

単一サイズ Si クラスターの作成とラマン評価

小椋厚志・E. C. HONEA*・C. A. MURRAY*・K. RAGHAVACHARI*

W. O. SPRENGER*・W. L. BROWN*

NEC マイクロエレクトロニクス研究所 305 つくば市御幸が丘 34

*AT&T Bell Laboratories

(1995年7月12日受理)

Formation of Single Size Si Clusters and Their Evaluation
by Raman SpectroscopyAtsushi OGURA, E. C. HONEA*, C. A. MURRAY*, K. RAGHAVACHARI*,
W. O. SPRENGER* and W. L. BROWN*

Microelectronics Res. Labs., NEC Corporation

34 Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305

*AT&T Bell Laboratories

600 Mountain Avenue, Murray Hill, NJ 07974-0636, USA

(Received July 12, 1995)

レーザーアブレーション法で作製した Si クラスターを、四重極質量分離器を用いて単一サイズに制御し、同時堆積した不活性分子マトリクス中に埋め込んで、表面を Ag でコートしたサファイアプリズム基板上に堆積した。表面プラズモン-ポラリトンラマン分光法で得た、各サイズの Si クラスターからの振動モードを、分子軌道計算の結果と比較し構造解析を行った。その結果、Si₄ は同一平面上の菱形、Si₆ は圧縮された八面体、Si₇ は上下をキャップされた正五角形であることが確認された。さらに、構造が既知である Si クラスターを出発材料とする凝集過程を観察し、非晶質 Si に関する知見を得た。

1. はじめに

Si 原子 2 個から数百個で構成される Si クラスターは、Si 原子と固体 Si の中間のサイズをもち、固体 Si とは異なった特有の構造と性質をもつ^{1,2)}。現在、半導体産業を支える主要材料である Si では、技術的には個々のデバイスのサイズを限りなく縮小する微細加工技術の進展によって、その進歩を遂げてきた。現時点で単結晶 Si を加工して形成可能な最小サイズは、まだクラスターの領域からは程遠いものの、DRAM の容量部などで利用されている多結晶 Si の粒径はクラスターの領域に近づきつつある。また、近年多孔質 Si からの発光現象が確認され、微細な Si 粒子の物性の解明が望まれつつある。Si に代わりうる有力なデバイス材料が見当たらない以上、当分現在の Si 技術の延長線での技術開発が必要

であり、Si 材料の微細化の極限に出現するであろう現象の確認を、現時点で行っておくことは有益である。

Si クラスターの性質は、従来主に化学的な手法によりその反応性やモビリティが測定されている^{2~3)}。しかしながら、その物理的な構造や電子構造の解明につながる実験結果は乏しく、わずかにコンピュータ計算による予測がなされているのみであった。Si クラスターの物理的な評価が困難であった第一の原因は、文字どおり十分な“物理量”を確保することが困難であったことに起因し、主に気相での評価が中心であった。本研究では、サイズを制御した Si クラスターを、同時堆積した Ar, Kr, Xe, N₂ などの不活性分子からなるマトリクス中に埋め込むことで物理量を確保し、表面プラズモン増強ラマン分光法でその振動スペクトルを観測し、計算との比較で個々の構造を決定した。

2. 実 験

2.1 Si クラスターの堆積

図1にSiクラスターの堆積/評価装置の構成を示す⁹⁾。クラスター発生部では、200cc/minのHeフロー中をSiロットが回転・上下し、XeClエキシマレーザー(200Hz, ~20mJ, 10ns)を照射し、laser ablationで得たSi原子は、Heの存在で衝突が加速されSiクラスター(Si_n)が形成される。備え付けられた電子銃から1keVに加速された電子がクラスターのイオン化を助長する。得られたSiクラスター(Si_n^+)は、いくつかのイオン光学系を経て、四重極質量分離器の入口にフォーカスされる。所望の単一サイズに制御されたSiクラスターは、中性分子の汚染を避けるために2度曲げられた後、最終段で減速されて基板上に堆積される。堆積エネルギーの典型的な値は25eVとした。

