

ReD-LIF法によるプラーム中のナノ微粒子生成ダイナミックスの計測

岡田龍雄, 村本准一, 印丸貴大, 中田芳樹, 前田三男

Plume Dynamics during Nanoparticle Synthesis Studied by Re-Decomposition Laser-Induced Fluorescence

T. Okada, J. Muramoto, T. Inmaru, Y. Nakata and M. Maeda

A new visualization technique named ReD-LIF has been developed for clusters, which are difficult to be visualized by conventional laser-induced fluorescence (LIF) and Rayleigh scattering techniques. In this detection scheme, clusters are decomposed by a laser beam and the atoms generated by the decomposition were visualized by two-dimensional LIF. Plume dynamics during Si nanoparticle synthesis by the laser ablation in a background gas was investigated.

Key Words : Laser ablation, Nano particle, Plume dynamics, Spectroscopic imaging

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の生成が多数報告されている。ナノ微粒の物性は、粒子の大きさに大きく依存する。このため、ナノ微粒子の基礎物性の研究や、ナノ微粒子を応用する場合、希望の大きさに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。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必要がある。

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、クラスターの雰囲気ガス中での挙動を追跡する必要がある。アブレーションプラーム中では、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。これまでに、我々は原子や分子の挙動はレーザー誘起蛍光法(LIF)を用いて、ナノ微粒子の挙動はレーリ-散乱法を用いて可視化計測を行ってきた¹⁾。今回、これまで可視化計測が困難であった、LIFで観測できる分子よりは大きく、レーリ-散乱で可視化できる微粒子よりは小さい微粒子(以下これをクラスターと呼ぶ)を可視化計測するために、再解離レーザー誘起蛍光法(ReD-LIF)を開発した²⁾。

一方、ナノ微粒子の生成ダイナミックスについては、いまだ議論がある³⁾。例えば、ナノ微粒子の生成開始の時期について、我々のLIFによる測定やGeohegan等のガス中のSiナノ微粒子のホトルミネッセンの測定は、He 10Torrの雰囲気ガス中では、アブレーション後200 μ s前後から凝縮が開始することを示唆している⁴⁻⁸⁾。これに対して、Marine等は、理論的考察よりアブレーション後数 μ sより開始すると主張している⁹⁾。その際、ナノ微粒子の生成直後には、ナノ微粒子は蛍光性の固体ではなく液体であって蛍光

を出さないとの指摘もあり、クラスターの計測適した方法がないことがダイナミックスの解明を混乱させている。

ここでは、Red-LIF法の原理とRed-LIF法に基づいて測定したSiナノ微粒子生成ダイナミックスについて述べる。

2. Red-LIF法

Red-LIF法は、可視化が困難な微小なクラスターをレーザー光で一旦分解し、その結果発生した原子を高感度のLIF法で可視化して、間接的にクラスターの可視化を行う方法である。

Red-LIF法によるレーザーアブレーションによるナノ微粒子生成過程の計測装置の構成をFig. 1に示す。ガス雰囲気中でSiターゲットをKrFレーザーでアブレーションし、ナノ微粒子を生成する。その時、アブレーション後適当な時間において、シート状に整形したXeClレーザー光で生成されたクラスターを解離する。この解離で生成したSi原子を同じくシート状に整形したOPOレーザー光で共鳴励起し、Si原子からの蛍光の空間分布をイメージインテンシファイア付CCDカメラ (ICCD)で撮像する。Siの共鳴励起は、波長250.69 nmの $3p^3P_2 - 4s^3P_2$ 遷移で行った。

