法による実験

レーザー蒸発実験に用いた装置の概略図を図 2.1 に示す。作製した SiGe 混合ターゲットをステンレスチャンバー内に設置した。ステンレスチャンバー内をロータリーポンプで真空排気した後、Ar ガス(岩谷産業製、純度 99.995%以上)を用いて 3 回フラッシングを行った。その後、Ar ガス圧が 0.9 MPa(過去の研究例[27]で最も NW 割合が大きい)になるように封入した。連続発振 Nd:YAG レーザー(LEE LASER 製 SERIES 800 Nd:YAG LASER SYSTEM 定格最大出力 500 W)を使用し、室温でレーザー光をターゲットへ照射した(波長:1064 nm、パワー密度:18 kW cm⁻²、照射時間 2 秒)。1 時間後ターゲットを回転させ、再度レーザー照射を行った。1つのターゲットに対し 5 回程度レーザー照射を行った。その後、チャンバー内の堆積物をスパチュラで回収した。

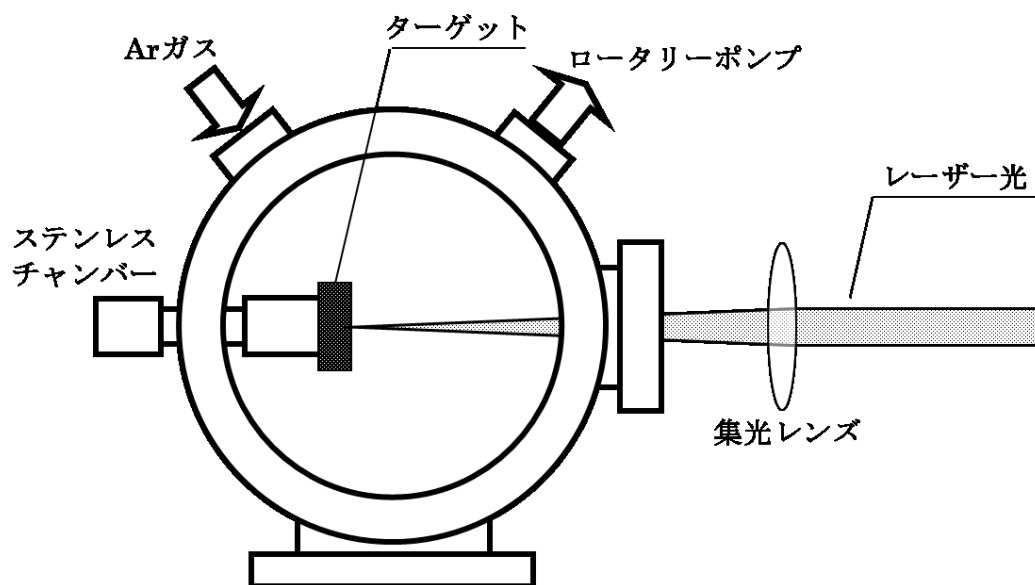


図 2.2 レーザー蒸発法に用いた装置の概略図

2.1.3 生成物の評価

(1) 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

生成物をアセトンに入れ超音波洗浄器(アズワン製、Ultra Sonic Cleaner Single Frequency US-1K)で 5 分間分散させた後、マイクロピペットを用いて銅板上に滴下し、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)コーター(メイワフォーシス製)を用いて、15 秒間(厚さ 約 7.5 nm)Os を蒸着した。Os コーティングされた試料を SEM(日立製作所、S-4800、加速電圧 10 kV)を用いて観察した。

(2) TEM 観察

生成物を少量のアセトンに入れ、超音波洗浄器を使用して分散させた。この分散液を TEM 観察用マイクログリッドまたはコロジオン支持膜上にマイクロピペットで数滴滴下し、乾燥させた。グリッド上の試料を TEM(日立製作所製、H-7000)により観察した。観察時、電子線の加速電圧を 100 kV とした。

(3) EDX 測定

生成物を少量のアセトンに入れ、超音波洗浄器を使用して 5 分間分散させ、分散液を銅基板上に滴下し、乾燥させた。生成物を付着させた銅基板を、カーボンテープを用いて SEM 試料台上に貼り付け、固定させた。試料のチャージアップを防ぐために、Os コーターを用いて、Os を 15 秒間蒸着させた(厚さ 約 7.5 nm)。その後、SEM に設置されている EDX 装置(堀場製作所、EMAX X-350、加速電圧 7 kV)を用いて組成分析を行った。

(4) ラマン分光測定

生成物をラマン分光測定用のアルマイト製ホルダー中央の穴(直径約 1 mm)に、平らになるように詰め、ラマン分光器(堀場製作所製、ラマノール T64000M1)を用いて測定を行った。励起光には波長 488 nm の Ar イオンレーザー(スポット径 約 10 μm)を用いた。蛍光灯のラマンスペクトルを測定し、主要なピークのピーク位置を 2179.3 cm^{-1} に合わせることで波数校正を行った。

2.2 結果および考察

2.2.1 ターゲット組成に依存する生成物の収量と形態

図 2.3 は各混合ターゲットから得られた生成物の光学写真である。それぞれ、Ge 含有率 30 at. %、50 at. %、70 at. %、95 at. %のターゲットにレーザー照射を 5 回行って得られたものである。ターゲット中の Ge 含有率増加に伴い、収量が増加した。収量は Ge 含有率 30 at. %ターゲットの場合、0.0001 mg、Ge 含有率 50 at. %ターゲットの場合、0.001 mg、Ge 含有率 70 at. %のターゲット場合、0.026 mg、Ge 含有率 95 at.%ターゲットの場合、0.170 mg であった。Ge の蒸発熱(328 kJ/mol)が Si の蒸発熱(383 kJ/mol)に比べて低いため、ターゲット中の Ge 含有率の増加に伴い、蒸発量が増加すると考えられる。また、Ge 含有率増加に伴い、得られる生成物の色が黄土色から黒色に変化することもわかった。

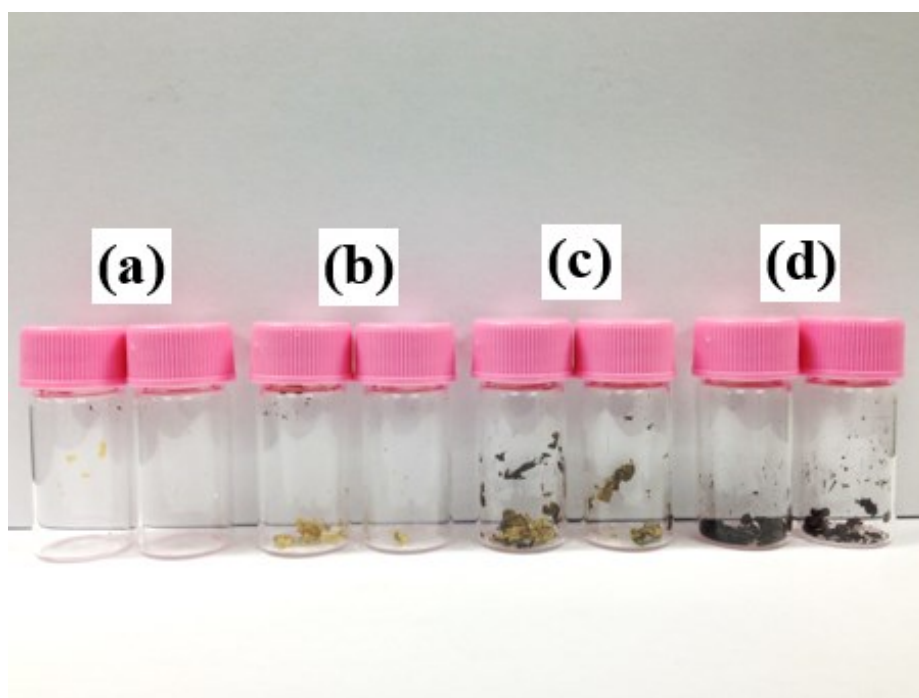


図 2.3 Ge 含有率(a)30 at. %、(b)50 at. %、(c)70 at. %、(d)95 at. %のターゲットにレーザー照射を 5 回行って得られた蒸発生成物の光学写真

2.2.2 生成物の電子顕微鏡観察

SEM、TEM を用いて、得られた生成物の形態観察を行った。ターゲット中の Ge 含有率を変化させることで、NW、コアシェル NW、NT および NP が生成した。以下、これら 4 種類の特徴的なナノ構造体が多く得られた Ge 含有率 30 at. %、70 at. %、95 at. % の場合に着目して述べる。