サファイアを半円柱状のプリズムに加工した基板は、平らな面に表面プラズモンの発生源となるAgが堆積されていて、液体Heの連続供給が可能なクライオスタットに固定されて、クラスターの堆積および測定中は約15Kに冷却されている。さらに、クラスター堆積と同時にArなどのガスが基板に吹き付けられ多結晶マトリクスが同時堆積されて、サイズ制御されたクラスターがマトリクス中に分離固定される。基板直下には熱フィラメントを用いた低エネルギー電子線源がセットされ、クラスターイオンを中性化する。20~30分ごとにモニターしたイオン電流は100~800pA程度であり、堆積後に真空外に取り出して行ったRBS測定の結果スポットサイズは1~3mmであり、1~4時間の堆積で1~3分子層

程度のクラスター量が得られることを確認した。イオン電流の測定とRBS測定の対比で得られたクラスターの堆積速度に応じて、レーザー干渉法で補正したマトリクスの堆積速度を調整することで、所望のクラスター密度および分布が得られる。SiクラスターはAg表面のプラズモンが強く励起される領域(700~1500Å)に配置し、さらに光学定数を整える目的と測定中のクラスターを汚染から守る目的で数ミクロンのマトリクスがキャップされている。

2.2 表面増強ラマン測定

図2に、表面増強ラマンで用いた光学系の概略図を示す。励起光にはArイオンレーザーを用い、ラインフィルターおよびスペースフィルターを通過した励起光は、レンズで集光され試料上では幅約100μm、長さ2mm程度となる。基板を回転して反射光が最小となる角度に固定し、基板垂直に対して約55°にセットされた集光レンズを用いて、サファイア基板のAg膜が堆積されている側からラマン信号を集光し、分光器で分光して液体窒素で冷却されたCCDで撮像した。露光時間は20~40分で、得られた像の宇宙線や残留放射線物質からの雑音を消去した後、CCDピクセルの縦列を加算してスペクトルを得る。振動数の絶対値は基板サファイアからのラマン信号で補正し、クラスターの存在しない位置で得たスペクトルをバックグラウンドとして差し引いた。

図3(a)に、試料周辺の配置をさらに詳細に示す。この配置はKretschmannの配置と呼ばれ、サファイア基板の屈折率($n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)とマトリクスの屈折率(n_{matrix})の間に $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} > n_{\text{matrix}}$ の関係があるときに、レーザーの入射角を全反射(ATR: Attenuated Total Refraction)に調整する

