レーザー解説

レーザーによる超微粒子の合成

真 嶋 哲 朗*

(1989年3月27日 受理)

Laser Synthesis of Ultrafine Particles

Tetsuro MAJIMA*

(Received March 27, 1989)

Recent studies concerning laser synthesis of ultrafine particles are reviewed with respect to the applications of lasers in industry. Mainly a cw and a TEA CO₂ lasers are used because of their high power and their easy operation. The synthetic methods are classified into (1) gas-evaporation by laser heating and (2) laser-induced reaction in the gas phase: pyrolysis, infrared multiple-photon decomposition, dielectric breakdown, and infrared photosensitized decomposition. Of these two methods, the method (2) using a CO₂ laser has advantages in synthesizing ultrafine particles with high purity, small diameters, and a narrow distribution of diameters.

The present review is focused on the synthesis of ultrafine γ -iron particles. Since γ -iron is stable at 911~1392°C, γ -iron has not been usually isolated at room temperature. However, γ -iron has been synthesized in a high yield by the SF₆-sensitized infrared photodecomposition of Fe(CO)₅ with a TEA CO₂ laser. γ -Iron has an average diameter of 76Å, a narrow distribution of diameters, the face-centered-cubic structure, and paramagnetism even at 4.2K.

Key Words: Laser synthesis, Ultrafine particle, CO₂ Laser, γ -Iron.

1. はじめに

超微粒子は粒径が大きくても 0.1 μ m (100 nm) 以下、一般には数10nm (数 100 Å) 以下で、原子・分子数が数10⁵以下の微粒子である¹⁾。さらに粒径が 2 nm 以下と小さく、原子・分子数が 2 ~ 数 100 の粒子はクラスターと呼ばれ、超音速

ノズルビーム法による金属クラスター・ファンデルワールス分子・水素結合分子や²⁾、合成反応による多核金属クラスター³⁾が研究されている。

このように超微粒子は粒径 2 ~ 数10nm, 原子数 2 ~ 数10⁵の小さい粒子なので、①比表面積の増加, ②体積の減少, ③電子エネルギー準位の離散化, ④結合エネルギーの低下による表面層

* 理化学研究所 (〒351-01 和光市広沢2-1)

* The Institute of Physical and Chemical Research (Hirosawa, Wako, Saitama 351-01)

Table I Characteristics of synthetic methods of ultrafine particles by lasers.

Method	Gas-evaporation by laser heating		Laser-induced reaction in the gas phase			
	cw CO ₂	pulsed Nd:YAG	Pyrolysis cw or TEA CO ₂	IRMPD* TEA CO ₂	Breakdown** TEA CO ₂	Photosensitized*** TEA or cw CO ₂
Laser						
Laser power						
/W	100~300	(200)	50~2500	—	—	50
/J pulse ⁻¹	—	0.9~37	3~8	0.1~1	0.3~5	0.1~0.3
Laser fluence						
/W cm ⁻²	not measured	—	10 ³ ~10 ⁴	—	—	600~2000
/J cm ⁻²	—	not measured	1~3	50~1000	400~10 ⁴	0.1~0.3
Reactant	solid+gas	metal plate +gas	gas absorbing the laser	gas absorbing the laser	any gas	any gas with a photosensi- tizer
Pressure/Torr	3~670	1~1000	400~760	0.2~10	1~760	0.5~30
Reactive species	reactant vapor	metal vapor	thermally excited species	vibrationally excited species	ions, electron, radicals, etc.	thermally excited species
Particles	SiO ₂ , MgO	Fe, Ni, Ti	Si, SiC, Si ₃ N ₄	Fe, FeF ₂ , UF ₆	Fe, Cr, Mo	Fe, Fe/Si, ZrB ₂
Diameter	6~100 nm	10~30nm	10~300 nm	10nm~3 μm	10nm~2 μm	~10nm

* Infrared multiple-photon decomposition.

** Dielectric breakdown.

*** Infrared photosensitized decomposition.

の活性化の効果が超微粒子の特性に現れる。その結果、超微粒子は微粒子とは全く異なった磁性・触媒作用・表面反応性・焼結性・光物性・電気伝導性などを示す場合がある。そこで超微粒子の合成法やその基礎的物性に関する研究とともに、超微粒子の磁性・触媒・焼結・光学・電子材料やセンサー・医薬品・化成品などの新素材への応用研究が盛んである。最近1, 2年間だけでも、超微粒子に関する研究成果が数多くの総説や特集にまとめられている^{4,5)}。

ところで従来から行われて来た材料の粉碎法によって合成できる微粒子は、粒径が0.5 μm程度までである。さらに小さな粒径の超微粒子の合成法として、気相からの蒸発法・反応法および液相からの沈殿法・溶媒蒸発法などの合成法が研究されている⁶⁾。しかしながらこれらの超微粒子の合成においては、品質(組成・純度・

形状・粒径粒度分布・安定性・結晶性など)や合成条件の制御の困難さ・低収率・高コストなどの問題が解決されていない^{1,5)}。

最近、レーザーによる超微粒子の合成が研究されている。これは従来法とは異なった新しい超微粒子の合成法であり、新物質・新素材が得られる可能性もあるので、その研究の進展が注目を集めている。そこで本稿では、レーザーによる超微粒子の合成について述べ、特に筆者らが最近開発したTEA CO₂レーザーによるγ鉄超微粒子の合成について紹介する⁶⁾。

2. レーザーによる超微粒子合成の方法

レーザーによる超微粒子の合成法としては、気相からの二方法：①蒸発法における熱源としてレーザーを使用するレーザー加熱蒸発法と、②気相反応法におけるエネルギー源としてレ

ザーを使用するレーザー誘起気相反応法とが研究されている (Table I)。レーザー光照射により、①では試料の原子・分子が蒸発し、②では原料ガスの熱分解あるいは二分子反応を経て原子・分子が生成する。これらの原子・分子が過飽和状態となり、気相での均一核形成と結晶成長を行って超微粒子が生成する。

ところで、気相反応からの固体析出に固体表面が関与すると、固体表面上の不均一核形成と成長によって薄膜・ウイスキー・バルク結晶が生成することはよく知られている。この応用としてたとえば、レーザーによる基板上薄膜形成法があり、電子デバイスにおける表面加工技術の一つとして実用化研究が展開されている。