2.2.2.1 Ge 含有率 30 at. % ターゲットから得られる生成物

図 2.6(a) は Ge 含有率 30 at. % ターゲットから得られた生成物の SEM 像である。SEM 像から片方の先端に粒子を有する 1 次元ナノ構造が 9 割以上観察された。次に、得られた 1 次元ナノ構造の内部構造および結晶性を調べるため、TEM 観察を行った。図 2.6(b) は TEM 像およびその SAED パターン(挿入図)である。TEM 観察の結果、NW が 9 割程度形成されていることがわかった。また、挿入図の SAED パターンがダイヤモンド型構造の多結晶パターンを示しているため、生成物は結晶性を有することがわかった。図 2.6(c) は NW の先端粒子付近の TEM 像である。先端に直径 50 nm 程度の粒子を有する、直径 20 nm 程度の NW が見られている。先端粒子のコントラストが強いため、先端粒子部分の電子密度が NW 部分に比べて高いことがわかる。図 2.6(d) は NW の直径分布である。232 本の NW を測定したところ、直径は 7–56 nm で平均 22 nm、長さは最大で 5 μm 程度であった。直径 10–30 nm の NW が全体の約 9 割を占めている。

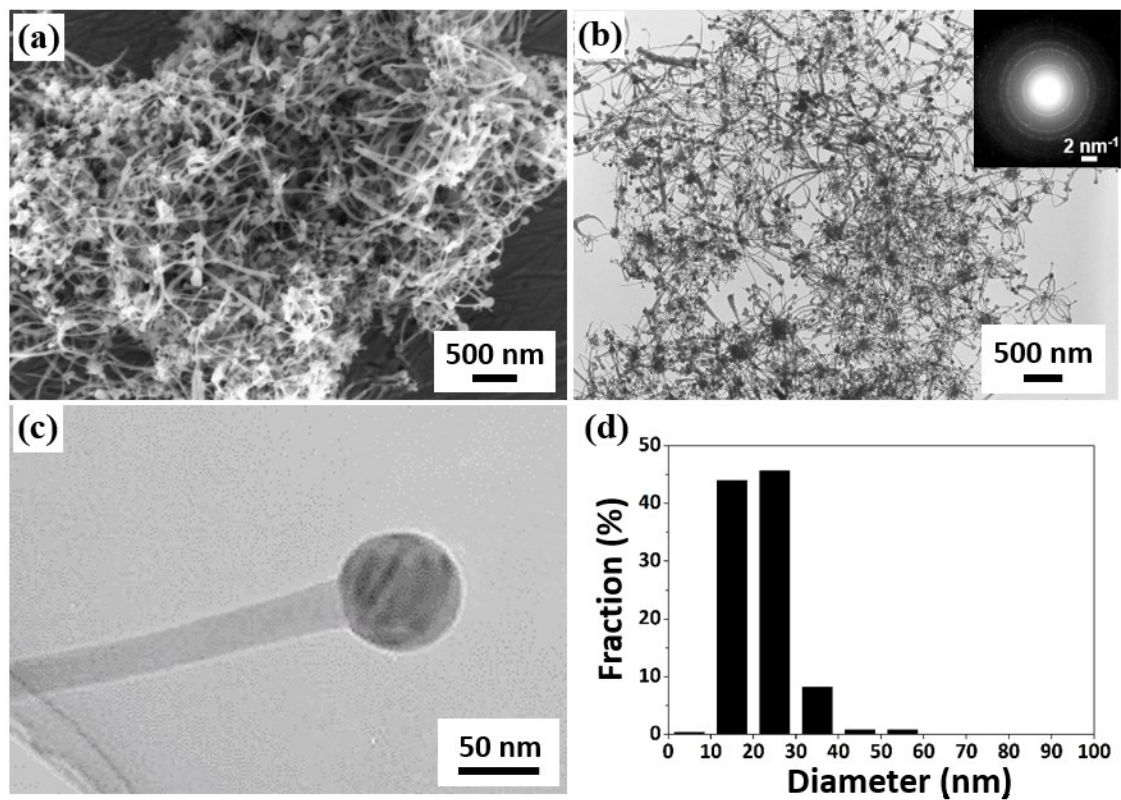


図 2.4 Ge 30 at. %ターゲットから得られた生成物の(a)SEM 像、(b)TEM 像および SAED パターン(挿入図) 、(c)先端粒子付近の TEM 像および(d)NW の直径分布

2.2.2.2 Ge 含有率 70 at. %ターゲットから得られる生成物

図 2.7(a)は Ge 含有率 70 at. %ターゲットから得られた生成物の SEM 像である。片方の先端に球状粒子を有する 1 次元ナノ構造が 8 割程度観察された。次に、得られた 1 次元ナノ構造の内部構造および結晶性を調べるため、TEM 観察を行った。図 2.7(b)は生成物の TEM 像および SAED パターンである。TEM 観察により、コアシェル NW(コントラストを有する)が全体の 5 割程度がコアシェル NW、3 割程度が NW であることがわかった。Ge 含有率 70 at. %で、主生成物が NW からコアシェル NW に変化した。コアシェル NW はコア部分のコントラストが強いことから、電子密度の高い Ge が内部に豊富に存在することが考えられる。また、挿入図の SAED パターンは多結晶のダイヤモンド型構造を示している。図 2.7(c)はコアシェル NW の先端粒子付近の TEM 像である。先端粒子および NW の内部にコントラストの強い部分が見られている。図 2.7(d)はコアシェル NW の直径分布である。240 本のコアシェル NW を測定したところ、コアシェル NW 直径(外径)は 28–146 nm で平均 53 nm、内径は 12–77 nm で平均 36 nm であった。また、シェル厚さは 5–50 nm で平均 9 nm、長さは最大のもので 5 μm 程度であった。コアシェル NW は NW に比べて、約 2.5 倍の直径を有しており、分布範囲が広がった。

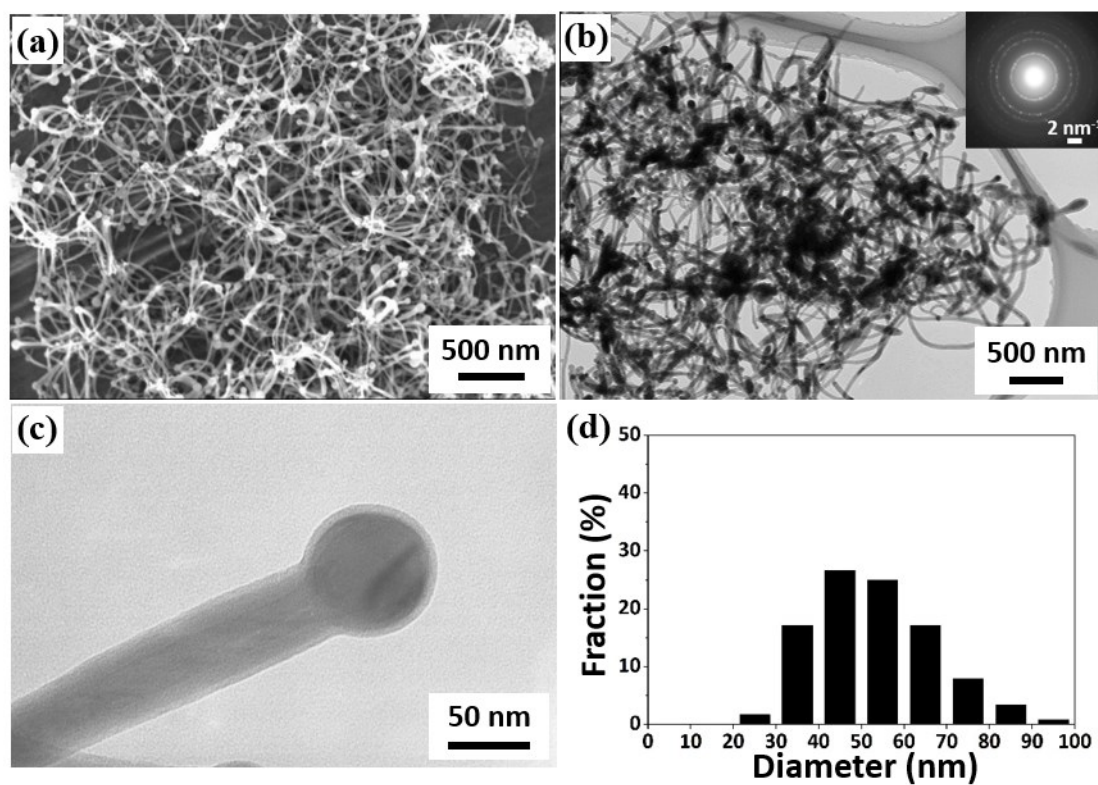


図2.5 Ge含有率70 at. %ターゲットから得られた生成物の(a)SEM像、(b)TEM像およびSAEDパターン(挿入図)、(c)先端粒子付近のTEM像および(d)コアシェルNWの直径分布