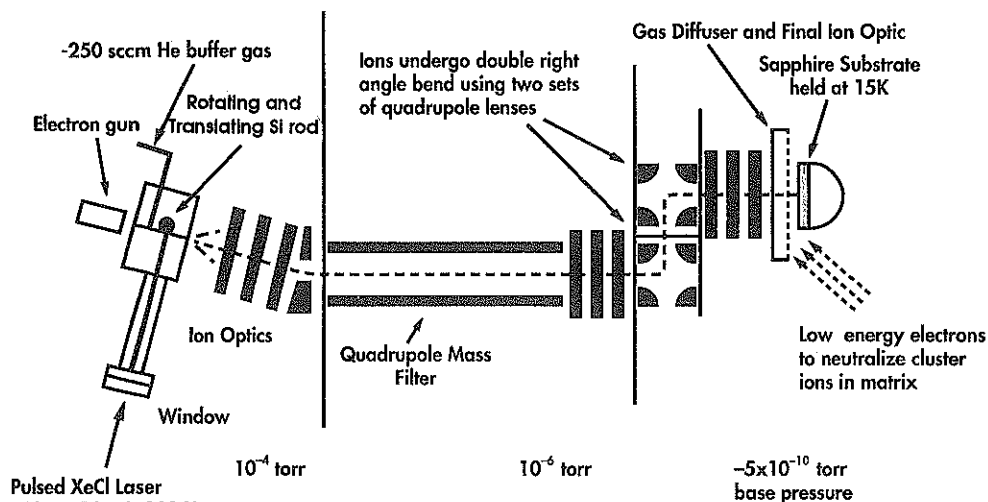


図1 Siクラスター堆積・評価装置

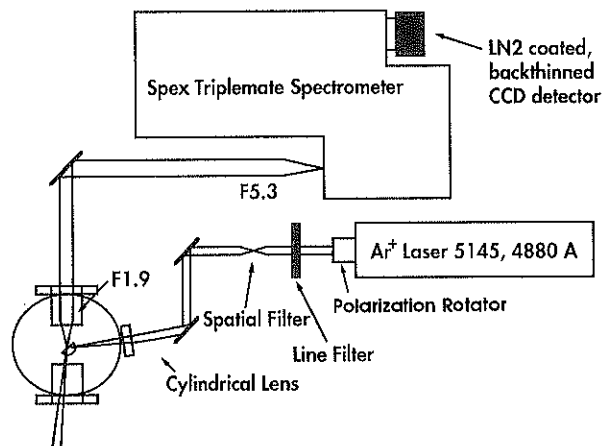
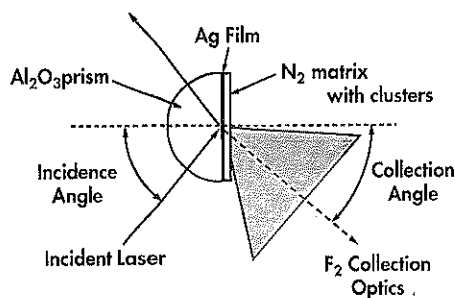


図2 表面増強ラマン分光測定に用いた光学系

(a)



(b)

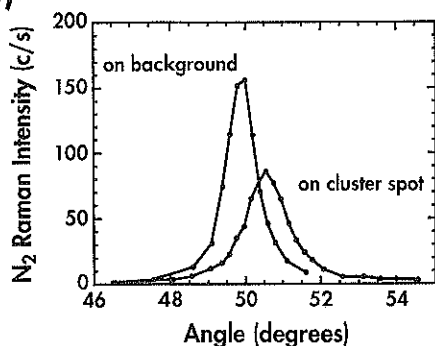


図3 表面プラズモン-ポラリトン増強ラマンの配置と測定例

(a) Kretschmann の配置, および (b) マトリクス N_2 ラマン強度のレーザー入射角依存性

ことで, Ag の表面プラズモンが強く励起され, 基板温度に $1\sim 2^\circ\text{C}$ の上昇が見られた⁷⁾. 励起される表面プラズモンの電界ベクトルは Ag 膜表面に垂直で, その強度は Ag 膜からの距離にしたがって指数関数的に減衰 ($1/e=700\text{\AA}$) する。

図3(b)は, N_2 をマトリクスとした際に, 2328cm^{-1} に見られた固体 N_2 からのラマン信号の強度と, レーザー入射角との関係を示す。Si クラスターを含まない領域 (バックグラウンド) では, 励起レーザーの入射角が $49.5\sim 50^\circ$ のときにラマン信号強度が ~ 100 倍に増強されている。このときに, レーザーの反射光は逆に大きく減衰し, 入射エネルギーのほとんどが表面プラズモンに転換されたことを示す。Si クラスターを約 0.1% 含んだ領域では, ラマン増強が得られるレーザー入射角が $\sim 50.5^\circ$ にシフトし, ピーク幅が広がり信号増強効果も低下する。これは, Si クラスターの存在が N_2 マトリクスの屈折率に影響を与えたためであり, $n_{N_2}=1.273$ が $n_{N_2'}=1.247$ に変化したと仮定すると, 実験結果をよく再現するフィッティングが得られた。実験的に最も強いラマン増強は, Ag 膜を 200K で $550\text{\AA}$ 堆積し, 室温で数時間アニールすることで得られた。低温で堆積することで Ag の結晶粒成長が抑制され, 室温のアニールで膜中転位が減少し表面平坦度が向上したと考えられる⁸⁾。

3. 結果と考察

3.1 Si クラスターの構造解析

図4(a), (b), (c)に, それぞれ Si_4 , Si_6 および Si_7 から得たラマンスペクトルを示す^{9,10)}。ab-initio 計算は, まず個々のサイズの Si クラスターに対していくつかの異性体を仮定し, HF/6-3G* レベルで基底状態を決定し, さらにその構造とラマン活性な振動モードを MP2/6-31G* レベルで計算して, 実験的に得られたラマン振動と比較した。図5～図7は, それぞれ Si_4 , Si_6 および Si_7 についてラマン振動の計算を行った基底構造 (各図(a)), および比較の対象とした同異性体 (各図(b)以降) の構造を示す。

