

甲南大学 博士学位論文

ダブルパルスレーザーアブレーション

におけるプラズマ混合過程が

複合ナノ構造形成に与える影響

甲南大学大学院

自然科学研究科 物理学専攻

2024年8月

片山 慶太



# 目次

第1章 緒論.....	3
1-1 はじめに.....	3
1-2 ナノ構造化による機能性の発現.....	3
1-3 ナノ粒子の生成方法.....	4
1-4 パルスレーザーアブレーション法.....	5
1-5 複合ナノ構造とダブルパルスレーザーアブレーション法.....	6
1-6 二つのプルームの衝突過程.....	8
1-7 ダブルパルスレーザーアブレーションにおける既往の研究および本研究の目的.....	9
第2章 PLAで形成されたプルームのダイナミクス.....	10
2-1 はじめに.....	10
2-1-1 シングルパルスレーザーアブレーション法におけるプルーム進展.....	10
2-1-2 ダブルパルスレーザーアブレーション(D-PLA)法.....	12
2-2 実験.....	13
2-2-1 ターゲット材料.....	13
2-2-2 雰囲気ガス.....	13
2-2-3 PLA装置.....	13
2-2-4 プルーム撮影(2 $\mu$ s まで).....	14
2-2-5 プルーム撮影(20 $\mu$ s まで).....	15
2-3 結果.....	16
2-3-1 パルスレーザーアブレーション(S-PLA)法におけるプルーム進展.....	16
2-3-2 レーザー照射後2 $\mu$ s までの発光プルームの観察.....	18
2-3-3 レーザー照射後20 $\mu$ s までの発光プルームの観察.....	26
2-3-4 雰囲気ガス種依存性.....	26
2-3-5 Si プルームと Ge プルームの混合の定量化.....	31
2-4 考察.....	34
2-4-1 He ガス中でのプルーム進展に対する衝撃波の影響.....	34
2-4-1-1 平均自由行程とクヌーセン数の見積もり.....	34
2-4-1-2 数値シミュレーションとの比較.....	36
2-4-1-3 ショックインピーダンスによる考察.....	37
2-4-2 雰囲気ガス種の影響.....	42
2-4-2-1 対向衝撃波の効果の雰囲気ガス種依存性.....	42
2-4-2-2 プルーム混合の雰囲気ガス種依存性.....	43
2-5 結論.....	45
第3章 ナノ粒子の凝集と堆積構造の形成.....	46

3-1 はじめに .....	46
3-1-1 PLA 法における薄膜・ナノ粒子の堆積 .....	46
3-1-2 D-PLA 法を用いた複合ナノ粒子の形成 .....	47
3-2 実験 .....	49
3-2-1 実験装置とレーザー照射条件 .....	49
3-2-2 堆積基板とマスク .....	49
3-2-3 電子顕微鏡観察 .....	51
3-3 結果 .....	52
3-3-1 マスクへのプルームの侵入 .....	52
3-3-2 凝集構造 .....	54
3-3-3 複合ナノ構造の分析 .....	56
3-4 考察 .....	59
3-4-1 堆積量 .....	59
3-4-2 凝集構造の形成 .....	61
3-4-3 複合ナノ構造の形成モデル .....	62
3-4-3-1 雰囲気ガス圧力 500 Pa .....	62
3-4-3-2 雰囲気ガス圧力 2000 Pa .....	63
3-4-3-3 雰囲気ガス圧力 6000 Pa .....	64
3-5 結論 .....	65
第 4 章 総論 .....	66
文献目録 .....	68
謝辞 .....	71