2.2.2.3 Ge 含有率 95 at. %ターゲットから得られる生成物

図 2.8(a)は Ge 含有率 95 at. %ターゲットから得られた生成物の SEM 像である。1 次元ナノ構造が 5 割程度、NP が 5 割程度観察された。NP の直径は 20–500 nm 程度であった。次に、得られた 1 次元ナノ構造の内部構造および結晶性を調べるため、TEM 観察を行った。図 2.8(b)は生成物の TEM 像である。TEM 観察により NT が全体の 3 割程度、コアシェル NW が全体の 2 割程度、NW が極少量生成していることがわかった。NT の先端粒子の形状が球状だけでなく、楕円状のものも多く観察された。図 2.8(c)は先端粒子付近の TEM 像である。図 2.8(d)は NT の直径分布である。216 本の NT を測定したところ、直径は 10–124 nm で平均 50 nm であった。NT の内径(空洞部分)は 3–94 nm で平均 29 nm、シェル厚さは 1–28 nm で平均 10 nm、長さは最大で 5 μm 程度であった。NT はコアシェル NW と同程度の直径を有する。

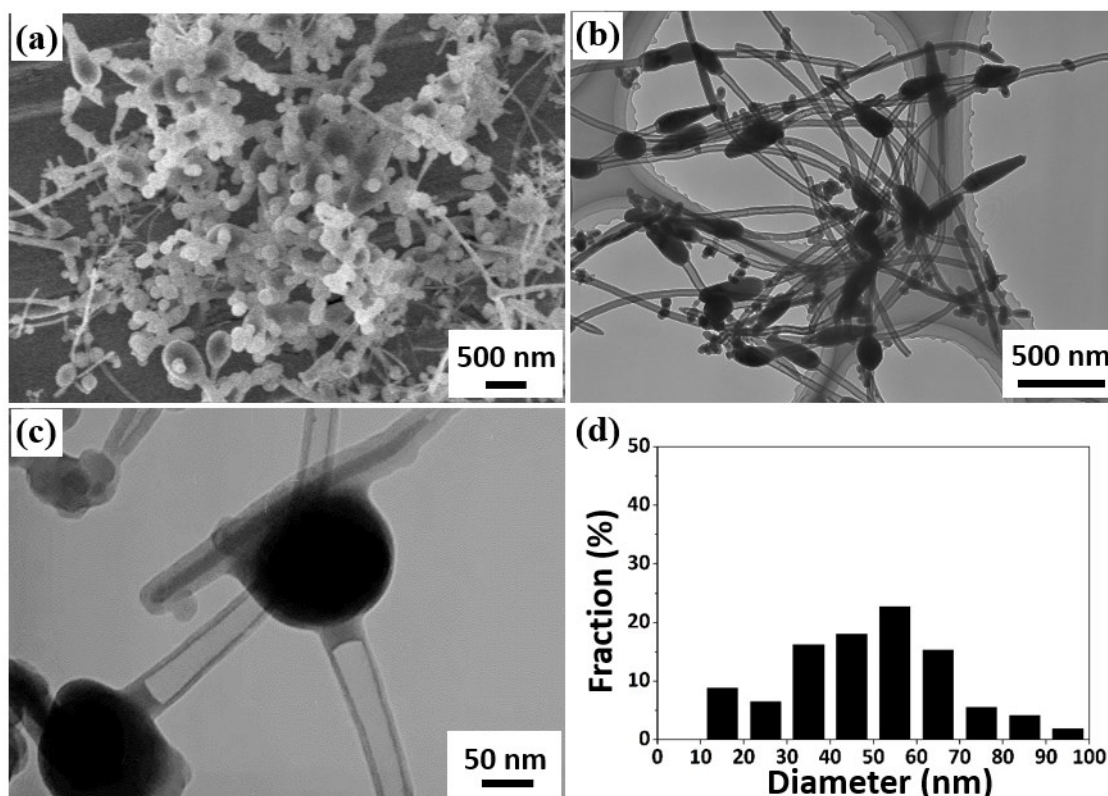


図 2.6 Ge 含有率 95 at. %ターゲットから得られた生成物の(a)SEM 像、(b)TEM 像、(c)先端粒子付近の TEM 像および(d)NT の直径分布

2.2.2.4 生成物の生成割合の変化

ターゲット中の Ge 含有率を変化させることで、生成物の生成割合が変化した(図 2.7)。NW は Ge 含有率 5–95 at. % の条件で生成し、Ge 含有率 5–60 at. % の場合、主生成物として観察された。NW の生成割合は Ge 含有率の増加に伴い減少した。コアシェル NW は Ge 含有率 30–95 at. % の条件で生成し、Ge 含有率 70–90 at. % の場合、主生成物として観察された。コアシェル NW の生成割合は Ge 含有率 70 at. % で最大となった。NT は Ge 含有率 80–95 at. % の条件で生成し、Ge 含有量の増加に伴い生成割合が増加した。NP は Ge 含有率 5–95 at. % の条件で生成し、Ge 含有率 95 at. % の場合、主生成物として観察された。NP の生成割合は Ge 含有率増加に伴い増加した。

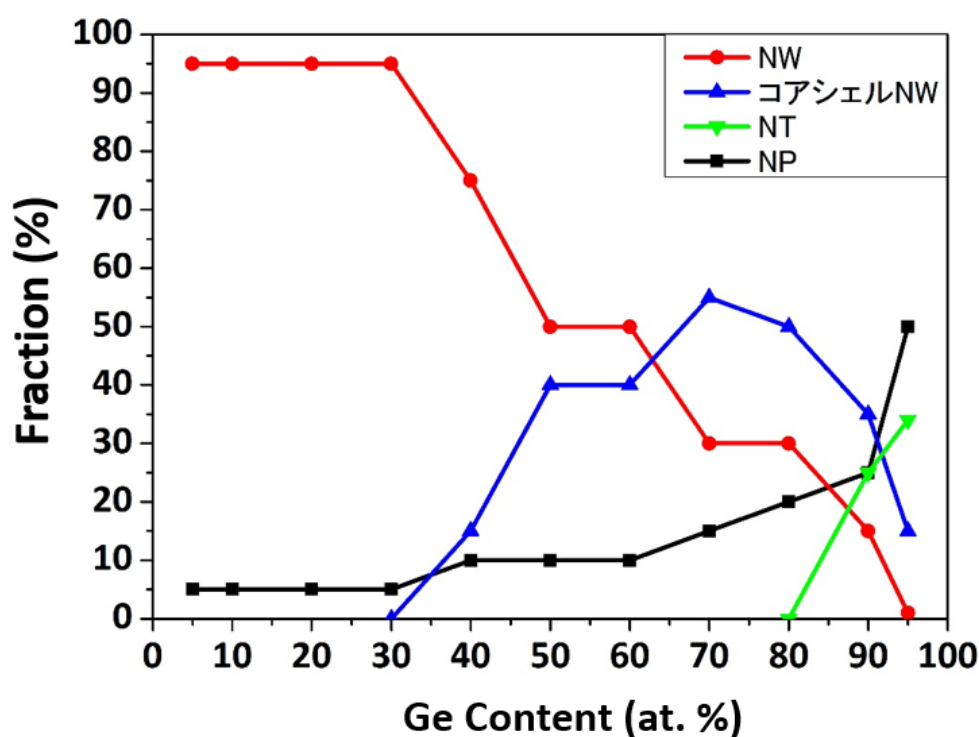


図 2.7 ターゲット中の Ge 含有率の変化に伴う生成割合の変化

2.2.3 生成物の EDX によるライン分析

Ge 含有率 30 at. %、70 at. %、95 at. %ターゲットから得られた NW、コアシェル NW、NT および NP の構成元素を明らかにするため、EDX によるライン分析を行った。NW、コアシェル NW および NT の一次元ナノ構造体に関しては、ワイヤー部分と先端粒子部分のライン分析を行った。以下に、結果を示す。

2.2.3.1 一次元ナノ構造体のワイヤー部分のライン分析

図 2.9(a-c)はそれぞれ NW、コアシェル NW、NT の SEM 像であり、図 2.9(d-f)はそれに対応するワイヤー部分のライン分析の結果である。図 2.9(d)に示すように NW からは Si および Ge が検出され、原子数濃度比は Si : Ge=3.6 : 1 であった。以上より、生成した NW は Si が豊富な SiGe 合金 NW であると考えられる。図 2.9(e)に示すようにコアシェル NW からは Si と Ge が検出され、原子数濃度比は 3 : 1 であり、NW に比べて Ge が増加した。以上より、生成したコアシェル NW は GeSi コアシェル NW であると考えられる。図 2.9(f)に示すように、Ge が極めて多い条件にもかかわらず、Ge はほぼ検出されず、Si と O が検出された。Si と O の原子数濃度比は 1 : 3.9 であった。以上より、生成した NT は SiO_x NT であると考えられる。生成物中の酸素は原料の自然酸化によるものやチャンバー内の残留酸素などから供給されていると考えられる。