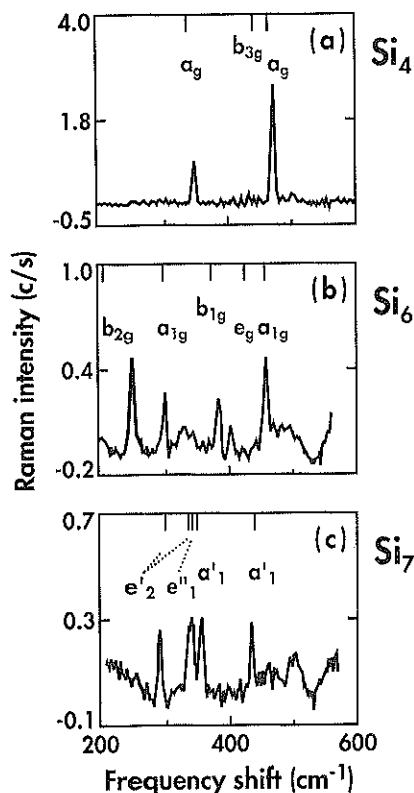


図4 (a)Si₄, (b)Si₆, および (c)Si₇ から得られたラマンスペクトル

それぞれのクラスターは、15K 以下で N₂ マトリクス中に 0.1% 以下の濃度で堆積し、同じ温度で測定した。CCD を用いて 20~40 分の露光で撮影したラマン像は、残留放射物質などからの雑音を除去した後スペクトルに加工し、バックグラウンドを除去して、さらにいくつかのスペクトルを加算して、クラスターからの信号を明瞭にした。計算から予想される振動モードの位置が各図の上部にマークしてある

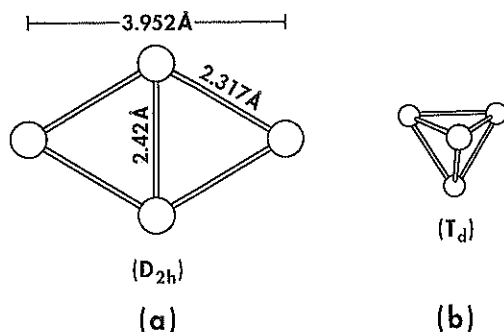


図5 Si₄ の (a) 安定構造, および (b) 異性体

計算で得られた Si₄ の安定構造は、全原子が同一平面に存在する菱形状であり (図 5 (a); D_{2h} 対称), そのラマン活性な振動モードは 337(a_g), 440(b_{1g}) および 463(a_g)cm⁻¹

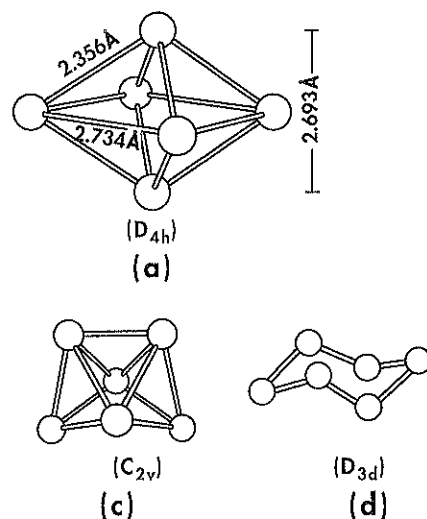


図6 Si₆ の (a) 安定構造, および (b)~(d) 異性体

と予測された。実際に観測されたピークは 345 および 470cm⁻¹ であり、計算で求められた二つの a_g モードとよく一致している。計算で予測された b_{1g} モードは、すぐそばにある a_g モードの 1/10 の強度しかなく、サファイア基板からのラマン信号にも近いバックグラウンドに埋もれて、明瞭に観察されなかったと考えられる。比較のために計算した T_d 構造 (図 5 (b)) では、安定構造に比べて 1eV 高いエネルギーをもつと計算され、予想されるラマンピークも、175, 195, 420, 499 および 648cm⁻¹ と、実験結果と大きく異なる。