3. レーザー加熱蒸発法

出力 200 W 程度の cw CO₂ レーザーあるいはパルス Nd:YAG レーザーを、試料に集光照射して固体試料を加熱し試料を蒸発させ、雰囲気ガス (He, Ar, Xe) 中で冷却して超微粒子を合成する方法である (Table I)。この方法により SiO₂, MgO, Al₂O₃, Mg₂SiO₄ などの高融点金属酸化物超微粒子 (粒径 6~15nm)^{7,8)}, MnF₂⁹⁾, WO₃ (10nm)¹⁰⁾, および Fe, Ti, Ni, Al, Cr, Sn, Zr, Mo, Ta, W などの金属超微粒子 (10~30nm) が合成されている¹¹⁾。また N₂ 雰囲気ガス中では TiN, Mn₄N, Cr₂N, ZrN, Ta₂N などの金属窒化物超微粒子 (5~60nm), あるいは O₂ 中では Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiO₂, NiO, Al₂O₃ などの金属酸化物超微粒子 (5~60nm) が合成されている^{11,12)}。

4. レーザー誘起気相反応法

報告されているほとんどの研究において、高エネルギー・比較的低廉な光子価格・操作が容易などの特長をもつ市販の CO₂ レーザー (9~10 μm) が使用されている。原料ガスがレーザー光を吸収する場合、cw CO₂ レーザー光照射によって原料ガスは加熱されて熱分解あるいは二分子反応を起こす。その生成物 (原子・分子)

から超微粒子が生成する (レーザー熱分解法)。あるいは、TEA CO₂ レーザー光照射によって、原料ガスは赤外多光子吸収を経て分解・反応し、生成物の超微粒子が得られる (赤外多光子分解法)。一方、原料ガスがレーザー光を吸収しない場合、赤外光増感剤を使用して化学反応を起こすか (赤外光増感法)、あるいはレーザー光の強度を高くして誘電破壊を起こすことによって (誘電破壊法)、生成物の超微粒子を合成することができる。これらの方法の特徴を Table I に、合成された超微粒子を Table II に示す。

4.1 レーザー熱分解法

気相反応による微粒子合成法において、これまで熱源として電気炉・化学炎・プラズマなどが使用されて来た。最近、熱源として cw CO₂ レーザーを使用した超微粒子の合成が研究されている。たとえば SiH₄ に cw CO₂ レーザー光 (10.59 μm) を照射すると、SiH₄ が光吸収して熱分解し、レーザー光強度に依存して非晶質や立方晶系の Si が合成できる¹³⁻¹⁵⁾。また、SiH₄・C₂H₄ および SiH₄・NH₃ の場合、二分子反応によってそれぞれ β-SiC と非晶質の Si₃N₄ が生成する¹³⁻²⁰⁾。その他種々のセラミックスや触媒などの超微粒子が合成されている²¹⁻²⁷⁾。この合成法において、レーザー光強度や原料ガスの圧力・混合比・流速の変化によって、超微粒子の粒径や混合組成を変化させることができることもわかっている。

この方法で合成された超微粒子の応用も研究されている。たとえば、CO-H₂ から有用な低級オレフィン合成する Fisher-Tropsch 反応の触媒として Fe/Si/C (平均粒径 14nm, 表面積 120 m² g⁻¹) を使用すると、C₂~C₄ オレフィンを 50% 以上の高収率で合成できる²⁶⁾。また、Si:B を回転塗布することにより、B をドーピングした Si 基板が作製されている²⁷⁾。あるいは、レーザーによって合成した Si₃N₄ は、従来品よりも優れた熱的機械特性を示すことが報告されている²⁸⁾。

最近、SiH₄・炭化水素を原料ガスとし、cw CO₂ レーザー (1 kW) を使用した SiC 超微粒子

Table II Ultrafine particles synthesized by laser-induced reactions in the gas phase.

Particle	Diameter (nm)	Structure	Reactant	Laser	Reaction	References
Si	10~100	amorphous or cubic	SiH ₄	cw CO ₂	Pyrolysis	13-15
SiC	17~40	β type	SiH ₄ -C ₂ H ₄ (or C ₂ H ₂)	cw CO ₂	Pyrolysis	13-19
SiC:B	30~49	β type: B-doped	SiH ₄ -C ₂ H ₄ -B ₂ H ₆	cw CO ₂	Pyrolysis	16
Si ₃ N ₄	10~25	amorphous	SiH ₄ -NH ₃	cw CO ₂	Pyrolysis	13-15, 20
Si ₃ N ₄	10~25	partially crystallized	SiH ₄ -NH ₃	TEA CO ₂	Pyrolysis	20
Si/C/N	(100	(SiC/Si ₃ N ₄ /C mixture)	((CH ₃) ₃ Si) ₂ NH	cw CO ₂	Pyrolysis	21
B	22~200	amorphous	BCl ₃ -H ₂ , B ₂ H ₆	cw CO ₂	Pyrolysis	22, 23
B ₄ C	20~200		BCl ₃ -H ₂ -CH ₄ (C ₂ H ₄)	cw CO ₂	Pyrolysis	23
TiB ₂	20~100	polycrystalline	TiCl ₄ -B ₂ H ₆ (BCl ₃ -H ₂)	cw CO ₂	Pyrolysis	22, 23
TiO ₂	15~80	anatase type	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	cw CO ₂	Pyrolysis	24, 25
FeSi ₂	7.5~30	amorphous, orthorhombic	Fe(CO) ₅ -SiH ₄	cw CO ₂	Pyrolysis	26
Fe/Si/C	7.5~30	amorphous (FeSi ₂ /SiC mix.)	Fe(CO) ₅ -SiH ₄ -C ₂ H ₄	cw CO ₂	Pyrolysis	26
Si:B	(100	polycrystalline: amorphous	SiH ₄ -B ₂ H ₆	cw CO ₂	Pyrolysis	27
Fe	10		Fe(CO) ₅	p-H ₂ Raman	IRMPD	30
FeF ₂	10		Fe(CO) ₅ -SF ₆	TEA CO ₂	IRMPD	31
Cr, Mo, W	2.5~20	amorphous	M(CO) ₆ (M=Cr, Mo, W)	TEA CO ₂	Breakdown	34, 35
Fe	2.5~20	amorphous	Fe(CO) ₅	TEA CO ₂	Breakdown	34, 36
Fe	4~10	$\alpha + \gamma$	Fe(CO) ₅	TEA CO ₂	Breakdown	37, 38
Fe/Si	5~30	amorphous	Fe(CO) ₅ -SiH ₄ -SF ₆	cw CO ₂	Photosensitized	41
ZrB ₂		crystalline	Zr(BH ₄) ₄ -SF ₆	CO ₂	Photosensitized	17
Fe	7.6	γ	Fe(CO) ₅ -SF ₆	TEA CO ₂	Photosensitized	6