## 第1章 緒論

### 1-1 はじめに

固体物理学は結晶の周期性を基本として物質の構造と物性の相関を明らかにして発展してきた学問体系であり、それを基本として半導体技術が発展してきた。更に結晶表面のように無限の周期構造が途切れた状態での物性研究が行われ、半導体技術に応用されてきた。例えば半導体技術の進展とともに、MOS 反転層での表面量子化の研究が盛んになった [1,2]。さらにナノテクノロジーの進歩によってナノ構造半導体のサイズ効果、次元効果、表面効果等の物性研究とデバイス応用研究が盛んになってきた。その中でもナノ粒子は量子効果が強く現れ、量子ドットとも呼ばれる。ナノ粒子で発現する量子効果は物質にバルクでは見られない新たな機能性を付加するが、ナノ粒子の複合化すれば機能性をさらに増大することが可能である。

ナノ構造物質に関する諸研究の基幹となるのはナノ構造物質の作製である。これまでに半導体ナノ粒子は様々な手法で作製されているが、本研究では強い非平衡プロセスという特色を持つパルスレーザーアブレーション(PLA)法に着目した。2つのレーザーと2つのターゲットを用いたダブルパルスレーザーアブレーション(D-PLA)法は、非平衡過程を能動的に利用し、複合構造を制御する手法で高いポテンシャルを秘める。この手法でナノ粒子の複合化を制御できれば、新たな機能性材料と創製が可能となる。しかし、D-PLA 法によるナノ構造制御に関する研究は多くない。

本章では、導入としてナノ構造化による機能性の発現、ナノ粒子の生成方法、パルスレーザーアブレーション法について記述し、その後複合ナノ構造とダブルパルスレーザーアブレーション法、2つのプラズマの衝突過程の研究の現状について述べる。そして最後にダブルパルスレーザーアブレーションにおける既往の研究および本研究の目的を記述する。

### 1-2 ナノ構造化による機能性の発現

ナノテクノロジーの進歩によって、これまでに数々のナノ構造半導体の研究が行われている。量子閉じ込め効果の観点から見るとナノ構造は閉じ込め次元によって2次元構造であるナノ薄膜、1次元構造であるナノロッド、0次元構造であるナノ粒子に大別される。Fig. 1 に示すように電子は構造によって自由度が束縛される。ナノ薄膜では $z$ 方向、ナノロッドでは $y$ 、 $z$ 方向、ナノ粒子では $x$ 、 $y$ 、 $z$ 方向に電子が束縛され、量子化される。特に

0次元構造であるナノ粒子では状態密度が離散化した  $\delta$  関数的になり、人工原子として振る舞う。離散化されたエネルギー準位の間隔はナノ粒子の粒径を  $r$  とすると  $1/r^2$  に比例する。従ってナノ粒子の粒径を制御することでエネルギー準位を制御することが可能である。これはナノ粒子を光デバイス材料として用いる場合には発光・吸収波長を粒径で制御可能であると言う意味で重要である。また、量子ドットの量子準位は幅が狭く、量子準位の間隔は室温よりも大きい。この性質を利用すればスペクトル純度と温度安定性が高い発光素子の作成が可能であり、量子ドットレーザーとして利用されている[3]。

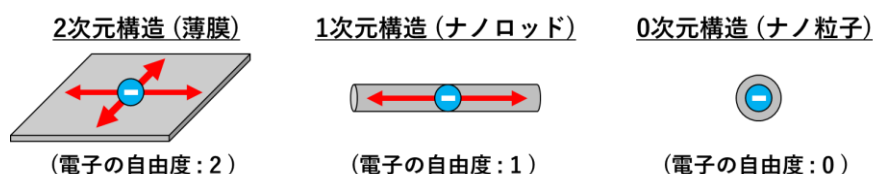


Fig. 1 ナノ構造化による電子の閉じ込め効果。

### 1-3 ナノ粒子の生成方法

ナノ粒子は様々な技術を駆使して作成されてきた。その方法は主に気相法と液相法の2つに分けられる。

気相法で作成された薄膜に対し、電子線リソグラフィーを用いて切断を行えばナノ粒子の作成が可能である。気相法での代表的な薄膜作成法には化学気相成長(CVD)法と物理気相成長(PVD)法に大別される。CVD法には熱CVD法やその応用であるMOCVD(Metalorganic Chemical Vapor Deposition)法、高周波によって原料ガスをプラズマ化させるプラズマCVD法、原料ガスに対して光を照射しその吸収によって反応を促す光CVD法などが存在する。PVD法には真空蒸着法、分子線エピタキシー(MBE)法、スパッタリング法、パルスレーザーアブレーション法などがある。