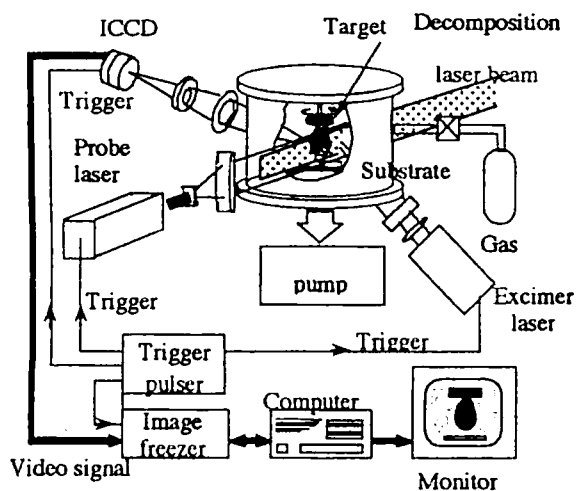


Fig.1 実験装置の構成

3. Red-LIF 法 の 特 性

Fig. 2は、ガス中に浮遊するSiクラスターをXeClレーザーで分解した時、分解で発生したSi

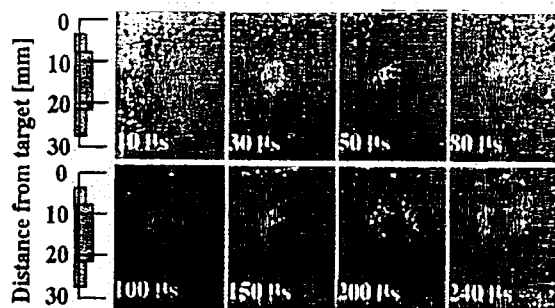


Fig.2 発生したSi原子空間分布の時間変化

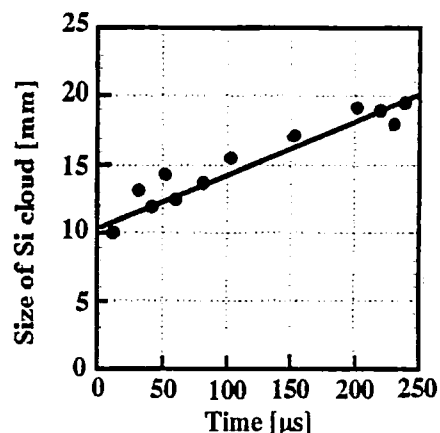


Fig.3 Si原子空間分布広がり時間の時間変化

原子の空間分布の時間変化を示している。図には解離後10 μsから240 μsの間の時間変化が示してある。解離されたSi原子は拡散によって、時間と共に空間分布が広がって行くのが分る。Fig. 3は、Fig. 2の原子分布の広がり径を時間の関数としてプロットしたものである。これから、解離後に原子の分布を測定するまでの遅れ時間が10 μs以内であれば、測定された原子の分

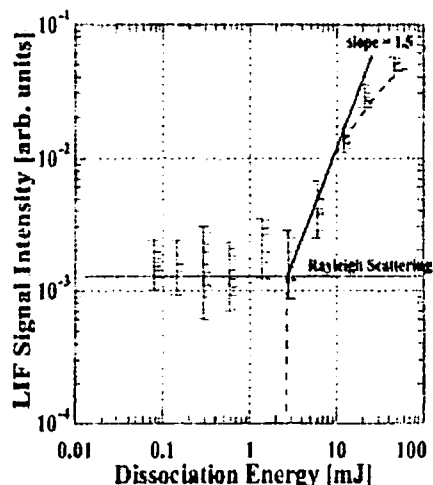


Fig.4 Si原子密度の分解レーザーエネルギー依存性

布はクラスターの空間分布をほぼ反映していると考えられる。以後の測定は、遅れ時間を $10\mu\text{s}$ に設定して行った。

Fig. 4は、分解で生成したSi原子のLIF信号強度を分解用レーザーの照射フルエンスの関数としてプロットしたものである。分解用レーザーの照射エネルギーが 2 mJ より小さい時の信号は、LIF用レーザーによるナノ微粒子からのレーリー散乱信号である。照射エネルギーが 2 mJ を超えると、分解で生成したSi原子からのLIF信号が観測できるようになった。解離用レーザーのビーム寸法から、照射エネルギー 2 mJ はフルエンスで約 30 mJ/cm^2 程度である。レーリー散乱計測では計測用レーザーのフルエンスは 100 mJ/cm^2 程度かあるいはそれ以上であるので、

レーリー散乱計測時には、微粒子の分解も同時に起こっていると考えられる。また、信号強度はレーザーエネルギーの約1.5乗に比例して増加した。この原因としては、多解過程に他光子過程が含まれている可能性もある。しかし、我々は単に微粒子がレーザー光を吸収して微粒子の温度が上昇したことによる熱分解が主な過程と推測している。