合成の実用規模の実験が行われた¹⁹⁾。その結果、炭化水素としては C₂H₂ が最適であり、SiH₄-C₂H₂ を原料ガスとした場合、収率 99% で 1 時間当り 30 g の SiC 超微粒子の合成が達成され、年間 1~10 ton の生産も可能であると報告されている。

4.2 赤外多光子分解法

多原子分子の吸収に合わせた高エネルギーの赤外レーザーパルス光を照射すると、赤外多光子励起が起こり高振動励起状態の分子が生成する。この高振動励起状態の分子が結合解離エネルギーよりも高い内部エネルギーをもつ場合、

分子は単分子的に分解する。これは、赤外多光子分解 (Infrared Multiple-Photon Decomposition, 以下 IRMPD と略記する) と呼ばれる²⁹⁾。この IRMPD によって生成した分解生成物が均一核形成・成長を行った結果、超微粒子が生成する。たとえば、TEA CO₂ レーザーおよび p-H₂ ラマンレーザー (16~17 μ m) を使用した IRMPD により、Fe³⁰⁾、FeF₂³¹⁾ などの超微粒子が合成されている。また、分子法レーザーウラン濃縮において、UF₆ の 16 μ m IRMPD により UF₆ 微粒子 (80 nm~2.6 μ m) が得られる^{32,33)}。

4.3 レーザー誘電破壊法

光吸収がない原料ガスに TEA CO₂レーザー光を焦点距離の短いレンズで集光して照射すると、焦点付近で原料ガスの誘電破壊とプラズマが発生し、超微粒子が生成する。この方法によって金属カルボニルから Cr, Mo, W, Ni, Fe などの超微粒子が合成されている³⁴⁻³⁸。また超微粒子ではないが、Fe³⁴, S³⁴, S (粒径 1~3 μm)³⁹, B (80~100 nm)⁴⁰, TiB₂ (160~300 nm)⁴⁰, の微粒子がそれぞれ (η^5 -C₅H₅)₂Fe, OCS, SF₆-H₂, BCl₃-H₂, TiCl₄-BCl₃-H₂ の誘電破壊によって合成できる。

誘電破壊法では、焦点付近で~10000℃の高温状態を達成することも容易である。一方、誘電破壊ではイオン化と解離過程が起こるので、電子・イオン・ラジカル・電子励起状態などが反応活性種となり、生成物に至る反応機構は複雑である。またレーザー光を強く集光しているため、反応体積中の光照射条件の不均一さは避けられない。そのため他のレーザーによる超微粒子の合成法に比較して、誘電破壊法では粒径が多少増加したり粒径分布がやや不均一になる場合がある^{6,38}。

4.4 赤外光増感法

原料ガスがCO₂レーザー光を吸収しない場合、赤外光増感剤を使用することによって原料ガスの反応を起こすことができる。赤外光増感剤とはレーザー光を効率よくIRMP吸収して、それ自身はIRMPDの閾値が高いため分解しないが、原料ガスの反応を起こす分子である。たとえば、SF₆やSiF₄などである。この方法により、Fe⁶, ZrB₂¹⁷⁾, およびFe/Si⁴¹⁾の超微粒子が合成されている。

4.5 レーザー誘起気相反応法の特徴

上述したレーザーによる超微粒子の合成法のうち、レーザー加熱蒸発法は1972年頃から研究が開始され、すでに応用研究の段階にある。一方、レーザー誘起気相反応法は1981年から研究報告が始まった新しい方法であり、その特長は、下記にまとめられる。

- ① 装置; 市販品のcwまたはTEA CO₂レーザーと、通常の照射容器・ガス流通系などを使用することが可能。
- ② 操作; 単純で容易。
- ③ 原料ガス; 金属化合物(特に金属カルボニル)・有機化合物・無機化合物などのガス。ただし、レーザー熱分解法と赤外多光子分解法では、レーザー光を吸収するガス。
- ④ 反応時間; パルスレーザー光照射により、ns~μs (10⁻⁹~10⁻⁶s)の時間領域の急速加熱・急速冷却が可能。
- ⑤ 反応温度; 室温下で高温(~10000℃)状態達成可能。原料ガスの圧力やレーザー光照射条件の変化によって反応温度の制御可能。
- ⑥ 反応場所; 局所的、照射容器内壁表面の不均一反応の影響少。
- ⑦ 超微粒子; 高純度、粒径が小さく、粒径分布が均一、球状、室温下で高温安定相の超微粒子。
- ⑧ 超微粒子の品質; 粒径・組成などが原料ガスの圧力やレーザー光照射条件の変化によって制御可能。

このような特長のため、特にCO₂レーザー誘起気相反応法は、新しい超微粒子の合成法として今後の応用展開が注目されている。

ところで、紫外レーザー誘起気相反応による超微粒子の合成の研究はほとんど報告されていないが、エキシマーレーザー光照射によって超微粒子が生成する場合がある。たとえばFe(CO)₅にKrFレーザー光(248 nm)を照射すると、鉄超微粒子が生成する⁴²⁾。CO₂レーザーとは異なった、紫外レーザー特有の原子・分子の電子励起状態に起因する特性が超微粒子に現れるならば、紫外レーザーによる超微粒子合成の研究も興味深いと思われる。

5. SF₆赤外光増感法によるγ鉄超微粒子の合成

最近我々はTEA CO₂レーザーを使用した気相化学反応により、γ鉄超微粒子を室温で高選択的に高収率で合成することに成功した。すな

わち、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と SF_6 との混合物に TEA CO_2 レーザー光を平行光で照射すると、 SF_6 赤外光増感作用によって $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が分解し、最終生成物として高温 (911 ~ 1392℃) 安定相の γ 鉄超微粒子を合成することができた。これまで高温安定相の γ 鉄を室温で安定に単離することは困難であったが、今回、 SF_6 赤外光増感反応により γ 鉄を室温でも安定に合成・単離することができた。