気相法で電子線リソグラフィーのような後処理なしにナノ粒子を作製する代表的な方法としてはMBE法でStranski-Krastanov成長を利用した方法がある[4,5]。その他、歴史的にはガス中蒸着法によるナノ粒子の作製が長い歴史を持つ[6-9]。本研究ではその流れをくむ、ガス中でのパルスレーザーアブレーション法を用いてナノ粒子を作製する。

液相法によるナノ粒子生成は長い歴史を持つコロイド技術が基本となっている。その中でも2023年にノーベル化学賞を受賞したBrusらの研究は初めて量子サイズ効果の発現を液相法のナノ粒子で確認したものである[10-12]。また最近では、溶液中でのレーザーアブ

レーション法を用いた液中パルスレーザーアブレーション法なども存在する[13,14]。

気相法と液相法の大きな違いとしては、気相法はドライプロセスであるために不純物が混入しにくい点が挙げられる。例えば半導体工場における汚染元素は厳しく管理されており、半導体プロセスへの応用を考えた際には不純物の混入が少ない気相法は他と比較して有利なプロセスだと言える。しかし気相法の方が量産性では劣っており、例えば量子ドットのディスプレイ応用では液相法の方が優れている。また PVD 法のメリットとしては化学反応を用いないため、物質の化学的性質にはあまり依存せず、多くの材料に対して適用可能なことがあげられる。PVD法の中でもパルスレーザーアブレーション法はパルスレーザーによるエネルギーを用いてターゲットを蒸発させるため、レーザー光を吸収する物質であれば高融点材料などにも適応可能である。その他にもパルスレーザーアブレーション法は強い非平衡プロセスであり、急冷による合金材料のガラス転移や半導体材料における不純物の過飽和ドーピングなど新材料の創生の可能性を秘めている。

#### 1-4 パルスレーザーアブレーション法

パルスレーザーアブレーションとは、固体ターゲットにパルスレーザー光を照射することでターゲットが蒸発する現象である。これを利用したナノ粒子や薄膜の形成手法をパルスレーザーアブレーション(PLA)法という。真空中の固体ターゲットに集光したレーザー光を照射すると、固体表面で吸収され熱エネルギーに代わり、局所的に数千度以上の高温高圧領域が生じる。この固体表面の高温高圧領域では溶融を経てプラズマ（原子・電子・イオン群）の放出が起きる。このプラズマはレーザー誘起プラズマと呼ばれ、そのプラズマは膨張・進展の過程で放射によってエネルギーを失い、冷却していく。このプロセスを雰囲気ガス中で行うことで、雰囲気ガスによって閉じ込められたプラズマ内で原子種の衝突が起き、ナノ粒子が生成される[15,16]。プラズマの進展は雰囲気ガス種や雰囲気ガス圧力を調整すること制御できる。この蒸発・再凝集過程が数 100  $\mu\text{s}$  程度の時間で進行するので非常に強い非平衡過程の現象となる[17-19]。この PLA 法の特色として、以下のようなことが挙げられる。

- ① 局所的に高パルスエネルギーのレーザー光を照射することによって溶融蒸発させるため、高融点の材料にも適用可能
- ② 溶融・再凝集が真空チャンバー内でのドライプロセスなので不純物の混入が少なく真空プロセスとの整合性が高い
- ③ 溶融・再凝集がレーザー照射によって引き起こされ、一複数の工程を必要としない
- ④ 10nm 以下のナノ粒子が生成可能であり、パルスエネルギー、雰囲気ガス種、雰囲気

