レーザーアブレーションによるナノ微粒子生成中の粒子の動的挙動

岡田 龍雄, 村本 准一, 中田 芳樹, 前田 三男

九州大学大学院 システム情報科学研究科 (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

Particle Dynamics during Nanoparticle Synthesis by Laser Ablation

Tatsuo OKADA, Junichi MURAMOTO, Yoshiki NAKATA, and Mitsuo MAEDA

Graduate School of Information Science and Electrical Engineering,
Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

(Received December 27, 1999)

The particle dynamics during the synthesis process of nanoparticles by laser ablation in the background gas is described, based on the recent results of laser spectroscopic imaging studies. The nanoparticle synthesis processes in the silicon and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ablation plume have been visualized using laser-induced fluorescence (LIF), Rayleigh scattering and a newly developed decomposition-assisted LIF. Influences of the synthesis conditions on the particle dynamics are presented.

Key Words: Laser ablation, Nanoparticle, Cluster, Imaging spectroscopy

1. はじめに

レーザーアブレーションを利用したナノ微粒子(ここでは大きさが1-10nm程度の粒子をナノ微粒子と呼ぶ。さらに小さな微粒子を特別に指す場合にはクラスタと呼ぶことにする。)の生成が多数報告されるようになってい¹⁻⁵⁾。レーザーアブレーションによるナノ微粒子作製では、圧力が0.5-50Torr程度の雰囲気ガス中に置いたターゲットを、1-10J/cm²程度のエネルギーフルエンスに集光したナノ秒パルスレーザー光でアブレーションしている場合が多い。このような条件では、アブレーションに伴って固体ターゲットから放出される粒子の種類は、中性の原子が主要な構成要素である。この原子群は雰囲気ガスと衝突し、気相中で凝縮して最終的にナノ微粒子が生成される。このような方法で、Siを始めとするさまざまな材料でナノ微粒子やナノ微粒子分散薄膜の作製が試みられている⁶⁻⁹⁾。最近ではナノワイヤーやナノチューブの作製へと適用が広がっている¹⁰⁻¹³⁾。

ナノ微粒子を応用する立場からは、希望の大きさで粒子径のそろったナノ微粒子を効率良く作製することが求められる。逆に、アブレーション法で結晶薄膜の作製を行うような場合には、膜中にナノ微粒子などが混入しないように作製したい場合もある。このような要求に答えて、所望のナノ微粒子を生成できるように作製プロセス条件を制御するためには、アブレーションによってターゲットから放出された粒子の雰囲気ガス中での挙動の解明が不可欠である。すなわち、いつ・どこで・どのようにナノ微粒子

が生成され、どのように堆積用基板に運ばれて行くかを解明することが必要であり、これはアブレーションを利用した薄膜やナノ構造物質の作製プロセスに共通した重要な研究課題である。このような観点から、アブレーションで雰囲気ガス中に放出された原子・分子からナノ微粒子生成されるまでの粒子の動的挙動を議論する。

2. 粒子の動的挙動追跡のための画像計測法

ナノ微粒子生成中の粒子の動的挙動を研究するには、ナノ微粒子そのものの挙動とともにナノ微粒子の前駆体であるアブレーションで放出された原子、分子、クラスタの雰囲気ガス中での挙動を追跡する必要がある。アブレーションルーム中では、これらの粒子の密度や組成は時間や場所とともに変化するもので、その挙動の追跡には高速画像計測法が非常に有効である。まず、ナノ微粒子生成中の粒子の動的挙動の研究に用いられている画像計測装置の構成と可視化手法をまとめておく¹⁴⁾。

2.1 装置構成

Fig.1に我々がレーザーアブレーションの計測に用いてきた画像計測装置の構成を示す¹⁵⁻¹⁸⁾。真空容器内のターゲットをガス雰囲気中でアブレーションする。アブレーション用のレーザーにはKrFエキシマレーザーを用いている。アブレーションで発生したプルームの挙動を計測するため、狭帯域オプティカルパラメトリック発振器からの出力光をシート状に整形してプローブ光とし、プルームを

Fig.1 Experimental setup for imaging diagnostics.