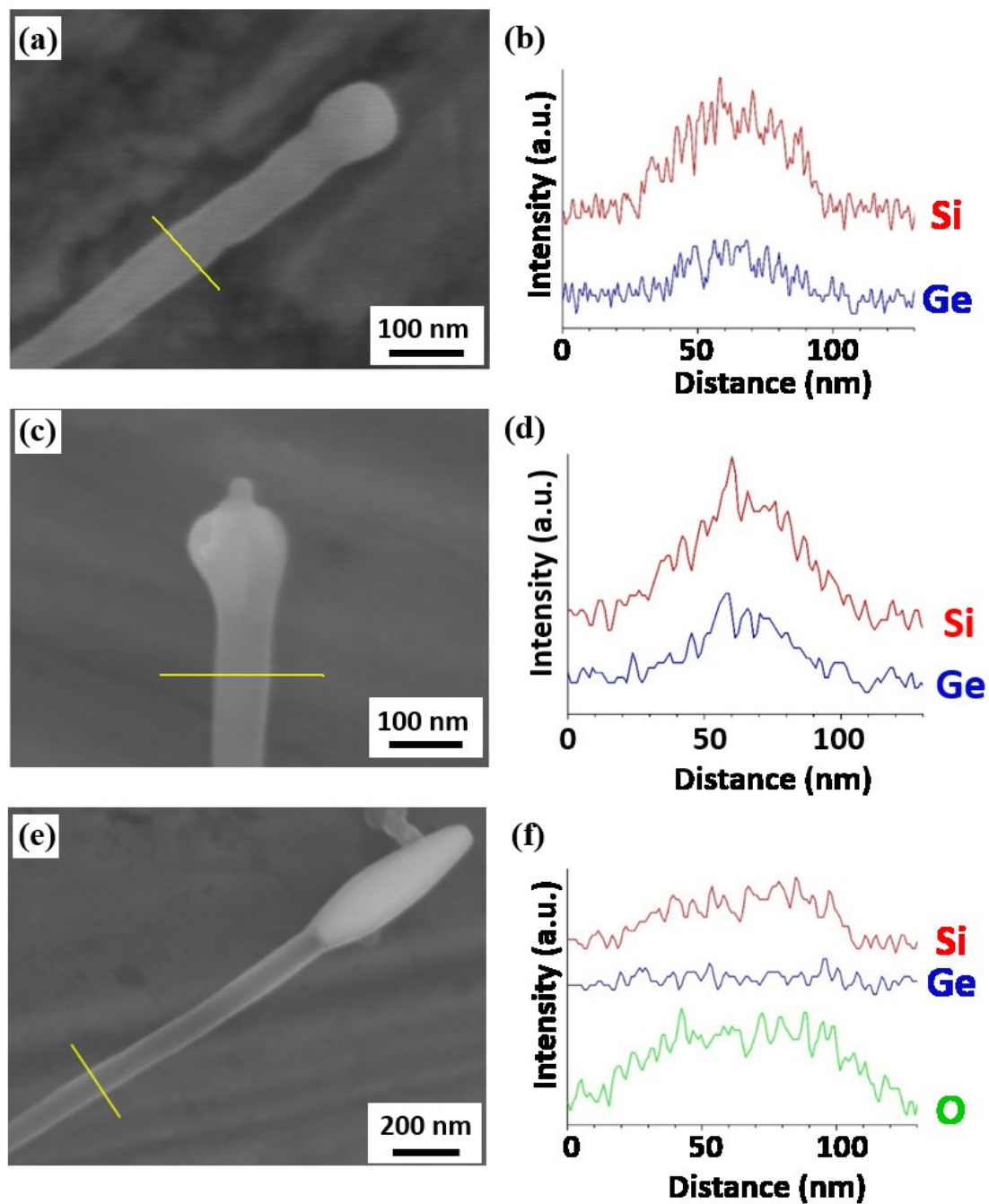


図 2.9 (a)NW、(c)コアシェル NW、(e)NT の SEM 像および(b)NW、(d)コアシェル NW、(f)NT のワイヤー部分のライン分析

2.2.3.2 一次元ナノ構造体の先端粒子部分のライン分析

図 2.10(a-c)はそれぞれNW、コアシェルNW、NTのSEM像であり、図 2.10(d-f)はそれに対応する先端粒子部分のライン分析の結果である。図 2.10(d)に示すように SiGe 合金 NW の先端粒子部分からは Si および Ge が検出され、原子数濃度比は $\text{Si} : \text{Ge} = 1.4 : 1$ であった。また、図 2.10(e)に示すように GeSi コアシェル NW の先端粒子部分からも Si と Ge が検出され、原子数濃度比は $\text{Si} : \text{Ge} = 2.2 : 1$ であった。先端粒子部分はワイヤー部分(図 2.9)に比べて、Ge の濃度が増加している。図 2.10(f)に示すように、 SiO_x NT の先端粒子からは Ge が主成分として検出され、原子数濃度比は $\text{Si} : \text{Ge} : \text{O} = 1 : 6 : 4$ であった。O ピークの形状が平坦であることから、酸素は先端粒子の表面に存在することが示唆される。以上より、Ge 粒子から SiO_x NT が成長したと考えられる。先端粒子部分とワイヤー部分の組成が異なることから、先端粒子が NTF の成長種として作用することが考えられる。

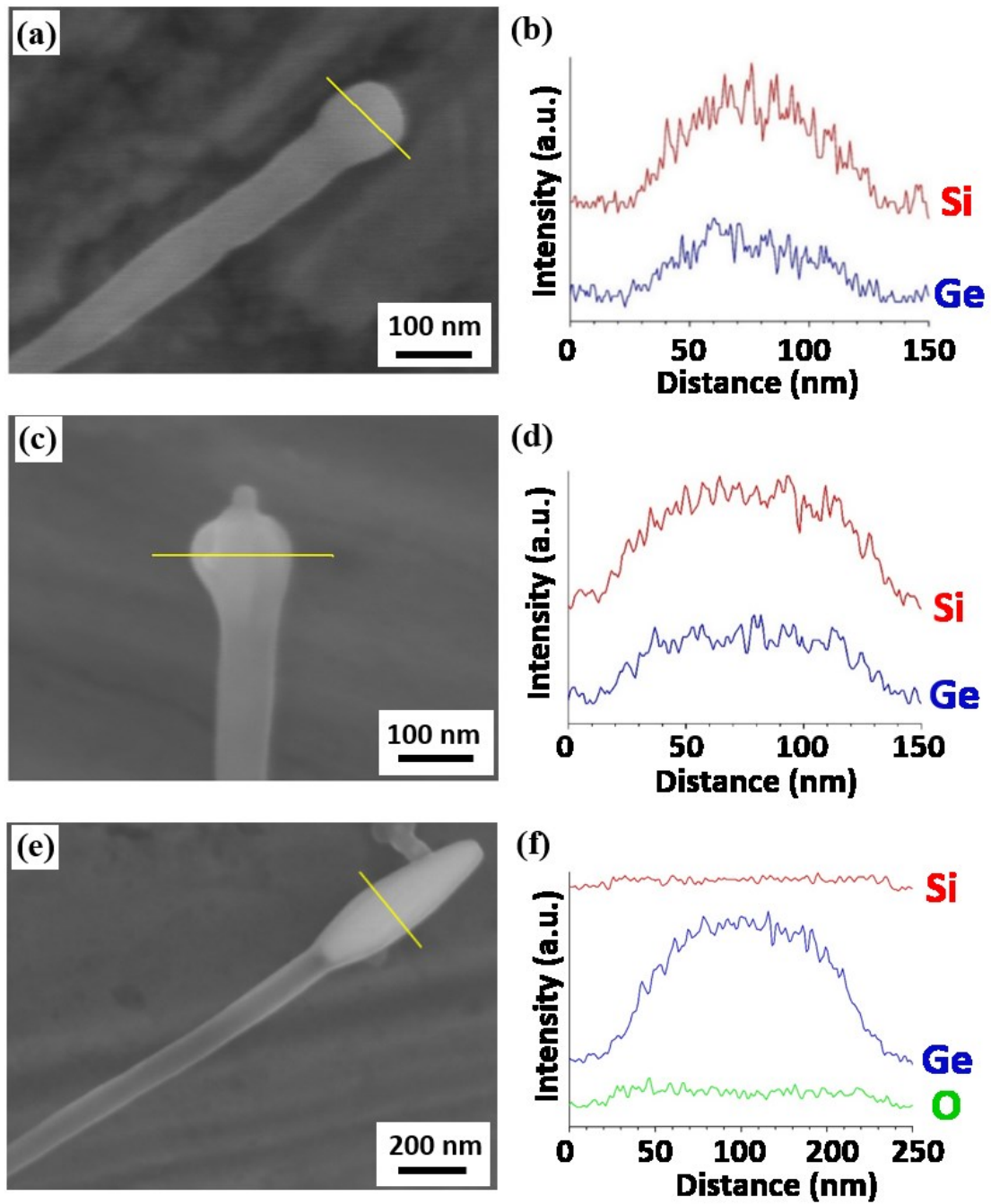


図 2.10 (a)NW、(c)コアシェル NW、(e)NT の SEM 像および(b)NW、(d)コアシェル NW、(f)NT の先端粒子部分のライン分析

2.2.3.3 ナノ粒子のライン分析

図 2.11 は NP の SEM 像およびそれぞれに対応するライン分析の結果である。図 2.11(a、b)に示すように、球および楕円状の大きな粒子(直径 200–600 nm 程度)が見られている。これらは Ge が主成分として検出され、原子数濃度比はそれぞれ Si : Ge=1 : 15、1 : 6.6 であった。また、一部に図 2.11(c)のような小さな粒子(直径 20–200 nm 程度)が見られ、Si、Ge および O から構成(Si : Ge : O =8.2 : 1 : 23)されていることがわかった。以上より、NW などの一次元ナノ構造体の成長には、特定のサイズ(直径 200 nm 以下)および特定の組成が重要であることが示唆される。