気ガス圧力によってナノ粒子生成過程の制御が可能

⑤ 強い非平衡過程なので平衡過程では実現不可能な構造を生成できる可能性があるなどが挙げられる。このような特色は不純物などの混入の影響が大きい半導体や電子材料、さらには高融点の物質に対して有利な手法である[15]。このなかで⑤の特徴は本研究では最も重要である。PLAにおけるナノ粒子の堆積過程はFig. 2(a)に示すように時系列で大きく4つ分けられる。①材料のアブレーション過程、②プルームの発生と膨張過程、③ナノ粒子の形成過程、最後に④ナノ粒子の堆積過程である。またFig. 2(b)に示すようにこれら4つの時間的進展は空間的進展も伴う非平衡プロセスである。次節で述べるダブルレーザーアブレーション法の発想の原点はここにある[20-22]。

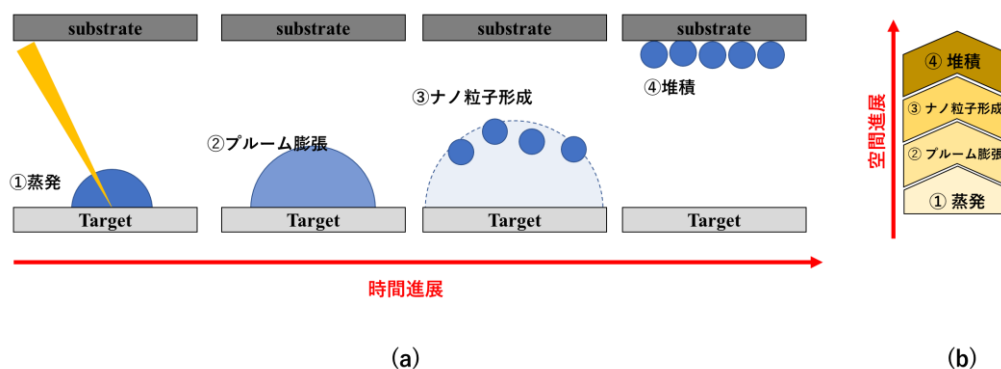


Fig. 2 パルスレーザーアブレーション法でのプルーム進展及びナノ粒子形成から堆積における(a)時間的進展、(b)空間的進展。

## 1-5 複合ナノ構造とダブルパルスレーザーアブレーション法

2種類の材料からなる複合ナノ構造としてFig. 3に示すような構造が考えられる。本論文ではFig. 3(a)のように2種類の材料の混晶から形成される粒子を**混晶ナノ粒子**、Fig. 3(b)のように1つの材料がナノ粒子としてコアを形成しその周りを他の材料が包み込む構造をもった粒子を**コア・シェルナノ粒子**、Fig. 3(c)のように異なる材料からなる2つのナノ粒子が独立して形成された後に結合したものを**異種結合ナノ粒子**と呼ぶ。これらの複合ナノ粒子を形成する手法としてダブルパルスレーザーアブレーション(D-PLA)法が提案されている[20-22]。

D-PLA法は2つのターゲットをFig. 4(a)~(c)に示すようにターゲットを向かい合わせに設置し、それぞれに対して独立したレーザーを照射する。1つのターゲットのみを用いるパルスレーザーアブレーションではFig. 2(a)、(b)に示したようにプルームの時間的・空