Si₆ の安定構造は、圧縮された 8 面体である (図 6 (a); D_{4h} 対称)。ab-initio 計算で得たエネルギー表面は浅く、圧縮の程度を決定することは難しい。しかしながら、同じく圧縮された 8 面体である二つの C_{2v} 構造はいずれも (D_{4h}) に収束した。この構造を基にラマン振動を計算すると、209(b_{2g}), 298(a_{1g}), 376(b_{1g}), 425(e_g), 457(a_{1g})cm⁻¹ となり、実験結果 252, 300, 386, 404, 458cm⁻¹ とよく一致する。なかでも、b_{2g} と e_g がそれぞれ低波数側と高波数側にずれていることを除けば、計算値と実験値の一致はたいへんに良好である。図に示した構造の一部ボンド長があまりに長すぎる (2.734Å) ことを考慮すると、8 面体の圧縮の程度が図よりも若干小さいとすると b_{2g} と e_g モードが観測結果と一致する方向にシフトすると考えられる。Si₆ の異性体のもう一つの候補である椅子型の 6 角形 (図 6 (d); D_{3d} 対称) は、単結晶から切り出すことの可能な構造であるが、203, 324, 407cm⁻¹ に振動モードをもち、実験結果と一致しない。

Si₇ の安定構造は、上下に二つのキャップをもつ正 5 角形 (図 7 (a); D_{5h} 対称) と計算され、その振動モード

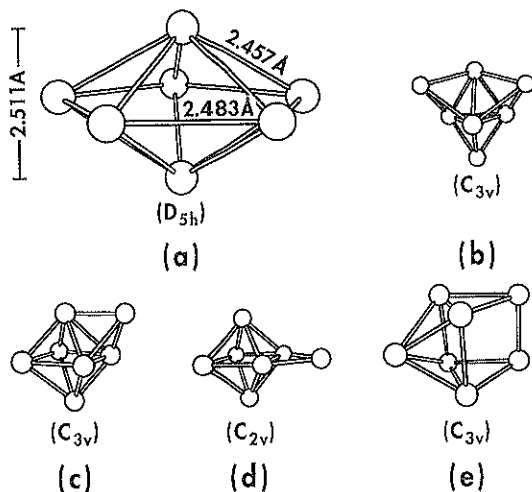


図7 Si₇の(a)安定構造, および(b)~(e)異性体

300(e'₂), 339(e'₂), 346(e''₁), 352(a'₁), 441(a'₁)cm⁻¹と予測された。実験結果は289, 340, 358, 435cm⁻¹であり, 図4(c)に見られる340cm⁻¹のピークが他のピークより幅広であることから, 二つ弱い振動モードのe'₂とe''₁が重なって観測されたと考ええると実験結果と計算結果の非常に良い一致が得られる。異性体の候補として考えられる三つのキャップをもつ正四面体構造(図7(b); C_{3v}対称)は, 九つのラマン活性な振動をもち, 実験事実と一致しない。また, 他の異性体も図に比べて対称性が低く多くのラマン振動を示し実験結果と食い違う。

以上実験結果と計算を比較した11本の振動に対する差の平均は10cm⁻¹以下であり, 実験および計算の精度を考慮すると, 両者にきわめて良い一致が見られたといつてよい。したがって本実験により, Si₄とSi₆およびSi₇に関して, その構造が決定されたと考える。また, 本実験の範囲では, マトリクス材料を変えたことによるラマンスペクトルの変化は見られず, ここで得られた構造は, マトリクスの影響を受けたとは考えられない。さらに, 残留酸素や水素がSiクラスターの構造に影響を与えていないことは, Si-HやSi-Oの振動モードに対応するラマンピークが存在しないことで確認した。

3.2 Si クラスターの凝集

図4に示したラマンスペクトルは, すべてマトリクス中のクラスター密度が0.1%(Vol.)以下の条件で得たが, クラスターの密度を大きくすると別の特徴的な構造が現れる。図8は, 密度0.3%程度で堆積したSi₆の堆積直後(図8(a))と, さまざまなアニール処理後のラマンスペクトルを示す。