この結果は、従来法では合成困難であった新しい物質の合成例であり、レーザーによる超微粒子合成法として工業的応用の可能性もあると考えられる。そこで、この合成法・反応機構・単離された γ 鉄の性質、特にその形状・構造と磁気的性質を紹介する。

5.1 γ 鉄超微粒子の合成法

原料ガスとして $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と SF_6 との二成分混合ガスを用いる。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ はガスで取扱いができる鉄化合物であり、その熱分解法は純 α 鉄の製法の一つである。使用するレーザーは、市販の TEA CO_2 レーザーである。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は CO_2 レーザー発振領域 (9 ~ 10 μm) に強い吸収をもたないので、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のみに CO_2 レーザー光を照射しても $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は分解しない。そこで CO_2 レーザー光照射によって $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分解を起こすには、適当な赤外光 (10 μm) 増感剤を使用することが必要である。我々の方法では SF_6 を使用するので、 SF_6 赤外光増感反応と呼ぶ。

Fig. 1 は γ 鉄超微粒子合成の実験装置の概略図である。TEA CO_2 レーザー (Lumonics 821 TEA CO_2 レーザー) からのパルスレーザー光を絞り板 (直径10mm) を通した後、パイレックスガラス製の照射容器に入れた $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と SF_6 との混合ガスに、集光せず平行光で照射する。混合ガスは照射容器内をレーザー光入射側コックから出口側コックへ連続流通させ、混合ガスの圧力は一定に保持する。照射後容器内の残留および生成ガスを排気除去し、不活性ガス (アルゴンまたは窒素) で容器内を充した後、不活性ガスで充したグローブボックス内で合成した

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for the synthesis of ultrafine γ -iron particles with a TEA CO_2 laser. 1, TEA CO_2 laser; 2, aperture; 3, reaction cell; 4, KBr window; 5, power meter; 6, mixture of SF_6 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$; 7, gas-flow controller; 8, pressure meter; 9, filter for particles; 10, to vacuum pump.

鉄超微粒子を容器から取り出し、容器に入れて保存した。分析試料は測定前に空气中で調整した。

たとえば 5 Torr の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と 5 Torr の SF_6 との混合ガスに TEA CO_2 レーザーの 10.6 μm 帯 P (24) の発振線 (波数 940.55 cm^{-1}) のパルスレーザー光を照射した。この時のパルスエネルギーは約 0.2 J, レーザーフルエンスは約 0.2 Jcm^{-2} , パルス幅は 80ns + 1.3 μs tail, レーザーの繰り返し速度は 3 ~ 5 Hz である。また、照射容器は円筒型で長さ 20cm, 内径 2.8 cm, 内容積 130 cm^3 , レーザー照射体積は 19 cm^3 , 試料ガスの流通速度 0.2 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ である。この条件下で約 1 時間のレーザー光照射後、約 20 mg の γ 鉄超微粒子が合成された。 γ 鉄超微粒子の量産化は、大型連続流通式の照射容器や適当な超微粒子捕集装置を使用することによって実現可能と考えられる。

5.2 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の SF_6 赤外光増感分解反応機構

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ と SF_6 との混合ガスに SF_6 の ν_3 バンドの吸収 (947 cm^{-1}) に合わせた TEA CO_2 レーザー光を平行光で照射すると、照射されたレーザーエネルギーが SF_6 によって吸収された後、

Scheme I Decomposition mechanism of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sensitized by SF_6 in the excited vibrational states. $\text{M}=\text{SF}_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, CO ; $x=0\sim 3$; $\dagger\dagger$ and $\dagger$, vibrational excitation; $*$, thermal excitation.

SF_6 は分解することなく、 SF_6 赤外光増感作用によって $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が効率よく分解する。

生成物分析の結果から、揮発性生成物は CO のみであり、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分解量に対する CO の生成量の割合はパルス毎に $[\text{CO}]/[\text{分解した}\text{Fe}(\text{CO})_5] = 4.7 \pm 0.3$ である^{6,43)}したがって、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ はパルス毎に鉄原子と5分子の CO まで分解し、化学量論は $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + 5\text{CO}$ に従う。

TEA CO_2 レーザー光の SF_6 によるIRMP吸収エネルギーの測定、反応中間種の PF_3 による捕捉、添加ガス(希ガス、 CO 、オレフィン、ジエンなど)の効果、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 半導体レーザーをモニター光とする時間分解赤外($5\text{ }\mu\text{m}$)過渡吸収の測定、レーザー照射条件の効果などの実験結果から⁴⁴⁾、Scheme Iに示される SF_6 赤外光増感分解反応の機構が考えられる。

TEA CO_2 レーザー光照射によって SF_6 が赤外多光子励起され、高振動励起状態の SF_6 が生成する(式1)。本方法のような平行光照射条件下、 SF_6 は分解することなく、 SF_6 - SF_6 、 SF_6 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、および $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の間で速い振動-振動(V-V)エネルギー移動が起こる(式2, 3, 4)。 SF_6 - SF_6 および $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 間のV-Vエネルギー移動は、数 μs で進行することがわかっている。また、時間分解 $5\text{ }\mu\text{m}$ 過渡吸収の測定の結果をまとめる

と⁴⁴⁾、①振動励起状態の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の吸収($1977\sim 2018\text{cm}^{-1}$)の立ち上がりから、 SF_6 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 間のV-Vエネルギー移動も数 μs で起こる。② $\text{CO}(\nu=0, \text{P}(17))$ の吸収の立ち上がりから、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分解は $\sim 300\mu\text{s}$ で起こる。③ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の ν_6 および ν_{10} バンドの吸収(2033.6 および 2018cm^{-1})の時間変化から、 SF_6 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 間の振動-並進/回転(V-T/R)エネルギー移動が $\sim 100\mu\text{s}$ で進行する。したがって、速い SF_6 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 間のV-Vエネルギー移動(数 μs)によって生成した高振動励起状態の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ からの脱 CO 過程は起こらず、V-T/Rエネルギー移動($\sim 100\mu\text{s}$)によって吸収エネルギーが照射体積中の全分子に分散され、局所的熱平衡状態が達成され高温状態となる(式5, 6)。ただし、試料は希薄なガスであり、 SF_6 のIRMP励起によってエネルギーが注入されるため、通常の熱反応における熱平衡状態とは異なり、 SF_6 のIRMP励起を経た局所的非熱平衡の高温状態が生成していると考えられる。