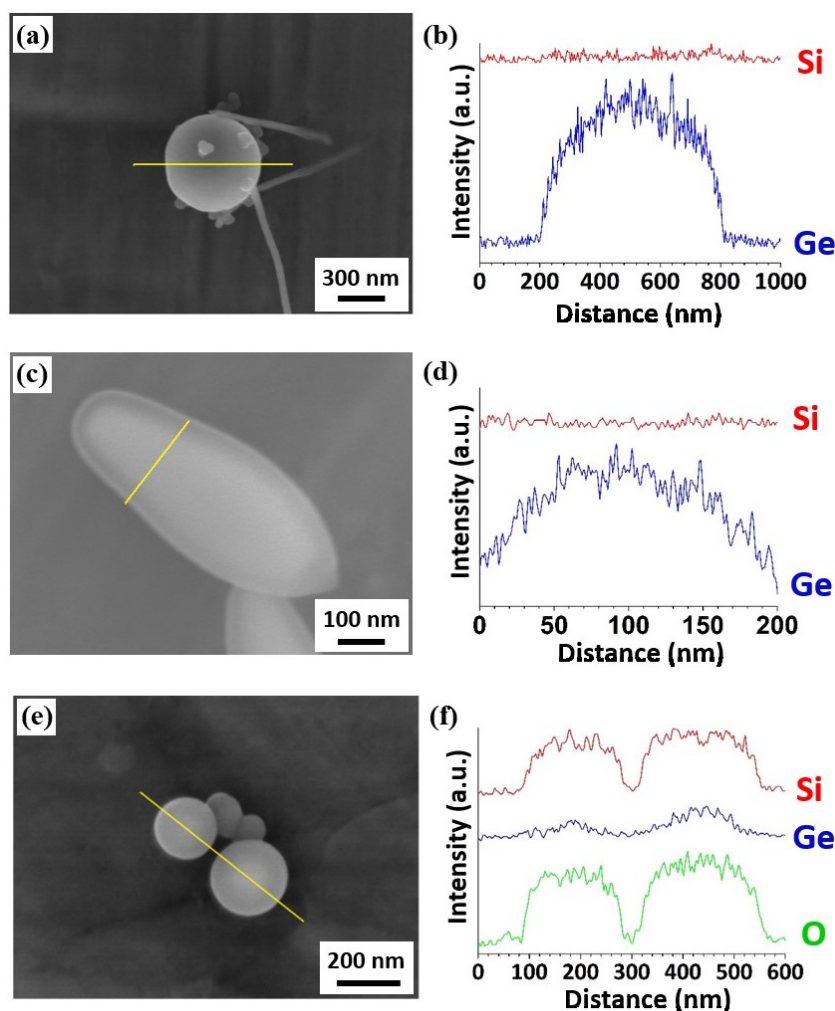


図 2.11 直径の大きい(a)球状粒子と(c)楕円状粒子、(e)直径の小さい球状粒子の SEM 像および(b)、(d)、(f)対応するライン分析

2.2.3 生成物の SAED パターン解析および暗視野像の撮影

得られた NW、コアシェル NW および NT の結晶性を調べるために、TEM による SAED パターン解析および暗視野像の撮影を行った。図 2.12 は NW の TEM 像およびその SAED パターンと暗視野像である。図 2.12 (a)の SAED パターンでは、ダイヤモンド型構造の多結晶リングパターンが見られている。図 2.12 (b)は図 2.12 (a)の SAED パターン中に赤いリングで示した回折スポットに対応する暗視野像である。いくつかの先端粒子が一様に明るくなっていることから、先端の SiGe 合金粒子が結晶性、SiGe 合金のワイヤー部分が非結晶であると考えられる。図 2.13 はコアシェル NW の TEM 像およびその SAED パターンと暗視野像である。図 2.13(a)の SAED パターンでは、単結晶パターンが見られている。図 2.13 (b)は図 2.13 (a)の SAED パターン中に赤いリングで示した回折スポットに対応する暗視野像である。コア部分が部分的に明るくなっていることから、Ge コア部分が結晶性、Si シェル部分が非結晶であると考えられる。図 2.14 は NT の TEM 像およびその SAED パターンと暗視野像である。NT の先端粒子が部分的に単結晶であることがわかる。図 2.14 (a)のチューブ部分の SAED パターンからは回折スポットが見られなかったため、チューブ部分は非結晶の SiO_x であることが考えられる。図 2.14 (b)の先端粒子付近の SAED パターンでは、単結晶パターンが見られている。図 2.14 (c)は図 2.14 (b)の SAED パターン中に赤いリングで示した回折スポットに対応する暗視野像である。先端粒子が部分的に明るくなっていることから、先端の Ge 粒子が部分的に結晶性を有することが考えられる。当研究室のレーザー蒸発法では、Ar ガス中に閉じ込められた高温高密度の反応場が比較的緩やかな温度勾配で冷却されるため、結晶化が促進されると考えられる[28]。