輪切りにするように照射する。ブルームからの蛍光あるいは散乱光をバンドパスフィルタを通してイメージインテンシファイア付きCCDカメラ (ICCD) で撮影する。ブルームの時間変化は、通常ショット毎にアブレーション用レーザーとプローブレーザーのタイミングをずらせて測定する。

2.2 さまざまな可視化の手法

2.2.1 レーザー誘起蛍光およびホトルミネッセンス法

レーザー誘起蛍光 (LIF) 画像分光法は、プローブレーザーの波長を各粒子の共鳴線に同調して特定の原子・分子のみを励起し、その後の蛍光の空間分布をICCDカメラで観測する。LIF法は原子や分子の動的挙動の計測法として最も優れている。

ナノ微粒子の種類によっては、紫外光で励起した時ナノ微粒子自体が蛍光 (PL: ホトルミネッセンス) を発する場合がある。Geoheganらは、ブルーム中に生成されたSiナノ微粒子をXeClレーザーで励起して、Siナノ微粒子のPLをICCDカメラで可視化計測している^{19,20)}。ナノ微粒子の吸収スペクトルは当然ナノ微粒子の構造を反映すると考えられるので、ナノ微粒子の構造についての知見が得られる可能性も有る。

ただし、ナノ微粒子をレーザー光で照射した時、吸収されたエネルギーで格子振動が誘起されて、ナノ微粒子から原子あるいは分子の解離放出が起こる可能性がある。実際に、ナノ微粒子から解離した分子の発光が観測されている例もある²¹⁾。従って、PL発光の解釈には注意を要する。

2.2.2 レーリー散乱法

レーリー散乱法はナノ微粒子を可視化する簡便な手段である。レーリー散乱断面積は波長の4乗に逆比例するので短波長のプローブ光の方が感度がよい。例えば、Siナノ微粒子の場合、Si原子の共鳴波長は251nm付近の紫外光であるので、LIFによるSi原子の測定中に条件によっては原子とナノ微粒子が同時に観測される。この場合は、プローブレーザーの波長を原子の共鳴線からはずすことで、ナノ微粒子のみを選択的に観測できる²²⁾。粒子直径を d 、プローブ

光波長を λ とすると、ナノ微粒子に対してはレーリー散乱断面積は、ほぼ (d) の6乗に比例するので、粒子径が小さくなると信号が急激に小さくなる²³⁾。これまで、検出下限の粒子径を厳密に評価した報告はないが、堆積したナノ微粒子の粒子径を参考にとすると、アブレーションルーム中では数nm程度が検出下限と推定される。

2.2.3 再解離LIF (ReD-LIF) 法

一方、我々はレーリー散乱では検出できないような小さなクラスタを可視化するため、再解離LIF (ReD-LIF: ReDecompositionLIF) を開発している²⁴⁾。ReD-LIF法は、Fig.2に示すように生成されたクラスタをレーザー光で再解離し、解離で発生した原子を二次元LIFで可視化することで、間接的にナノ微粒子の可視化を行なうものである。その結果は次節で示すが、ReD-LIFによって原子雲からナノ微粒子が生成されるまでの全過程を、材料の種類に因らず可視化することが可能になっている。また、解離レーザーの波長を掃引したり、解離レーザーエネルギーを調整するとナノ微粒子のバンド構造や粒子径についての情報が得られる可能性もある。

3. ナノ微粒子生成過程

3.1 Si原子雲からのナノ微粒子の生成

Siターゲットを希ガス雰囲気中でアブレーションしたときのナノ微粒子生成の様子を、レーザー誘起蛍光法とレーリー散乱法で可視化した例をFig.3に示す²²⁾。図では見やすくするため白黒反転してあり、黒いところが蛍光・散乱強度が強く粒子密度の高いところである。アブレーションフルエンスは $4\text{J}/\text{cm}^2$ 、雰囲気ガスはHe 10 Torrである。この測定では、異なるアブレーション間での粒子挙動の干渉を避けるため、1ショット毎にガスを入れ替えている。図中の時間はアブレーション後の時間経過を示しており、アブレーション後 $2\mu\text{s}$ から1s秒までの時間経過が示してある。図中の挿入図のように、ターゲットは図の上端にあり、右下側よりアブレーションレーザー光が集光されている。右側のスケールはターゲットからの距離を示している。