4. Siナノ微粒子生成過程の計測

4.1 クラスタリング反応

Fig. 5(a)に、通常のLIFで計測した時のSi原子の挙動を、Fig. 5(b)に同一の過程をReD-LIF

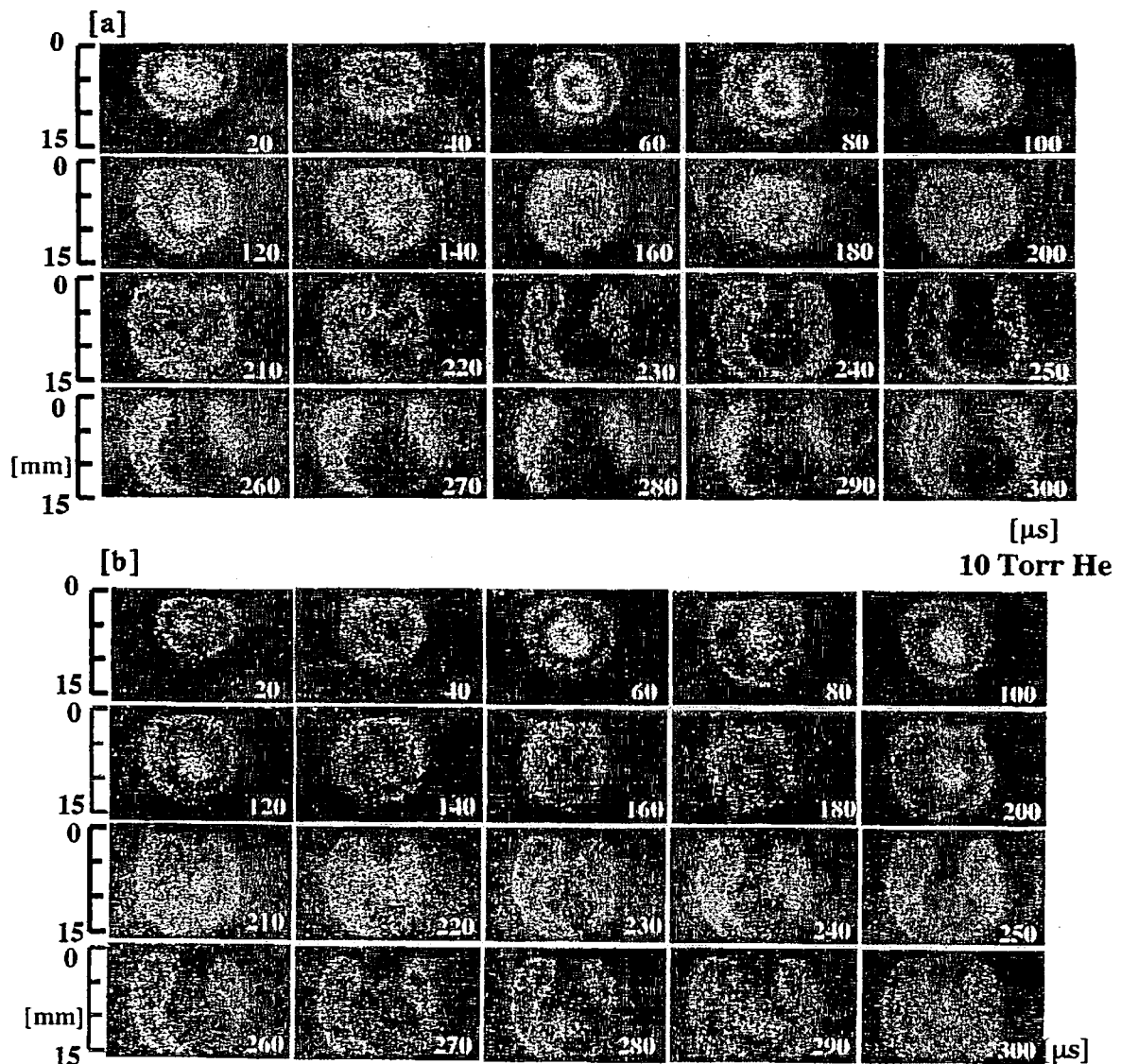
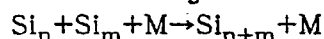
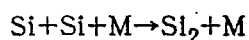


Fig.5 Siアブレーションプラームの時間変化。(a) LIFによる可視化。(b) ReD-LIFによる可視化。雰囲気ガスはHe 10 Torr。

で計測した例を示す。いずれもアブレーション後20 μ sから300 μ sの時間変化が示してある。雰囲気ガスはHe 10 Torrである。LIFでは、既に報告しているようにアブレーション後210 μ s頃よりプルームの中心部とターゲット近くでSi原子密度の低下が始まる。この密度の低下した領域が中心部より周辺部に拡がりながらSi原子は減少して行く。さらに時間が経過すると、密度の低下したプルーム先端部に特徴的な分布を持つナノ微粒子の出現がレーリ-散乱により見られるようになる。