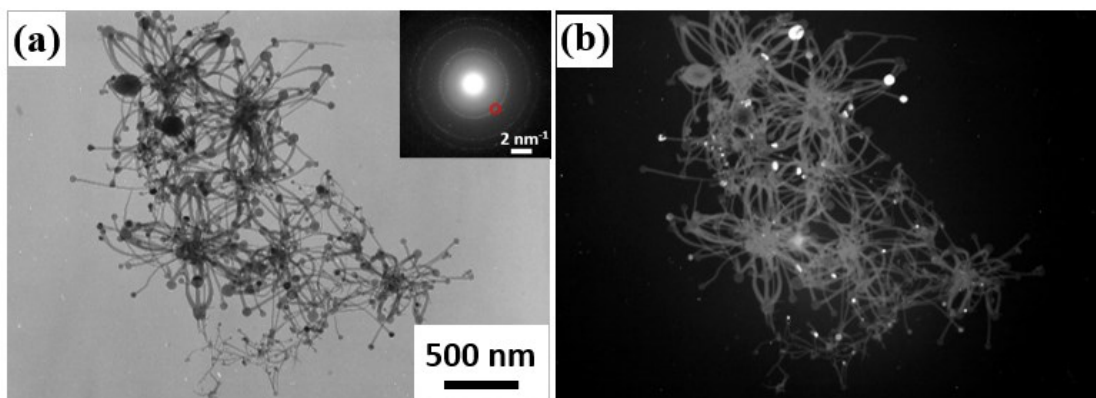


図 2.12 NW の(a)ワイヤー部分 TEM 像および SAED パターン(挿入図)、(b)赤いリングで示した回折点から得られた暗視野像

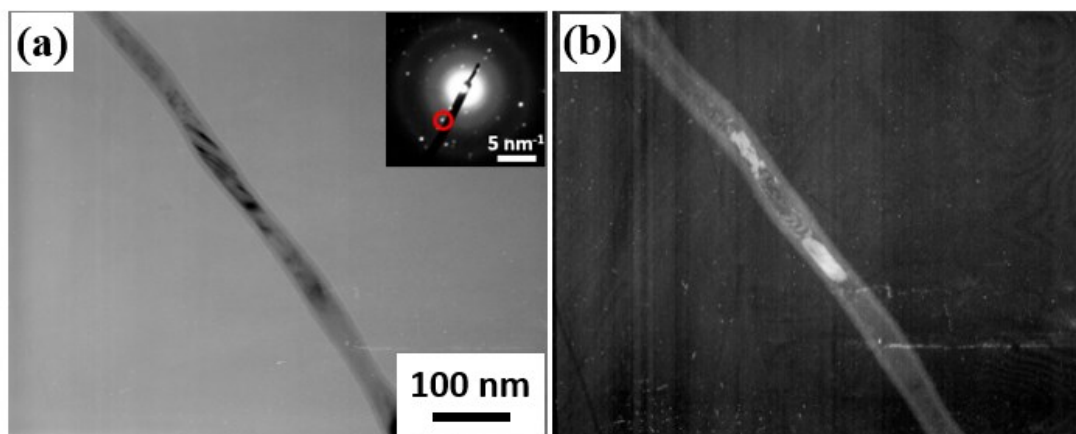


図 2.13 コアシェル NW の(a)ワイヤー部分 TEM 像および SAED パターン(挿入図)、(b)赤いリングで示した回折点から得られた暗視野像

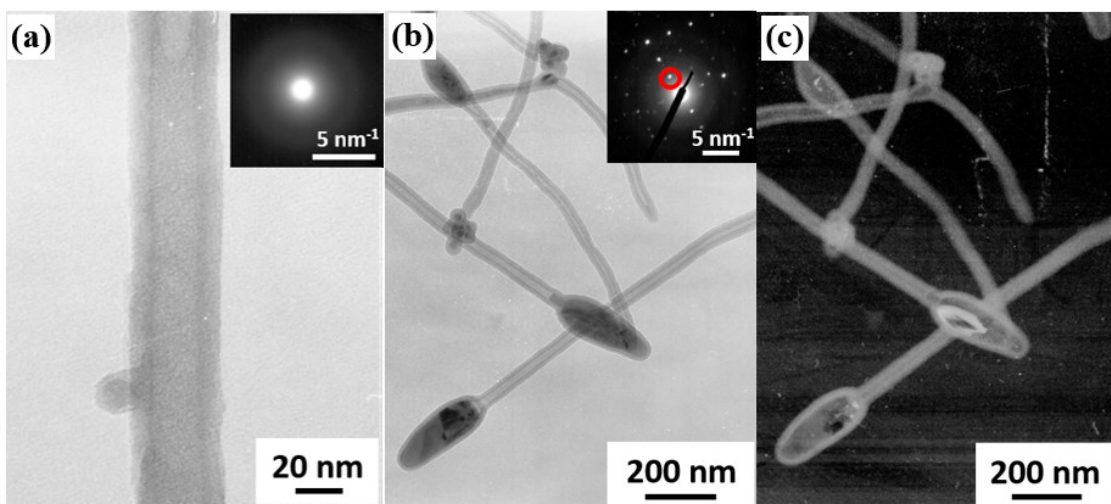


図 2.14 NT の(a)チューブ部分 TEM 像および SAED パターン(挿入図)、(b)先端粒子付近の TEM 像および SAED パターン(挿入図)、(c)赤いリングで示した回折点から得られた暗視野像

2.2.4 生成物のラマン分光による解析

図 2.15 は各混合ターゲット(Ge 含有率 30 at. %, 70 at. %, 95 at. %)から得られた生成物のラマンスペクトルである。Si-Si($\sim 520\text{ cm}^{-1}$)、Si-Ge($\sim 400\text{ cm}^{-1}$)および Ge-Ge($\sim 300\text{ cm}^{-1}$)振動モードに帰属される 3 つの主要なピークが見られ、ターゲット組成に対応する強度が得られた。また、 420 cm^{-1} から 470 cm^{-1} 付近に見られる弱いピークは、近傍の Si および Ge の影響を受け、振動数が変化した局在振動モードに帰属するものであると考えられる[29、30]。図 2.15(a)は Ge 30 at. %ターゲットから得られた生成物のラマンスペクトルである。Ge-Ge (286 cm^{-1})、Si-Ge (402 cm^{-1})、Si-Si (501 cm^{-1})の 3 つの振動モードに帰属されるピークが検出された。各ピークの強度比はターゲット組成にほぼ対応しており、Si-Si ピークが最も多く検出された。また、Si-Si および Ge-Ge 振動モードのピークが、原料 Si(520 cm^{-1})および原料 Ge(300 cm^{-1})の場合に比べ、低波数側にシフトしていることがわかった。これは Si と Ge が合金状態で存在しているため、互いに引っ張り歪みの影響を受けていることが考えられる。図 2.15(b)は Ge 含有率 70 at. %ターゲットから得られた生成物のラマンスペクトルである。Ge-Ge (289 cm^{-1})、Si-Ge (402 cm^{-1})、Si-Si (490 cm^{-1})の 3 つの振動モードに帰属されるピークが検出された。各ピークの強度比はターゲット組成にほぼ対応しており、Si-Si ピークの相対強度が減少し、Si-Ge ピークが最も多く検出された。また、Si-Si および Ge-Ge のピークが引っ張り歪みの影響を受け、原料 Si と原料 Ge のピークに比べ、さらに低波数側にシフトしている。図 2.15(c)は Ge 含有率 95 at. %ターゲットから得られた生成物のラマンスペクトルである。Ge-Ge (293 cm^{-1})および Si-Ge (386 cm^{-1} および 398 cm^{-1})の 2 つの振動モードに帰属されるピークが検出された。各ピークの強度比はターゲット組成にほぼ対応しており、Ge-Ge ピークが最も多く検出された。また、Si-Si のピークが見られないことから、Si は非晶質の SiO_x として存在していることが考えられる。Ge-Ge のピークが引っ張り歪みの影響を受け、原料 Ge のピークに比べ低波数側にシフトしている。しかし、Ge 含有率の低いものと比べると、高波数側にシフトしていることから、引っ張り歪みが緩和されていることがわかる。Si-Ge のピークが 2 つ検出された。これは、相分離の影響であると考えられる[31]。

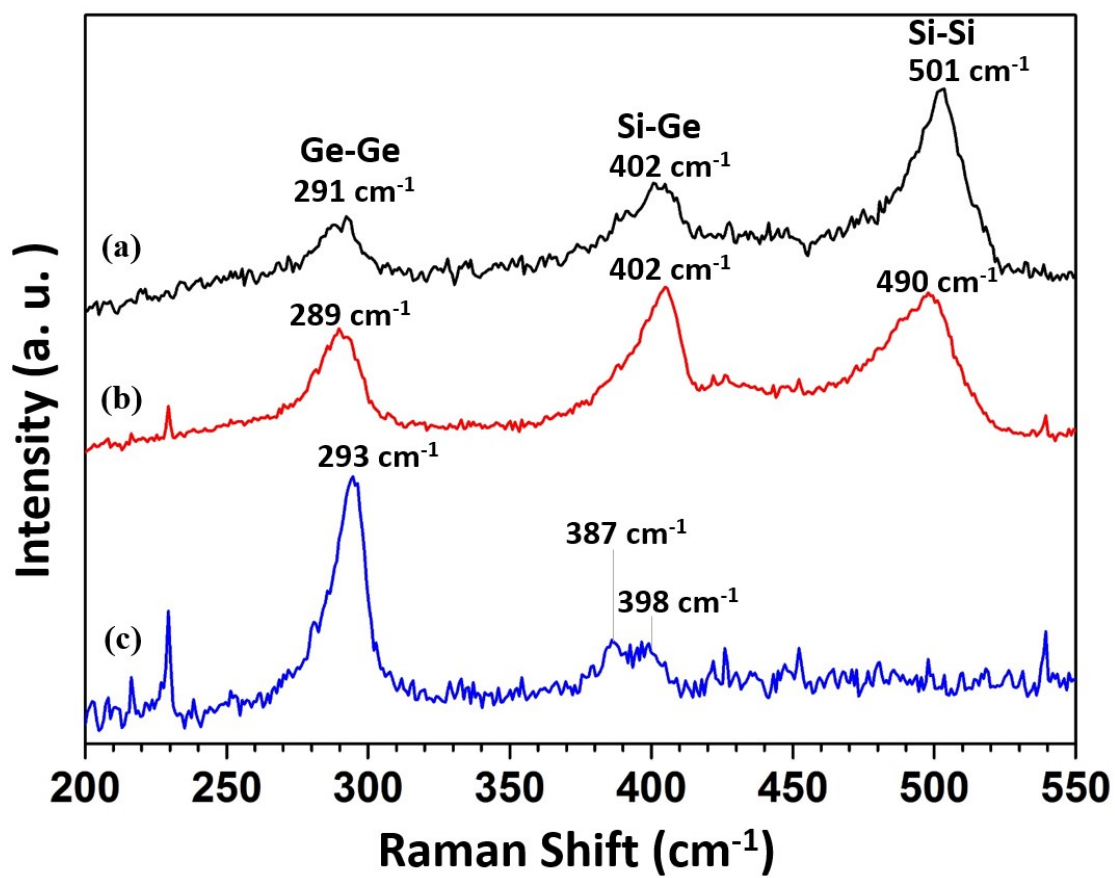


図 2.15 (a)Ge 含有率 30 at. %、(b) 70 at. % 、(c) 95 at. %のターゲットから得られた生成物のラマンスペクトル

2.2.5 生成物の歪みの評価 (SiGe 薄膜との比較)