このようにして照射体積中の分子は局所的高温状態となり、ここに SF_6 よりも分解しやすい $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が存在すると、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の $\text{Fe}-\text{CO}$ 結合解離エネルギー(41.5kcal mol^{-1} ($1\text{kcal}=4.2\text{kJ}$))⁴⁵⁾以上に熱励起した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は、脱 CO 過程を起こし $\text{Fe}(\text{CO})_4$ となる($300\mu\text{s}$)(式7)。この時生成する CO は、ほとんどが振

動基底状態 ($\nu = 0$) である。同様に, $\text{Fe}(\text{CO})_4$ は熱励起と脱 C O 過程により $\text{Fe}(\text{CO})_3$ を生成する (式 9, 10)。さらに, $\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_2$, および $\text{Fe}(\text{CO})$ は連続的に熱励起と脱 C O 過程を繰り返して, 最終的に鉄原子が生成する (式 9, 10)。この連続的脱 C O 過程によって生成する C O は, 振動基底状態 ($\nu = 0$) である。

このように段階的脱 C O 過程が進行するが, 第一段階の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ からの脱 C O 過程が律速過程である。すなわち, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が分解する条件下では, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_2$, $\text{Fe}(\text{CO})$ からの第二段階以後の脱 C O 過程は速く進行する。これは $\text{Fe}-\text{CO}$ 結合解離エネルギーが $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_2$, および $\text{Fe}(\text{CO})$ に対し, それぞれ 20, 32, および 23 kcal mol⁻¹ であり^{6,45}, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の $\text{Fe}-\text{CO}$ 結合解離エネルギー (41.5 kcal mol⁻¹) に比較して低いからである。

脱 C O 過程に及ぼす C O 添加効果から各段階の脱 C O 過程に対して, 逆反応のカルボニル化過程も関与している (式 8, 11)⁴⁴。このカルボニル化過程と, レーザー光照射体積中から非照射体積中への熱伝導のための冷却によって, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分解は消光される。

結局, SF_6 赤外光増感反応においては, レーザービームが照射された部分の原料ガスのみが, レーザーパルスの時間と熱拡散が起こる前の時間のみ高温となっている。すなわち, SF_6 赤外光増感反応は通常の熱分解とは異なり, 室温下で高温状態が創成できる。したがって, 照射容器内壁表面での不均一反応の影響が少なく, 局所的加熱であり, 熱励起分子の分布も局在化している。ところで, 通常の熱平衡状態が達成されていると仮定すると, TEA CO_2 レーザー光の SF_6 による IRMP 吸収エネルギーの測定から, レーザーパルス光照射後数 $\mu\text{s} \sim 100 \mu\text{s}$ の時間帯におけるレーザー光照射体積中の混合ガスの温度を求めることができる。実験の結果, この温度は 600 ~ 1000°C であった。⁴⁴ここに $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が存在すれば, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は段階的脱 C O 過程により分解して鉄原子と 5 分子の C O となる。

Fig. 2 Transmission electron micrograph of ultrafine γ -iron particles synthesized from a 1:1- SF_6 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mixture of a total pressure of 10 Torr at a laser fluence of 0.25 J cm⁻². Magnification, 5×10^5 times.

Fig. 3 Distribution of the diameters of ultrafine γ -iron particles. The mean diameter is 76 Å.

Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of ultrafine γ -iron particles. The ratio of γ -Fe: α -Fe: iron oxides=67:13:20 is obtained from the intensity ratio of corresponding diffraction lines.

5.3 合成した γ 鉄超微粒子の性質

5.3.1 γ 鉄超微粒子の形状

1:1-SF₆-Fe(CO)₅混合ガス(全圧10Torr)にレーザー光照射を行い(20000 パルス),鉄超微粒子を約20mg合成した。この鉄超微粒子中の鉄原子の含量は,1CP発光元素分析から86±3 wt%であった。これは鉄超微粒子が空気中に放置されている間に,少なくとも超微粒子表面のかなりの割合が酸化鉄に変化したことを示す。

次に,透過型電子顕微鏡(TEM)による観察の結果,鉄超微粒子は球状であり,粒径が66~86 Åと分布が均一で,平均粒径は76 Å(=7.6 nm, 0.076 μm)であった(Fig. 2)。粒径分布をFig. 3に示す。また, SF₆-Fe(CO)₅混合ガスの全圧を2 Torrから10Torrに増加したり,混合ガスを照射容器に封入してレーザーパルス数を多くして分解率を増加させると,76 Å程度の超微粒子に加えて粒径300~1500 Åの球状粒子も少量生成した。鉄超微粒子のX線回折やメスパウアースペクトルの結果から(後述),この粒径の大きい粒子は76 Å程度の超微粒子の集合体であるといえる。

ところで,鉄原子の原子半径(1.24 Å)と鉄超微粒子の粒径(76 Å)から概算すると,一個の鉄超微粒子は約15000個の鉄原子からできていることになる。また,超微粒子表面第一層

の鉄原子数は約3000個と概算され,全原子数に対する割合は約20%である。さらに表面第二層や第三層の鉄原子も表面の影響を受けていると考えられるので,これらの原子数の割合は50%以上となる。したがって,この効果が鉄超微粒子の物性に現れることが予想される。

5.3.2 γ 鉄超微粒子の構造

SF₆赤外光増感分解反応によって合成した鉄超微粒子をX線回折によって調べた(Fig. 4)。その結果,回折角度(2θ)=43.3, 50.4, 74.1, 90.2, 95.3°の回折線(面間隔(d)=2.088, 1.089, 1.277, 1.088, 1.042 Å; 相対強度($I/I_0=100$ ($I=100 I_0$), 36, 16, 13, 6)は面心立方構造の γ 鉄によるもので,それぞれ(111), (200), (220), (311), (222)面の回折線に対応している。これに加えて低強度の回折線が観測されている。 $2\theta=44.7, 82.2^\circ$ ($I/I_0=20, 4$)の回折線は体心立方構造の α 鉄の $d=2.027$ (110), 1.172 (211)に対応している。 $2\theta=33\sim37^\circ$ および $59\sim63^\circ$ ($I/I_0 < 15$)に回折線が重複した幅広いピークが観測される。これらは, Fe₃O₄ による $d=2.532$ (311), 1.485 (440)の回折線や, γ -Fe₂O₃ による $d=2.514$ (313), 1.474 (440)の回折線などに対応している。また回折線が幅広いことから,アモルファス酸化鉄が生成している可能性もあ