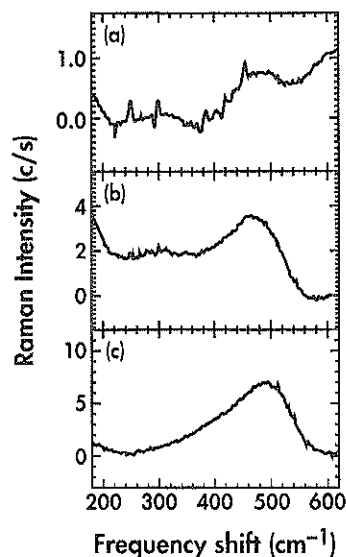


図8 Si₆を出発材料としたクラスターの凝集過程 (a)堆積直後, (b)~30K~10時間アニール後, (c)“軟着陸”後

堆積直後のラマンスペクトルには, 図4(b)で見たのと同じ位置にSi₆クラスターに起因するシャープなピークが見られると同時に, バックグラウンドにブロードな二つのピークが存在する。このブロードなピークはSi₆クラスターが凝集してできた相(以下便宜的に“凝集クラスター”と呼ぶ)と考えられ, 特定の製法で作製した非晶質Siからのラマン信号に類似している¹¹⁾。クラスター密度とマトリクスの温度(15K程度)を考慮すると, 二つを大きく越えるSi₆クラスターが凝集したとは考えにくく, 少数のSi₆クラスターが凝集することで, Si₁₂やSi₁₈に対応するシャープなピークではなく, 非晶質Siに類似したラマン信号を示したことは興味深い。また, 期待される凝集クラスターの量に比べて, Si₆のピークに対するブロードなピークの強度が大きく, 凝集クラスターのラマン断面積が大きいが予想される。

つぎに, 連続供給している液体Heの流量を調整することで, 試料温度を28~30Kに昇温し10時間程度のアニールを行うと, 図8(b)に示すようにシャープなピークは消えて, ブロードなピークのみが残りその強度が増加した。このアニール温度は, マトリクスに用いたN₂の3重点の1/3程度であり, 低温高速で堆積した固体N₂は結晶性に劣る多孔質状であると考えられるので, Siクラスターがマトリクス中を拡散・移動して凝集が加速されたと考えられる。図8(c)は, さらに試料温度を上昇し(60K程度)マトリクスを蒸発させて, SiクラスターをAg上に“軟着陸”した後に, 再びN₂マトリクスを堆

積して得たラマンスペクトルである。図8(b)に見たブロードな二つのピークは消えて、よりブロードでピーク位置のシフトしたラマン信号が見られる。このスペクトルも、前述のものとは異なった製法で得た非晶質Siによく見られる特徴的なスペクトルである。

図8の(a)から(c)はSiクラスターを出発材料として、非晶質Siの形成過程をトレースしたと考えることができる。Si₄やSi₇を出発材料としても同様の過程が見られ、一般的にクラスターを出発材料としてその凝集過程を追うことで、従来より議論のある非晶質Siの構造に関して、そのヒントを得ることができるのではないかと期待される。

4. む す び

以上、作製したSiクラスターを質量分離し、マトリクスに埋め込むことで、物理的な評価に十分な物理量を確保することが可能となった。本稿では、ラマン分光法を用いた構造決定を行ったが、同じ配置を用いてフォトルミネッセンスの測定も比較的容易に行うことが可能である。さらに、従来困難であったさまざまな評価を組合せ、本稿で取り上げることのできなかつたもっとサイズの大きなクラスターを含めて、その構造や物理的性質の解明が進み、クラスター領域に対する理解が飛躍的に深まることが期待される。

文 献

- 1) W. L. Brown, R. R. Freeman and K. Raghavachari : *Science* **235**, 865 (1987).
- 2) M. F. Jarrold : *Science* **252**, 1085 (1991).
- 3) M. F. Jarrold, Y. Ijiri and U. Ray : *J. Chem. Phys.* **94**, 3607 (1991).
- 4) M. F. Jarrold and V. Constant : *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2994 (1991).
- 5) M. F. Jarrold and E. C. Honea : *J. Phys. Chem.* **95**, 9181 (1986).
- 6) J. E. Bower and M. F. Jarrold : *J. Chem. Phys.* **97**, 8312 (1992).
- 7) E. Kretschmann : *Z. Phys.* **241**, 313 (1971).
- 8) M. D. Tillin and J. R. Sambles : *J. Mod. Opt.* **38**, 731 (1991).
- 9) E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold and W. L. Brown : *Nature* **366**, 42 (1993).
- 10) A. Ogura, E. C. Honea, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold and W. L. Brown : *Mat. Res. Soc. Symp.* **332**, 333 (1994).
- 11) S. Roodra, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Yacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen and P. Fuoss : *Phys. Rev. B* **44**, 3702 (1991).