間的進展に伴ってナノ粒子が形成されていく。D-PLA 法を用いればこの進展の制御が可能となる。例えば Fig. 4(a)に示したように Si と Ge をターゲットとし、比較的低いガス圧力で2つのプルームを膨張過程で衝突させれば、Si と Ge のプルームは混合するため Si と Ge の混晶ナノ粒子の形成が期待できる。一方、高ガス圧力でレーザーを照射すれば、Fig. 4(b)に示すようにそれぞれのプルーム内で Si と Ge のナノ粒子が期待できる。その後 Si と Ge ナノ結晶が結合すれば Si と Ge の異種結合ナノ粒子の形成が期待できる。また、Fig. 4(c)に示すように Ge ターゲット照射後に遅延をかけ Si ターゲットを照射し Ge ナノ粒子が形成された後に Si プルームと衝突させることができれば、Ge をコアとし Si をシェルにもつコア・シェルのナノ粒子の形成も期待できる。

これらのような構造制御が可能になれば、以下のような機能性の制御に応用が可能となる。例えば、Si と Ge の混晶においてその比率を変化させれば、ナノ粒子のバンドギャップを制御できる。また Ge をコアとし Si をシェルに持つコア・シェル型のナノ粒子では、Si をポテンシャル障壁とした量子構造の制御も可能となる。Si と Ge のナノ結晶の結合体に関して例示したが、レーザーアブレーション法の特徴としてターゲット材料は自由に選択できる。例えばターゲットを  $\text{TiO}_2$  と金属にすれば、主触媒-助触媒構造形成の応用展開が考えられる。

このようにダブルパルスレーザーアブレーション法による複合ナノ粒子の制御にはレーザー照射後のプルームの膨張過程を理解し、適切なタイミングでの2つの材料の衝突を引き起こすことが構造制御の鍵となる。