る。

これらの結果から鉄超微粒子はおもに面心立方構造の γ 鉄であり、少量の体心立方構造の α 鉄、および酸化鉄 (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ など) も含んでいることがわかる。回折線のピーク強度比から鉄超微粒子の混合組成比を求めると、 γ 鉄 : α 鉄 : 酸化鉄 = 67 : 13 : 20 となる。特に γ 鉄 : α 鉄 $\sim$ 5 : 1 である。回折線が幅広く重複しているため、この組成比は正確とは言えないが、いずれにしても γ 鉄が主成分であることがわかる。

ところで、 γ 鉄の回折線 ($2\theta = 43.3, 90.2^\circ$) の広がりから、Scherrer の式にしたがって求めた結晶子の大きさはそれぞれ 120, 100 Å であり、TEM での観察による平均粒径とよく一致している。これは鉄超微粒子が一個の結晶子で構成されている単結晶であることを示す。また原料ガスを照射容器に封入し、分解率を増加させた場合、粒径 76 Å 程度の超微粒子に加えて少量生成した 300 $\sim$ 1500 Å の球状粒子は、76 Å 程度の超微粒子の集合体であるといえる。

5.3.3 γ 鉄超微粒子の磁気的性質

γ 鉄超微粒子の磁気的性質を調べるため、混合組成比が γ 鉄 : α 鉄 : $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 42 : 46 : 12$ 重量比の鉄超微粒子を SF₆ 赤外光増感反応によって合成した。ただし、重量比は X 線回折における回折線のピーク強度比から求めた。この鉄超微粒子の ^{57}Fe のメスbauer 効果によるメスbauer スペクトルを 300, 77, および 4.2 K で測定した (Fig. 5)。矢印で示された吸収ピークが γ 鉄で、6 本に分裂したピークは α 鉄、他の 6 本に分裂したピークは Fe_3O_4 である。この超微粒子の Fe_3O_4 によるピークは常温でのスペクトルにおいては観測されないが、温度を低下させると共に観測されてくる。4.2 K でのスペクトルにおけるそれぞれのピークの吸収面積から γ 鉄 : α 鉄 : $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 20 : 30 : 50$ 重量比となる。この Fe_3O_4 の割合 (50%) は、X 線回折から求めた Fe_3O_4 の割合 (12%) よりも約 4 倍大きい。これは、76 Å 程度の鉄超微粒子を空気中でハンドリングしたため、酸化が進行したこと

Fig. 5 Mössbauer spectra of ultrafine γ -iron particles at 300, 77, and 4.2 K. The ratio of $\gamma\text{-Fe} : \alpha\text{-Fe} : \text{Fe}_3\text{O}_4 = 20 : 30 : 50$ is obtained from the integration ratio of corresponding peaks.

によると考えられる。結論として、 γ 鉄微粒子は 4.2 K でも内部磁場が無い状態であり、常磁性であることがわかった。

次に、この鉄超微粒子の室温での磁気特性を振動試料型磁力計を用いて測定した結果、飽和磁化量は $\sigma_s = 64 \text{ emu g}^{-1}$ 、保磁力は $H_c = 230 \text{ Oe}$ 、角型比は $\sigma_r / \sigma_s = 0.116$ であった。 ^{57}Fe メスbauer スペクトル (Fig. 5) から γ 鉄の磁化量は $\sigma_s = 0 \text{ emu g}^{-1}$ 、また室温での磁化量は α 鉄では $\sigma_s = 210 \text{ emu g}^{-1}$ 、超微粒子の Fe_3O_4 では

0 emu g⁻¹であるので、この鉄超微粒子の混合組成比に基づいて計算した磁化量は、 $\sigma_s = 63 \text{ emu g}^{-1}$ となり、実験値と同程度の値である。すなわち、 γ 鉄は室温でも常磁性である。

5.4 γ 鉄超微粒子の安定性と品質制御

SF₆赤外光増感反応によって合成した γ 鉄超微粒子は、見かけ上は安定である。もちろん γ 鉄超微粒子を空气中に放置すると、徐々に酸化されて酸化鉄となるが、爆発的酸化反応は起こらない。これは生成直後の γ 鉄超微粒子が、微量存在する空気によって容易に酸化されているためであろう。また、 γ 鉄超微粒子生成直後と、Ar 雰囲気下で10~15日放置後に測定したX線回折図から、 γ 鉄と α 鉄の組成比はあまり変化しなかった。

ところで、混合ガスの組成・圧力・レーザー光強度などのレーザー光照射条件に依存して、 γ 鉄超微粒子の粒径や γ 鉄の組成比などが変化する。この結果はレーザー光照射によって γ 鉄超微粒子の品質制御の可能性を示唆しているが、その詳細は現在検討中である。

5.5 γ 鉄超微粒子の生成機構

SF₆赤外光増感反応では、Fe(CO)₅の分解による鉄原子の生成に引き続き、鉄原子の均一核形成・結晶成長によって、約15000個の鉄原子からなる平均粒径76 Åの γ 鉄超微粒子が生成する。粒径分布が均一であることから、均一核形成・結晶成長が選択的に進行していると考えられる。ただし原料ガスを照射容器に封入し、レーザーパルス数を増加して鉄超微粒子の生成量を増加すると、76 Å程度の超微粒子が一見接合したような粒径300~1500 Åの球状微粒子も少量生成する。

よく知られているように、Fe(CO)₅の通常の熱分解では反応温度に依存することなく、室温では α 鉄が単離される。すなわち、高温安定相の γ 鉄が生成しても、室温まで冷却されるのに伴って α 鉄に転移する。ところで、SF₆-Fe(CO)₅混合ガスの吸収エネルギーの測定から、照射体

積中の反応温度は600~1000℃と計算され⁴⁴⁾、Fe(CO)₅の分解は熱的に進行するにもかかわらず、 γ 鉄超微粒子が生成した。

SF₆赤外光増感反応では通常の熱分解とは異なり、①照射容器内壁表面の不均一反応の影響が少なく、局所的加熱であり、②希薄ガス中のため熱励起分子の分布は局在化し、③レーザー光照射体積中の混合ガスの温度はパルス光照射後数 μs の時間帯においては600~1000℃になっているが、その後急冷される。このような高温状態で、Fe(CO)₅の分解によって生成した鉄原子約15000個が均一核形成・結晶成長を行い、この温度で安定な平均粒径76 Åの γ 鉄超微粒子が生成する。この γ 鉄超微粒子は平均粒径が76 Åと小さく、100 ns~数100 μs の時間内に照射体積中で急激に冷却されるため、室温でも安定に合成・単離されたと考えられる。あるいは少量の炭素の混入や、表面層の酸化鉄生成によって γ 鉄が室温でも安定化している可能性もある。