一方、ReD-LIFでもアブレーション後240 μ sまでは通常のLIFと同様の画像が得られる。しかし、アブレーション後250 μ sより、LIFではSi原子が消失していたプルームの中心部で分解により発生したSi原子の分布が見られるようになる。分解で発生したSi原子の像は時間の経過と共にはっきりと認められるようになり、LIFでSi原子が消失している空間を満たすようになる。以上より、クラスターの生成がプルームの中心部で数10 μ sの時間スケールで進んでいることが、はっきりと確認された。また、このことより、Si原子密度の減少は



のクラスタリング反応が主な過程と考えられる。

LIFでSi原子密度が減少しはじめるアブレーション後210 μ sから、ReD-LIFで分解されたSi

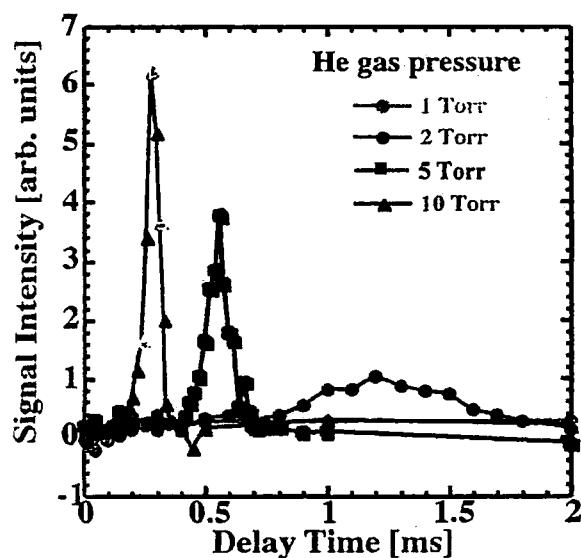


Fig.6 Si₂分子密度の時間変化

原子が見え始める250 μ sまで約40 μ sの時間遅れがある。この時間遅れの原因は、次のように説明できる。クラスタリングが開始した段階ではSi₂が主な生成物であるが、Si₂分子の吸収スペクトルの広がり狭く、分解用のレーザーであるXeClレーザー波長と一致していないので吸収およびSi₂の分解は起こらない。Si₂分子からより大きなSi_n分子へと成長するに連れ、分子のスペクトルは拡がってバンド状になりXeClレーザーの波長でも吸収が起こるようになり、Si_nクラスターがXeClレーザーで分解されるようになる。従って、上述の約40 μ sの時間遅れは、Si₂分子がより大きなクラスターに成長する成長時間とも考えられる。

我々は、以前LIFによりSi₂分子の時間変化を測定している。その結果をFig. 6に示す。Fig. 6には雰囲気ガス圧が異なる場合が示してある。Fig.5と同じ10 Torrの時間変化を見ると、Si₂はアブレーション後200 μ s頃より増加し、260 μ sで最大になった後30-40 μ sで消失しており、ReD-LIFの時間変化と良く対応している。このことから、ReD-LIFではSi₃あるいはSi₄程度以上のクラスターから可視化されていると考えられる。

一方、以上のことからプルームの構造についての情報が得られる。Fig.7はアブレーション後280 μ sでのプルームのReD-LIF像である。中心部の明るいReD-LIF像は、クラスターの解離によるものであり、この部分にクラスターリングの進んだ大きなクラスターが分布している。その周囲には比較的サイズの小さなクラスターが分布し、さらにその外側をSi原子が取り囲んだ構造になっていることが分る。