アブレーション後約1msまで見える画像は、Si原子によるLIF画像であり、それ以降に見える円弧状の画像はナノ微粒子によるレーリー散乱画像である。アブレーション後約 $100\mu\text{s}$ までのSi画像で図の右側で信号強度が強いのは、Si原子密度が高いため図で右側から入射されているプローブ

Fig.2 Schematic arrangement for ReD-LIF.

Fig.3 Time evolution of Si cloud and nanoparticles visualized by LIF and Rayleigh scattering. Inset is the optical arrangement.

光が吸収されているためである。

Si原子がHeガス中を膨張して行くようすが分る。しかし、プラスト波を駆動しながら膨張しているのは、アブレーション後2μs程度までである。それ以後は、Si粒子群の先端は衝撃波面からは非常に遅れており、ほぼ拡散的に膨張している。

アブレーション後100-200μsになると、Si粒子群の中央先端よりでSi原子密度が急激に低下しはじめ、Si原子の密度分布にホールが形成されるようになる。この低密度ホールは時間の経過とともに成長して行き、1ms程度立つとSi原子はほぼ消失する。やがて1.2ms程度から消失したSi原子雲のあった先端付近に特徴的な円弧状の分布形状を持つSiナノ微粒子群が突然出現する。ほぼ形状を保ったまま基板方向に進んで行き、基板に到達すると基板に沿って滑るように拡がって行く。

3.2 クラスタリング過程

Si原子群の中心での密度低下が起こる原因は、密度の高い中心部で

のクラスタリング反応が起こるためと考えられる。ここで、 Si_m , Si_n は m または n 個の原子よりなるクフスタを示す。Mは衝突の第3体で、ここではHe原子である。実際に式(1)(2)のようなクラスタリング反応が起こっていることを確認するため、Si原子密度が低下したホールの領域に存在すると考えられるクラスタ生成分子をLIFで探索し、 Si_2 分子の存在を確認している²⁵⁾。Fig.4にLIFで観測した Si_2 分子密度の時間変化の圧力依存特性を示す。測定はターゲット表面から15mmの位置で行なった。雰囲気圧力1Torrでは Si_2 は検出できなかったが、2Torrではアブレーション後600μs頃から Si_2 の密度が徐々に増加し1.2msから減少し始める。圧力が高くなるとともに Si_2 の出現する時間が早くなり、成長速度、減少速度が速くなるのが分る。基本的には式(1)(2)のように3体衝突過程がクラスタリングの主過程であるということと一致する。

Geohegan等によるブルーム発光とPLのイメージングで

Fig.4 Temporal change of Si_2 density.

も、He 10TorrのSiのアブレーションではアブレーション後200 μs 頃よりPLの発光が見られている¹⁵⁾。この結果は、 Si_2 の出現時間、Si原子雲での低密度ホール出現時刻とも一致している。

一方、Fig.5は、2.3節で述べたReD-LIFで観測したクラスタリング過程である。図の見方はFig.3と同様であるが、Fig.5では左端を黒くハッチングした領域にXeClレーザーを入射してナノ微粒子を分解し、発生したSi原子をFig.3と同様に可視化している。雰囲気ガスの条件はFig.3と同じである。Fig.3でSi原子密度が低下したブルーム中心に、ReD-LIFでは解離によって発生したSi原子が見える。以後時間の経過とともに信号が強くなり、ナノ微粒子の成長の様子が分る。アブレーション後10msでのレーリー散乱画像(Fig.3)とReD-LIF画像(Fig.5)を比べると、レーリー散乱画像はナノ微粒子の中心部の一部しか可視化できていないことが分る。おそらく、レーリー散乱では、凝集によって大きくなった一部のナノ微粒子を選択的に見ている可能性がある。

このように、例えばHe 10Torrの雰囲気では、Siのクラスタリングがアブレーション後100-200 μs から盛んに起こり始めることが分かった。しかし、ナノ微粒子に至るまでの成長が式(2)のような純粋に連鎖的な反応だけに因るものかは、今後検討する必要がある。例えば、我々はアブレーションで生成された微粒子が帯電していることを見い出

Fig.5 Clustering process observed by ReD-LIF.