ところで少量生成した α 鉄は、照射容器のレーザー光出口側で入口側に比較して温度の低い領域で生成したが、あるいは初期的に生成した γ 鉄が室温まで冷却される途中で相転移して生成したものと考えられる。また、これらの鉄超微粒子は空气中で容易に酸化されて、鉄超微粒子の表面の少なくとも一部は酸化鉄(おもにFe₃O₄、一部はFe₂O₃)に変化していると考えられる。

5.6 従来の γ 鉄合成法との比較

通常、鉄は強磁性体である。これは鉄原子の自由電子の磁気モーメントが平行に整列し、自発磁化を形成するためである。すなわち普通使用される鉄は強磁性を示し、体心立方構造(bcc)の α 鉄である。一方、911~1392℃の高温では面心立方構造(fcc)の γ 鉄が安定なので、 α 鉄は γ 鉄に相転移する。しかしながら、 γ 鉄は高温でのみ安定に存在し、室温まで冷却すると再び α 鉄に転移する。そのため、高温安定相の γ 鉄を室温で単離することは困難で、実際室温ではほとんどが α 鉄である。

従来の γ 鉄の合成法としては、蒸発法による

単離 (粒径 $100 \sim 200 \text{ \AA}$)⁴⁶⁾, 銅マトリックス中での単離 ($100 \sim 1160 \text{ \AA}$)⁴⁷⁾, 鉄微粒子の高温炉中での生成に引き続く液体窒素温度での単離 ($500 \text{ \AA}$)⁴⁸⁾ の三方法が報告されている。しかしながら, いずれの場合も γ 鉄の割合は 10% 以下でありほとんどが α 鉄である。

このように γ 鉄は $911 \sim 1392^\circ\text{C}$ の高温でのみ安定に存在するため, これまでは γ 鉄を室温で高収率で合成・単離することは困難であった。ところが, SF_6 赤外光増感反応によれば, 平均粒径 $76 \text{ \AA}$ の球状超微粒子の γ 鉄を高選択的に高収率で合成できることがわかった。

5.7 γ 鉄微粒子の応用の可能性

γ 鉄超微粒子は, 材料分野や化学分野への応用, 特にその構造および磁気特性が α 鉄と異なり粒径 $76 \text{ \AA}$ の超微粒子なので, 新しい磁性材料, メモリー, 素子, センサー, 触媒などへの応用が考えられる。また, α 鉄との併用による磁氣的遮蔽材料, 高強度磁性材料などの複合材料への応用も期待される。

5.8 SF_6 赤外光増感反応の応用の可能性

新素材の合成法として $\text{TEA} \cdot \text{CO}_2$ レーザーを使用する SF_6 赤外光増感反応法は, レーザーによる超微粒子の合成法の全般的な特長や可能性に加えてさらに下記の特徴をもつ。

- ① **対象物質**; CO_2 レーザー光の波長領域に吸収がない物質でも, ガスならばどんな物質でも原料として使用することができる。
- ② **反応活性化学種**; 高エネルギー状態の分子 (特に高振動励起状態の原料分子), 反応中間体・ラジカルなどの反応活性な化学種ができる。したがって, これらによる反応生成物からの超微粒子を合成することができる。

ここで述べたように, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を原料ガスとして使用した場合, 粒径分布の均一な球状 γ 鉄超微粒子を合成できた。この例のように SF_6 赤外光増感反応によって, 従来法では合成困難であり, 新しい物性を示す金属・化合物・高分子・複合粒子などの超微粒子を合成できる可能性

を秘めているので, 新素材の創成法として今後の研究の進展が注目される。

6. おわりに

レーザーの開発に伴ってレーザー装置・レーザー光の価格が低減しては来たが, 単純に化学反応のエネルギー源として使用するには高価格である。したがって, レーザーによる超微粒子合成法の工業的応用を検討するとき, その経済性を考えなければならない。たとえば, 材料の粉碎法でも合成可能な程度の粒径 ($\geq 0.5 \mu\text{m}$) の超微粒子の合成や, 単に熱源としてレーザーを利用するのは, コスト的に明らかに不利である。やはり超微粒子のレーザー合成法は高付加価値の超微粒子, 特に①従来法では合成困難な粒径数 $100 \text{ \AA}$ 以下の超粒子, ②従来法では合成困難な高品質の超微粒子, ③従来法では合成不可能な超微粒子などの合成を対象とすべきである。このような超微粒子のレーザー合成法は, コスト面からもレーザーの工業的応用として検討される可能性が十分あると思われる。

参 考 文 献

- 1) 固体物理別冊特集号: 超微粒子 (アグネ技術センター, 1984); 日本化学会編 化学総説No.48 超微粒子—科学と応用 (学会出版センター, 1985)
- 2) P. Jena, B.K. Rao and S.N. Khanna (ed.): *Physics and Chemistry of Small Clusters* (Plenum, New York 1986); M.M. Kappes: *Chem. Rev.*, **88** (1988) 369.
- 3) E.L. Muetterties, T.N. Rhodin, E. Band, C.F. Brucker and W.R. Pretzer, *Chem. Rev.*, **79** (1979) 91; A. Simon: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20** (1981) 1.
- 4) 窯業協会: 特集 新技術によるセラミックスの合成と評価, 窯業協会誌 **95** (1987) 1~285; 今中利信, 岡本康昭: 表面 **25** (1987) 364; 伊藤征司郎: 表面 **25** (1987) 562; 北島信正, 諸岡良彦: 表面 **25** (1987) 442; 阿部惇: 固体物理 **22** (1987) 127; 山本恵一: 固体物理 **22** (1987) 817; 荒井弘通, 石原達巳: 触媒 **29** (1987) 5, 賀集誠一郎: 表面 **26** (1988) 27; 宇田川康夫: 表面 **26** (1988) 69; 土肥義治, 三宅弘人: 表面 **26** (1988) 544; 澤田嗣郎, 北森武彦: 表面 **26** (1988) 738; 山崎 升: 表面 **26** (1988) 767; 高須芳雄, 松田好晴: 表面 **26** (1988) 868; 脇野喜久男: 粉体工学会誌 **25** (1988) 195.
- 5) 化学工業協会: 特集 機能性素材の R & D, 化