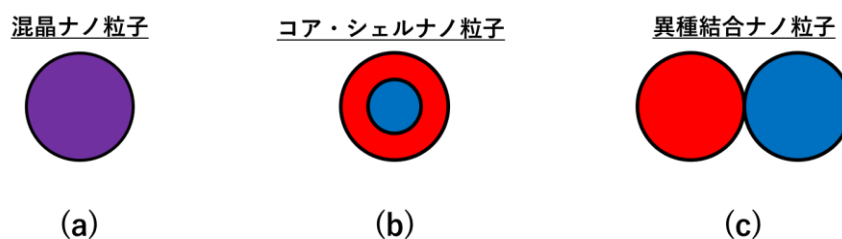


Fig. 3 代表的な複合ナノ粒子 (a)混晶ナノ粒子、(b)コア・シェルナノ粒子、(c)異種結合ナノ粒子

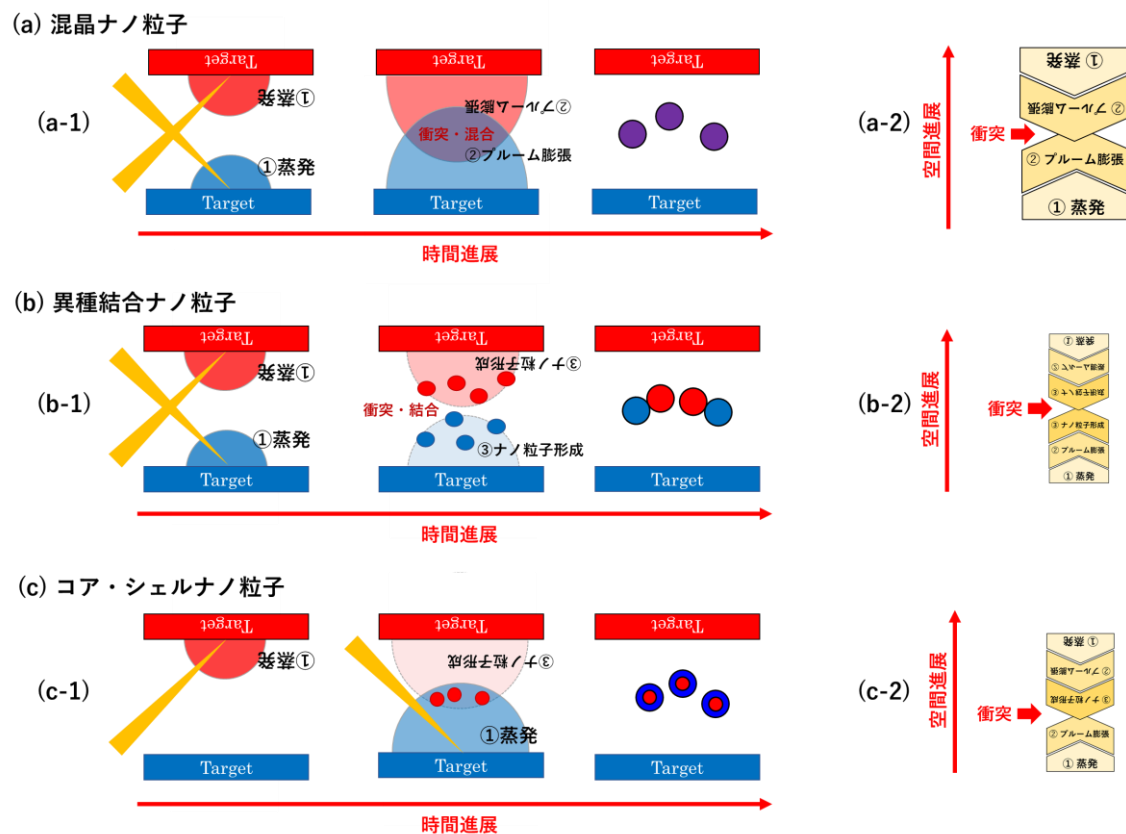


Fig. 4 ダブルパルスレーザーアブレーション法における各複合ナノ粒子の期待される形成過程。(a)混晶ナノ粒子が期待できる(a-1)時間的進展、(a-2)空間的進展。(b)異種結合ナノ粒子が期待できる(b-1)時間的進展、(b-2)空間的進展。(c)コア・シェルナノ粒子が期待できる(c-1)時間的進展、(c-2)空間的進展。

#### 1-6 二つのプルームの衝突過程

背景ガス中でのプルームの進展過程は材料形成過程に大きな影響を与える。古典的にはプルームの進展過程はポイントブラスト波モデルで記述され、その詳細は2章で述べる。複合ナノ粒子の創成のためには二つのプルームの進展過程と相互作用が重要となる。プルームの衝突は材料生成のみならず多くの分野で関心がもたれており、例えば LIBS の感度向上などにも利用されている [23,24]。PLA の分野を離れてみても宇宙物理の実験室シミュレーション [25-28] や核融合炉の慣性閉じ込めの分野 [29-31] でも有用で、これらの分野では多くの研究がなされている。このように、プルーム衝突、混合現象は PLA の分野のみではなく、衝突するプラズマに関して多くの広がりを持つ一般性のある研究である [32-36]。その中でも最も引用されている研究は Rambo らによる計算機シミュレーションである [37]。

彼らはイオン-イオンの平均自由行程が特性長と同じオーダーである遷移領域での衝突プラズマの相互浸透を、一次元シミュレーションによって研究した。電場とクーロン衝突による異なる化学種の相互作用を考慮したシミュレーションを行い、初期の相互浸透とそれに続くソフトな淀みの存在を示している。これらの先駆的研究のほとんどは  $10^{-3}$  Pa 以下のガス圧力で行われている。その場合、イオン-イオン衝突が重要であり Rambo らの計算を元に議論されていることが多い。より高い圧力では衝撃波の影響が重要となるが研究例は限られている[23,38-40]。