している²⁶⁾。これはアブレーションで生成された荷電粒子がクラスタリングの過程で取り込まれたものと考えられる。その際、静電的な力がクラスタリングを促進している可能性もある。

3.3 他の材料ではどうなるか

前節ではSiターゲットをアブレーションした際のナノ微粒子の生成過程について述べた。それでは、Si以外の材料ではどうなるであろうか。他の材料の例として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) ターゲットを5Torrの酸素雰囲気中でアブレーションした時の銅原子(Cu)とナノ微粒子の挙動をFig.6に示す¹⁴⁾。図の見方はFig.3の場合と同様である。YBCOの場合、ターゲットから放出される物質の量がSiの場合より多いので、粒子挙動をより明瞭に見ることができる。また、薄膜作製を行なうような数100mTorrの雰囲気圧力でも微粒子の生成が確認されている^{27,28)}。

図で空間的に広がった分布をしているのがCu原子であり、1.5ms以降にははっきりと見えている細い錨状の分布がナノ微粒子(組成については不明)である。Siの場合には、ゆっくりと膨張している原子雲の中心で単に凝縮が進んでいるだけのように見えたが、YBCOの場合Cu原子の動きに注目するとブルーム内のガス流の存在が分る。ブルーム内のCu原子は、ブルームの進展に伴って希薄になったターゲット側から侵入してきた雰囲気ガスに乗って、ブルームのふちに沿ってブルーム内を循環する。アブレーション後1ms以上経過していてもブルームと雰囲気ガスの間には明瞭な境界があることが分る。ナノ微粒子は雰囲気から侵入して来たガス流に沿って生成されている。ブルームあるいはナノ微粒子は、雰囲気から侵入してきたガ

Fig.6 Clustering process in YBCO plume. O_2 5 Torr.

ス流に押し出されるように、ターゲットから基板側に広がって行く。プラズマ内のガス流がナノ微粒子の生成に大きな役割を果たしていると考えられる。

3.4 雰囲気ガスの種類の影響

雰囲気ガスの違いによるSiナノ微粒子分布変化をFig.7に示す²⁹⁾。He, O₂, N₂雰囲気では、Fig.3のような特徴的な円弧状の分布をしているが、Ar, Ne雰囲気では棒状の分布になっている。HeとArガスでの分布形状の違いはGeoheganらによっても報告されている¹⁹⁾。彼等は、He, Arに因る違いは、Si原子との質量比の違いに因るとしている。しかし、Siより質量の小さいNeはArと似たような形状を示し、より重いO₂がHeと同様の形状を示していることから、単に質量比の違いではないと思われる。おそらく、雰囲気ガスによる影響もガスの粘性など流体的な性質が関係していると考えている。

粒子の挙動は、基板の位置、アブレーションの繰返し周波数、基板の加熱など他の作製条件によっても変化することが観測されているが、ここでは省略する。

4. まとめ

最近の画像計測の結果をもとに、ガス中でのレーザーアブレーションによるナノ微粒子生成過程の粒子の挙動について述べた。粒子の動きを可視化することで、ナノ微粒子が生成される様子をまさに見てきたように理解できるようになりつつある。今後、粒子径や組成、微粒子の構造のその場計測と組み合わせることで、生成メカニズムについても詳細な理解が得られるものと期待される。

Fig.7 Nanoparticles formed in a variety of background gas. 10 ms after ablation. He 10 Torr.