各混合ターゲットから得られた生成物のラマンスペクトルのピークシフトについてまとめて、SiGe 薄膜の場合と比較した。図 2.16(a)は本研究で得られた生成物および原料のラマンスペクトルをまとめた図である。Si-Si(赤)、Si-Ge(緑)、Ge-Ge(青)振動モードに帰属するピーク位置をプロットし、最小自乗法により近似線を算出した。図 2.16(b)は SiGe 薄膜[30]のラマンスペクトルのピークシフトをまとめた図である。図 2.16(b)中の黒色のプロットは CVD 法などの方法で作製された SiGe 薄膜を測定した実験値、赤色のプロットは理論計算に基づく値を示している。本研究で得られた生成物は SiGe 薄膜の場合に比べて、シフト量が少なくなっており、歪みの影響が小さいことが示唆される。これは、本研究で得られた生成物がナノスケールの 0 次元および 1 次元構造を有するため、歪みの影響を受ける原子の量が少ないことが原因であると考えられる。また、Si-Si のピークシフトが大きくなることは、Si-Si の振動モードが近傍の原子の相互作用の影響を受けやすいためだと考えられる。[30]

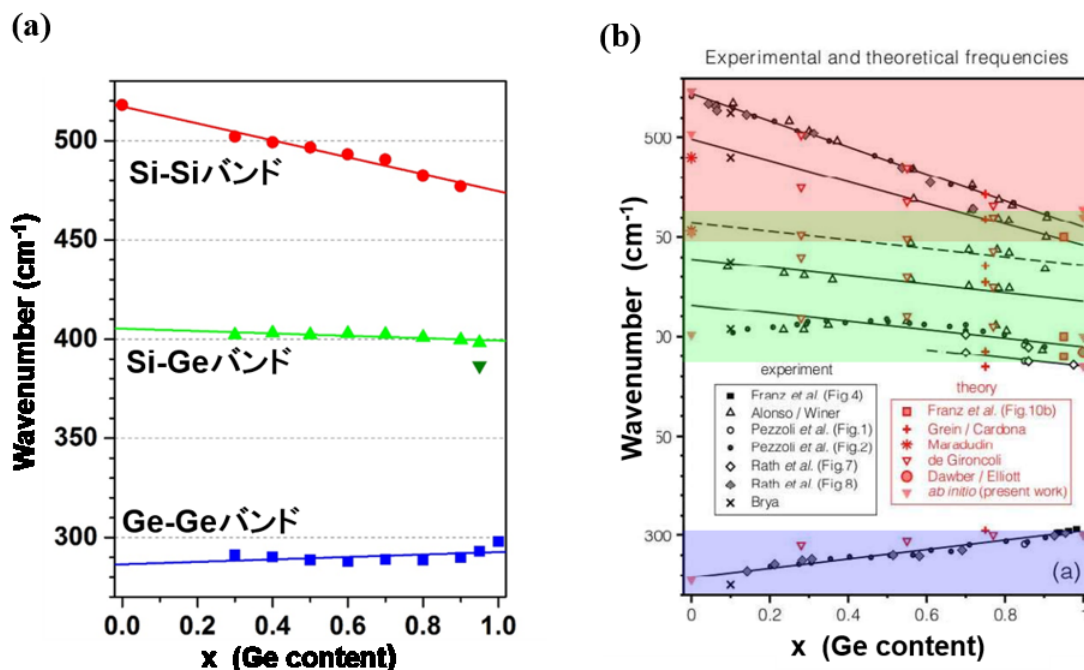


図 2.16 (a)本研究で得られた生成物および(b)先行研究で得られた SiGe 薄膜 [30]のラマンスペクトルのピークシフトと Ge 含有率依存性

2.2.7 一次元ナノ構造体の成長機構の考察

SiO_x [23]および SiC [25]のナノ構造の研究を参考にして、NW、コアシェル NW および NT の成長機構を提案する。成長機構の模式図を図 2.17 に示す。連続発振レーザー蒸発により放出された蒸発種が高圧 Ar ガスで閉じ込められることにより、従来にはない高温・高密度の状態で Si と Ge が存在する。この特殊な状態の Si と Ge が衝突、結合することで、ターゲット組成と同程度の組成を持つ SiGe 合金溶融粒子が形成される(図 2.17(a))。この溶融粒子が温度低下によって過飽和状態になり、固体が析出する。本研究では高温・高密度で蒸発種が存在しているため、溶融粒子に連続的に Si と Ge が供給され、拡散、析出がバランスよく起こることで 1 次元ナノ構造体が成長すると考えられる。NW(図 2.17(b))、コアシェル NW(図 2.17(c))および NT(図 2.17(c))が多く生成する領域を、図 2.18 の Si-Ge の全率固溶系状態図[32]に示した。Ge 含有率 30 at. %を例とする Ge が少ない領域(図 2.18(b))では、 SiGe 合金 NW が多く生成した。温度低下によって SiGe 合金溶融粒子から Si が豊富な SiGe 合金 NW が析出されることが考えられる。これは Si が触媒として働き、Si が析出する自己触媒的成長[23]と同様の成長機構であることが示唆される。Ge 含有率 70 at. %を例とする Ge が多い領域(図 2.18(c))では、コアシェル NW が多く生成した。温度低下によって SiGe 合金溶融粒子から Ge が豊富な SiGe 合金 NW が析出される。その後、Ge を多量に含むことによって生じる歪みの影響を緩和するため、拡散が起こり相分離することでコアシェル構造になることが考えられる。これは結晶性 SiC 内包 MWCNT が形成される成長機構[25]と同様であることが示唆される。Ge 含有率 95 at. %を例とする Ge が極端に多い領域(図 2.18(c))では、 SiO_x NT が生成した。Ge が豊富な溶融粒子が形成され、Ge が触媒として作用し、温度低下によって SiO_x NT が析出することが考えられる。この成長機構は、Ge が豊富な特定サイズ(直径 200 nm 以下)の粒子が成長種となり、 SiO_x NT が成長する過去には報告されていない VLS 成長であると考えられる。

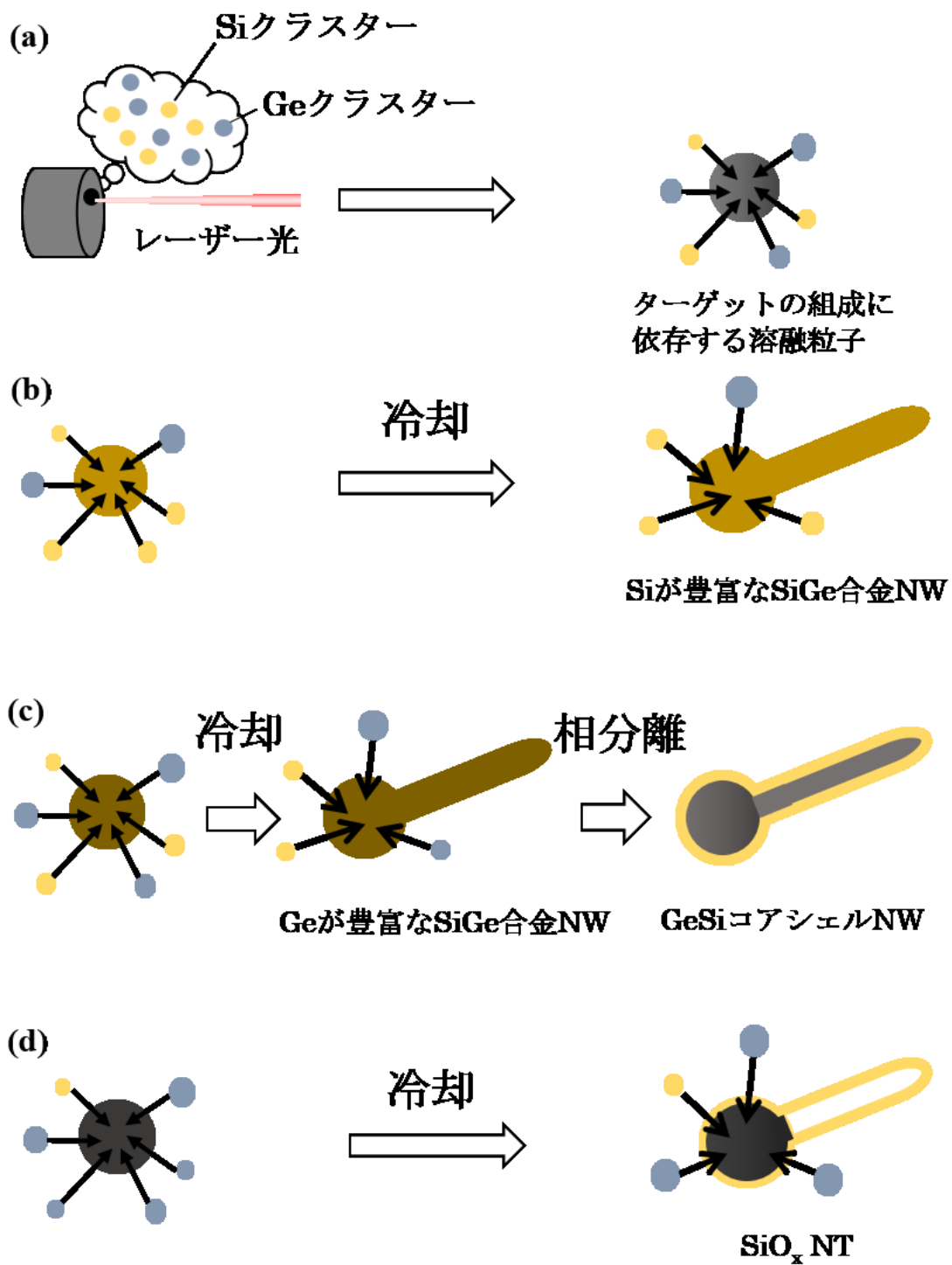


図 2.17 Si-Ge1 次元ナノ構造体の成長メカニズムの模式図 (a)溶融粒子、(b)SiGe 合金 NW、(c)GeSi コアシェル NW および SiO_x NT の形成