#### 1-7 ダブルパルスレーザーアブレーションにおける既往の研究および本研究の目的

本研究はダブルパルスレーザーアブレーション法を用いた複合ナノ粒子の創製を意識し、生成される複合ナノ粒子の構造制御を目的としたものである。背景ガス中でのプルームの進展過程は形成過程に大きな影響を与える。そこで本研究は、プルーム衝突過程と生成された複合ナノ構造の相関に着目する。複合ナノ粒子の作製を目的とした数百から数千 Pa の背景ガス圧力下での D-PLA 法に関してはこれまでに、甲南大学グループからいくつかの報告がなされている[21,22,41-44]。しかし、それらはプルームの観察にとどまっており、複合ナノ構造の作製と制御には至っていない。また、プルームの観察に関しても衝突後の混合過程に関しては十分な報告がなされていない。甲南大学グループ以外のプルーム観察の研究は同一ターゲットを用いているために、各々のプルームの進展過程を分離して観察したり、混合過程を観察したりすることはできていない。これに対して本研究で行う2種類のターゲット材料を用いた D-PLA では、プルームの分光を行うことによって、混合したプルームの中で各々のプルーム種を独立に観察することが可能となる。本研究では様々な条件下でのプルームの衝突過程に関して詳細な観察を行い、混合過程に関して議論を行う。さらに作成された複合ナノ粒子の構造解析を行うことによって複合構造の形成過程を明らかにしていくことを目的とする。

## 第2章 PLA で形成されたプルームのダイナミクス

### 2-1 はじめに

#### 2-1-1 シングルパルスレーザーアブレーション法におけるプルーム進展

本研究の目的は D-PLA 法であるが、D-PLA 法の結果を解析するには D-PLA 法と同じ装置を用いたガス中でのパルスレーザーアブレーション法におけるプルーム進展の結果を過去の研究結果と比較して整理する必要がある。D-PLA 法と区別する為、一つのターゲットと1つのレーザーを用いたパルスレーザーアブレーション法をシングルパルスレーザーアブレーション(S-PLA)法と呼ぶ。

レーザーアブレーションにおける発光プルームの時間的進展は実験的な観察と流体計算によって多くの報告がなされている[45-48]。S-PLAではパルスレーザー励起によって集光点から爆発的にターゲット原子種が放出されるため点源爆発モデル(ポイントブラスト波モデル)で近似されることがよく知られている[49]。点源爆発モデルによる衝撃波の進展をFig. 5(a)に示す。レーザー照射後の初期段階では発生したプルームの質量が掃き出した雰囲気ガスの質量に対して十分に大きく、自由膨張がよい近似となる。プルームの先端はプルームと雰囲気ガスの境界にあり、これをContact front (CF)と呼ぶ。CFの進展距離  $R_{CF}(t)$ は

$$R_{CF}(t) \approx \left( \frac{E_0}{\zeta M_p} \right)^{\frac{1}{2}} t \quad (1)$$

と表わされる。ここでの  $E_0$  はターゲットに吸収されたレーザーのパルスエネルギー、 $\zeta$  は定数、 $M_p$  はプルームの質量である。この領域ではプルームの進展は時間の1乗に比例する。CFの直前に衝撃波が発生する。

その後、プルームの質量に対して掃き出した雰囲気ガスの質量が無視できない量となると、掃き出された雰囲気ガスは減速し始める。衝撃波が形成されてからCFがSFに追いつき、分離するまでの領域をCF追従領域と名付ける。衝撃波の先端であるShock front (SF)が点源から3次的に球状に膨張する場合の進展距離  $R_{SF}(t)$ は

$$R_{SF}(t) \approx \xi \left( \frac{E_0}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (2)$$

と表わせる。ここでの  $\xi$  は定数、 $E_0$  はターゲットに吸収されたレーザーのパルスエネルギー、 $\rho_0$  は初期の雰囲気ガスの質量密度である。PLAにおいてCFの進展が時間の2/5乗で近似できる領域が存在することは実験的にも示されている[45,48]。すなわち、この領域がCF追従領域である。

プルームの進展の最終段階では、CFはSFの直後を追従しなくなりCFとSFは分離していく[46]。この領域を本論文ではCF分離領域と呼ぶ。これらの各時間領域におけるプルーム膨張の概略図をFig. 5(b)に示す。