Fig.7 クラスタリング中のSiプルームの構造

4.2 雰囲気ガスの影響

雰囲気ガスをAr 10 Torrとした時のLIF像とReD-LIF像を Fig. 8に示す。Heの場合とくら

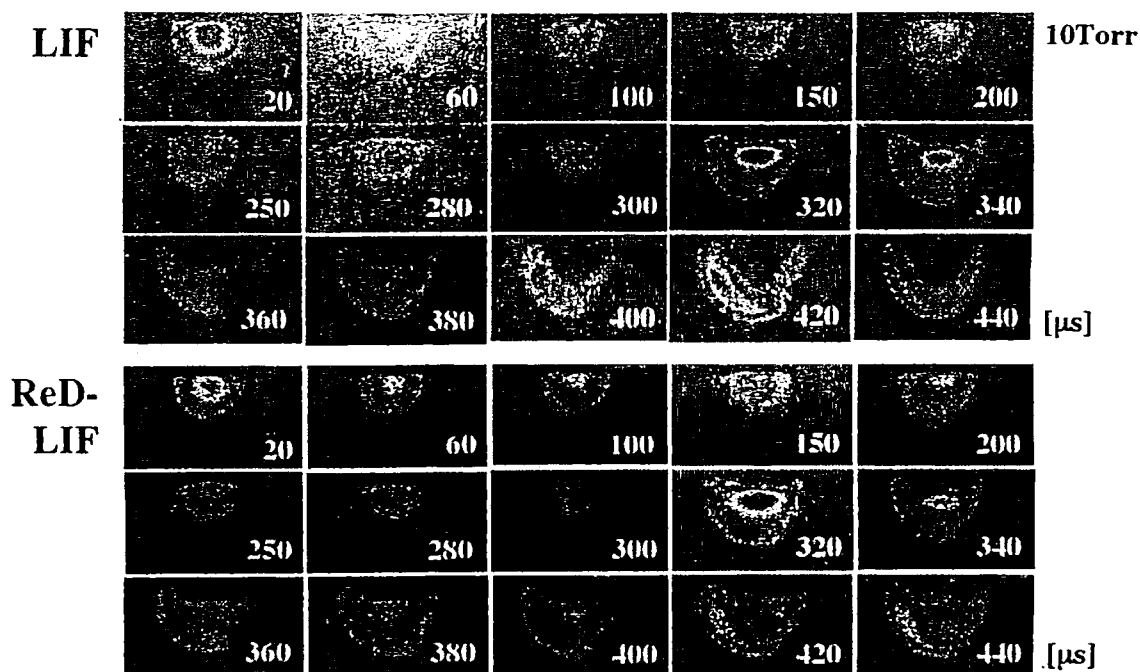


Fig.5 Siアブレーションプラームの時間変化。 雰囲気ガスはAr
10 Torr.

べると, (i)プラームの広がり小さい, (ii)密度減少がターゲット近くで進行する, (iii)クラスタリング開始時間がアブレーション300 μs と遅いなどの違いが見られる。結果的に, レーリー散乱で観測される微粒子の空間分布もHeの場合とは違った分布になることが知られている。Siに対する質量比はArより小さいが粘性はArより大きなNeも, Arと同様な時間変化を示している。HeとArのこのような違いは, 単にArの方がSiに対する質量比が大きいだけでなく, 粘性, すなわちプラーム内へのガスの流れ込みの違いが大きく影響していると考えている。

5. おわりに

レーザーアブレーションによるナノ微粒子生成過程解明のため, 従来は可視化が不可能であったクラスターを可視化できるReD-LIF法を開発した。ReD-LIF法を用いてSiナノ微粒子の生成過程を調べた。その結果, He 10 Torrの雰囲気ガス中では, レーザーアブレーション後200 μs 程度よりクラスタリングが開始し, 数10 μs の時間スケールでより大きなクラスターへの成長が進行することが分かった。

ここで開発したReD-LIF法は, アブレーションプロセス以外にも, プラズマや燃焼で発生す

る微粒子の前駆体の可視化にもそのまま応用できる。

6. 参考文献

- 1) T. Okada : Materials Sci. Forum 301(1999)95.
- 2) J. Muramoto, T. Inmaru, Y. Nakata, T. Okada and M. maeda : Appl. Phys. Lett. 77(2000)印刷中.
- 3) 岡田, 村本, 中田, 前田 : レーザー研究 28(2000)333.
- 4) J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda : Jpn. J. Appl. Phys. 36(1997)L563.
- 5) J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda : Appl. Surf. Sci. 127-129(1998)373.
- 6) J. Muramoto, I. Sakamoto, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda : Appl. Phys. Lett. 75(1999)751.
- 7) D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, G. Duscher, and S. J. Pennycook : Appl. Phys. Lett. 72(1998)2987.
- 8) D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, G. Duscher, and S. J. Pennycook : Appl. Phys. Lett. 73(1998)436.
- 9) W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk and M. Sentis : Appl. Surf. Sci. 154-155(2000)345.