- 学工業 **50** (1986) 444~461; 特集 粉体技術, 化学工業 **51** (1987) 96~126.
- 6) 真嶋哲朗他: 日本化学会 第56春季年会, (1988) 769; 日本物理学会秋の分科会, **3** (1988) 11; レーザー科学研究 **10** (1988) 18; 真嶋哲朗: レーザー学会学術講演第9回年次大会, (1989) 156; 電気学会 光・量子デバイス研究会 **OQD-89-2** (1989) 11; T. Majima et al: J. Am. Chem. Soc., **111** (1989) 2417.
- 7) 上田良二, 熊次峰夫, 加藤 学, 和田伸彦, 松田守弘: 豊田研究報告 **26** (1973) 66.
- 8) M. Kato: Jpn. J. Appl. Phys., **15** (1976) 757.
- 9) T. Ichihashi, M. Kato and N. Wada: J. Phys. Soc. Jpn., **50** (1981) 3539.
- 10) 中島貞夫: 工業材料 **31** (1983) 36.
- 11) 有安富雄, 鱈 章治, 松縄 朗, 片山聖二: レーザー研究 **15** (1987) 38.
- 12) 有安富雄: 電気学会 光・デバイス研究会 **OQD-89-1** (1989) 1.
- 13) J.S. Haggerty and W.R. Cannon: in *Laser-Induced Chemical Processes* ed. J.I. Steinfeld (Plenum Press, New York 1981) p.165; W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.H. Flint, J.S. Haggerty and R.A. Marra: J. Am. Ceram. Soc. **65** (1982) 324.
- 14) W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.S. Haggerty and R.A. Marra: J. Am. Ceram. Soc. **65**, 330 (1982).
- 15) J.H. Flint and J.S. Haggerty, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **458** (1984) 108.
- 16) 陶山容子, J.S. Haggerty, H.K. Bowen: 日化 (1984) 1539; Y. Suyama, R.M. Marra, J.S. Haggerty and H.K. Bowen: Am. Ceram. Soc. Bull. **64** (1985) 1356.
- 17) M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, M. Michon, J. Paris and S. Tistchenko: 6th CIMTEC, Milan, June, 1986; Ceram. Int. **13** (1987) 13.
- 18) K. Sawano, J.S. Haggerty and H.K. Bowen: 窯業協会誌 **95** (1987) 74.
- 19) M. Cauchetier, O. Croix and M. Luce: Adv. Ceram. Materi. **3** (1988) 548.
- 20) Y. Kizai, T. Kandori and Y. Fujitani: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 800.
- 21) G.W. Rice: J. Am. Ceram. Soc. **69** (1986) C-183.
- 22) J.D. Casey and J.S. Haggerty: J. Mater. Sci. **22** (1987) 737.
- 23) A.K. Knudsen: Technical Digest of Conf. on Lasers and Electro-Optics, San Francisco, June, 1986, p.50; 1986 Conf. Ceramic Powder Science and Technology, Boston, 1986.
- 24) J.D. Casey and J.S. Haggerty: J. Mater. Sci. **22** (1987) 4307.
- 25) G.W. Rice: J. Am. Ceram. Soc. **70** (1986) C-117.
- 26) A. Gupta and J.T. Yardley: Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **458** (1984) 131.
- 27) A. Gupta, G.A. West and J.P. Donlan: ibid. **459** (1984) 94.
- 28) J.S. Haggerty, J.H. Flint, G.J. Garvery, J.M. Lihmann and J.E. Ritter; 2nd Int. Symp. on Ceramic Material and Components for Engineers, Lübeck-Travemünde, FRG, 1986.
- 29) W.C. Danen, J.C. Jaug: in *Laser-Induced Chemical Processes* ed. J.I. Steinfeld (Plenum Press, New York 1981) p.45.
- 30) T. Majima, H. Tashiro, K. Midorikawa and M. Takami: Chem. Phys. Lett. **121** (1985) 65.
- 31) T. Majima, T. Miyahara and K. Haneda: Private communication.
- 32) R.J. Jensen, O.P. Judd and J.A. Sullivan: Los Alamos Science **3** (1982) 26.
- 33) 大山俊之: 粉体と工業 **20** (1988) 27; 化学装置 (1988) 46.
- 34) A.M. Ronn: Chem. Phys. Lett. **42** (1976) 202.
- 35) C.W. Draper: Met. Trans. A **11A** (1980) 349.
- 36) Y. Langsam and A.M. Ronn: Chem. Phys. **54** (1981) 277.
- 37) 武脇隆彦, 加藤修司, 武内一夫, 巻出義紘, 富永健: レーザー科学研究 **8** (1986) 71.
- 38) 真嶋哲朗, 宮原鉄州, 高見道生: 日本物理学会第44年会 29aPS64 (1989年3月); 日本化学会第58春季年会 11H46 (1989年4月).
- 39) S.T. Lin and A.M. Ronn: Chem. Phys. Lett. **56** (1978) 414.
- 40) 大山俊之, 小林雅義, 石井忠浩, 武内一夫: レーザー研究 **16** (1988) 66.
- 41) D.J. Frurip, P.R. Staszak and M. Blander: J. Non-Crystalline Solid **68** (1984) 1.
- 42) T. Majima: Private communication.
- 43) 真嶋哲朗他: レーザー科学研究 **9** (1987) 5.
- 44) 真嶋哲朗他: レーザー科学研究 **7** (1985) 141; **8** (1986) 24; **9** (1987) 1, 9; **10** (1988) 14.
- 45) I.M. Waller, H.F. Davis and J.W. Hepburn: J. Phys. Chem. **91** (1987) 506; I.M. Waller and J.W. Hepburn: J. Chem. Phys. **88** (1988) 6658.
- 46) Y. Fukano: Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **13** (1974) 1001.
- 47) K.E. Easterling and P.R. Swann: Acta Met. **19** (1971) 117; M. Kato and T. Mori: ibid. **24** (1976) 853.
- 48) M. Kusunoki and T. Ichihashi: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L219.