参考文献

- 1) E. Werwa, A. A. Seraphin, L. A. Chiu, C. Zhou, and K. D. Hohenbrander: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 1821.
- 2) Y. Yamada, T. Orii, I. Umez, S. Takeyama, and T. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 1361.
- 3) T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, and K. Mutoh: Appl. Phys. Lett. **68** (1996).
- 4) T. Makimura, Y. Kunii, N. Ono, and K. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L1703.
- 5) P. Melinon, P. Keghelian, B. Prevel, V. Dupuis, A. Perez, B. Champagnon, Y. Guyot, M. Pellarin, J. Lerme, M. Bryer, J. L. Rousset, and P. Delichere: J. Chem. Phys. **108** (1998) 4607.
- 6) T. Sasaki, S. Terauchi, N. Koshizaki, and H. Umehara: Appl. Surf. Sci. **127-129** (1998) 398.
- 7) D. H. Lowndes, C. M. Roulean, T. Thundat, G. Duscher, E. A. Kenik, and S. J. Pennycook: Appl. Surf. Sci. **127-129** (1998) 355.
- 8) M. F. Becker, J. T. Brock, C. Hong, D. E. Henneke, J. W. Keto, L. Jaemyoung, W. T. Nichols, and H. D. Glicksman: Nanostruct. Mater. **10** (1998) 853.
- 9) Z. Paszti, Z. E. Horvath, G. Peto, A. Karacs, and I. Guczi: Appl. Surf. Sci. **109-110** (1997) 67.
- 10) Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1835.
- 11) A. M. Morales and C. M. Lieber: Science **279** (1998) 208.
- 12) Y. Zhang, K. Suenaga, and S. Iijima: Science **281** (1998) 973.
- 13) M. Yudasaka, T. Ichihashi, T. Komatsu, and S. Iijima: Chem. Phys. Lett. **299** (1999) 91.
- 14) T. Okada: Materials Sci. Forum **301** (1999) 95.
- 15) Y. Nakata, W. K. A. Kumuduni, T. Okada, and M. Maeda: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 3206.
- 16) Y. Nakata, H. Kaibara, T. Okada, and M. Maeda: J. Appl. Phys. **80** (1996) 2458.
- 17) 岡田 龍雄, 中田 芳樹, 前田 三男: 応用物理 **66** (1997) 472.
- 18) Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Opt. Lett. **24** (1999) 176.
- 19) D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, G. Duscher, and S. J. Pennycook: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2987.
- 20) D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, G. Duscher, and S. J. Pennycook: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 436.
- 21) T. Orii, S. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari, and T. Arai: J. Phys. Condens. Matter **9** (1997) 4483.
- 22) J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L563.
- 23) H. C. van de Hulst: *Light Scattering by Small Particles* (Dover Publications, New York, 1981).
- 24) J. Muramoto, T. Inmaru, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Proc. Sympo. Plasma Processing (Nagasaki, 2000).
- 25) J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Appl. Surf. Sci. **127-129** (1998) 373.
- 26) J. Muramoto, I. Sakamoto, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 751.
- 27) T. Okada, Y. Nakata, M. Maeda, and W. K. A. Kumuduni: J. Appl. Phys. **82** (1997) 3543.
- 28) D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, and D. J. Rader: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 3788.
- 29) J. Muramoto, T. Inmaru, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Appl. Phys. B, (2000) in press.

レーザーワード

ナノ微粒子の合成 (nanoparticle synthesis)

粒子の直径が10nm程度あるいはそれ以下であるナノ微粒子の代表的な合成方法は、ガス中蒸発法である。これは、ガス中で材料を気化し、材料を構成していた原子や分子の蒸気が冷却によって凝縮するのを利用してナノ微粒子を合成する方法である。蒸発用熱源にレーザーを用いるレーザー法は、不純物の混入が少ない、雰囲気ガスの種類や圧力など作製条件の制御が容易である、高融点材料への

適用が可能である、などの優れた特徴がある。レーザー法はさらに、レーザーを単に加熱源として用いる場合と、高ピークパワーのレーザーを用いてアブレーション現象を利用する場合に大別できる。後者の方法でフラーレンが初めて合成されたことはよく知られている。実用的観点からは、直径のそろった所望の大きさのナノ微粒子をいかに効率よく合成するかが重要な課題である。(岡田 龍雄)