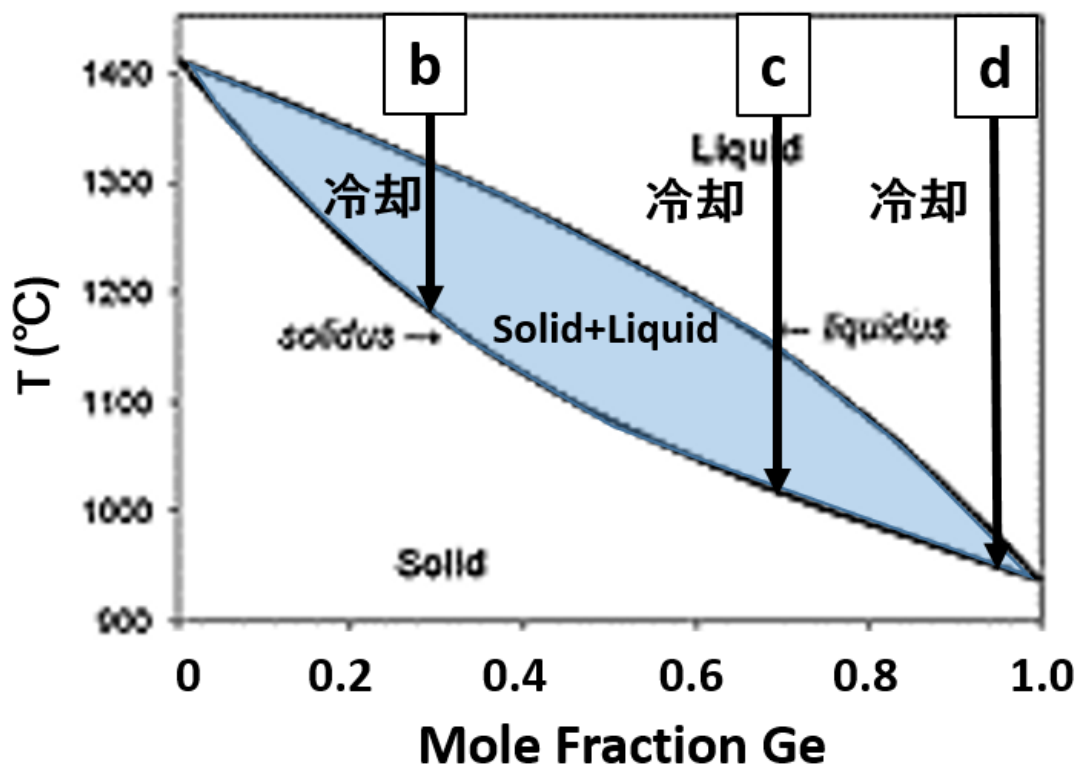


図 2.18 Si-Ge の全率固溶系状態図[32]

2.3 まとめ

SiGe 混合ターゲット中の Si と Ge の混合比を変化させ、レーザー蒸発を行った。得られた生成物を解析し、成長機構を提案した。以下にまとめを述べる。

(1) 異種金属触媒を使用せずに SiGe および SiO_x ナノ構造体を 1 ステップで形成した。

- Ge 30 at. %ターゲットからは、SiGe 合金 NW が多く生成した。
- Ge70 at. %ターゲットからは、GeSi コアシェル NW が多く生成した。
- Ge95 at. %ターゲットからは、Ge ナノ粒子が 5 割、先端に Ge 粒子を有する SiO_xNT が 3 割程度生成した。

(2) SAED パターン解析および暗視野像観察により、結晶性の評価を行った。

- 先端に結晶性 SiGe 粒子を有する非結晶 SiGe 合金 NW が生成した。
- コア部分が結晶性、シェル部分が非結晶の GeSi コアシェル NW が生成した。
- 先端 Ge 粒子の一部が結晶性を有する非結晶 SiO_x NT が生成した。

(3) ラマン分光分析により Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge ピークが検出され、Ge 含有量に依存してピークシフトした。SiGe 薄膜の場合に比べてシフト量が少ないことから、歪みの影響は比較的少ないことが考えられる。

(4) 成長の種となる溶融粒子を自的に形成した後、VLS 成長する成長機構を提案した。

参考文献

- [1] Y. Cui, *et al.*, *Nano Lett.*, 3, 149, (2003).
- [2] A. B. Greytak, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 4176, (2004).
- [3] Z. Li, *et al.*, *Nano Lett.*, 4, 245, (2004).
- [4] G. Zheng, *et al.*, *Nature Biotech.*, 23, 1294, (2005).
- [5] L. F. Cui, *et al.*, *Nano Lett.*, 9, 491, (2009).
- [6] C. K. Chen., *et al.*, *Nano Lett.*, 8, 307, (2008).
- [7] A. M. Morales & C. M. Lieber, *Science*, 279, 209, (1998).
- [8] S. Kodambaka, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 096105, (2006).
- [9] Z. W. Pan, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2507, (2001).
- [10] P. Werner, *et al.*, *Int. J. Mater. Res*, 97, 1008, (2006).
- [11] J. R. Heath & F. K. Legoues, *Chem. Phys. Lett.*, 208, 263, (1993).
- [12] S. Mathur, *et al.*, *Chem. Mater.*, 16, 2449, (2004).
- [13] H. Omi & T. Ogino, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 2163, (1997).
- [14] W. W. Fang, *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.*, 28, 211, (2007).
- [15] X. Duan & C. M. Lieber, *Adv. Mater.*, 12, 298, (2000).
- [16] K. K. Lew, *et al.*, *Adv. Mater.*, 15, 2073, (2003).
- [17] J. Xiang, *et al.*, *Nature*, 441, 489, (2006).
- [18] L. J. Lauhon, *et al.*, *Nature*, 420, 57, (2002).
- [19] R. S. Wagner & W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 89, (1964).
- [20] S. T. Picraux, *et al.*, *JOM*, 62, 35, (2010).
- [21] D. V. Lang, *et al.*, *Phys. Rev. B*, 22, 3917, (1980).
- [22] J. Q. Hu, *et al.*, *Adv. Mater.*, 15, 70, (2003).
- [23] K. Kobayashi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 117, 25169, (2013).
- [24] T. Massalski, *et al.*, *Binary Alloy Phase Diagram Vol. 2*, 1778 (1986).
- [25] F. Kokai, *et al.*, *Appl. Phys. A*, 101, 497, (2010).
- [26] R. W. Olesinski & G. J. Abbaschian. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., pages 882, ASM International, Materials Park, Ohio, (1996).
- [27] F. Kokai, *et al.*, *Appl. Phys. A*, 112, 1, (2013)
- [28] F. Kokai, *et al.*, *Appl. Phys. A*, 73, 401, (2001).
- [29] M. I. Alonso & K. Winer, *Phys. Rev. B*, 39, 10056, (1989)
- [30] O. Pagès, *et al.*, *Phys. Rev. B*, 86, 045201, (2012).
- [31] N. A. P. Mogaddam, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 104, 124309, (2008).
- [32] N. Ozguven & P. C. McIntyre, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11, 138, (2008).

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。厳しくご指導いただいたことで、私自身の至らなさを実感することができたことは、今後の人生の糧になります。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、分子素材工学専攻の吉岡泰規教授には、査読ならびにご指導をいただき深く感謝しております。

医学部電子顕微鏡センターの小川寛氏には、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。

今西誠之教授をはじめとする分子素材工学専攻エネルギー変換化学研究室的皆様に、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、深く感謝しております。

研究室のメンバーである博士 1 年の秦野和也氏ならびに、同修士 2 年の片山君、増田君、松本君、修士 1 年の桑田君、澤田君、富田君、学部 4 年の東さん、小川君、小柳津君、上谷君、下垣君、富野君、平岩君、松田氏、村田さん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、苦楽を共にしてきました。特に、平岩君とは共同で研究を進め、多くの刺激と示唆を得ることができました。貴重な時間を共有できたことに感謝しています。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。ありがとうございました。

平成 27 年度 3 月 吉日
小崎 拓也