以上のようにCFの進展はCF分離領域までは、古典的な点源爆発モデルと良い一致をすることが知られている。しかし、より詳細な議論には分子拡散を考慮した分子動学的モデルによるシミュレーションが必要となる。これらに関しては数多くの研究があるが、その中でもRanjbar, Itina, Chenらはバックグラウンドガスとプルームの混合層の存在を指摘している[50-52]。混合層の厚さはバックグラウンドガス圧力の低下、すなわち、平均自由行程の増加と共に増加する。したがって平均自由行程の長い場合には点源爆発モデルの適用は注意する必要がある。Woodらは数十Pa以下の雰囲気ガス圧力下では多重散乱過程の相違によってHe雰囲気ガス下とAr雰囲気ガス下でプルームの進展が大きく異なることを報告している[53]。本論文では比較的高い雰囲気ガス下で実験を行っているためポイントブラスト波モデルを基軸にプルーム進展を解析する。

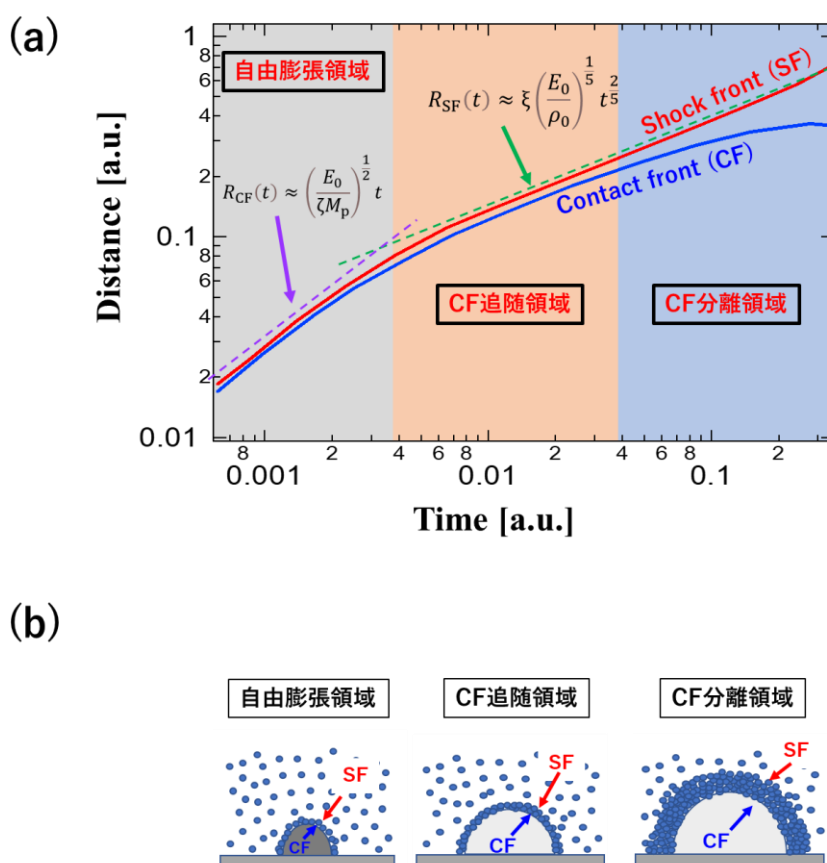


Fig. 5(a)ポイントブラスト波モデルにおける衝撃波及びコンタクトフロントの時間進展。  
(b)各領域時間におけるプルーム膨張の概略図。

## 2-1-2 ダブルパルスレーザーアブレーション(D-PLA)法

第1章に記述したようにD-PLAのプルーム進展過程の研究の多くは比較的雰囲気ガス圧力の低い領域でのプラズマ衝突を議論しており、衝撃波の影響は余り議論されていない。二つのプルームの衝突前の進展過程は当然S-PLAと同じであるが衝突後に、衝突部において密度上昇が起こることが実験的[25,29,39]にも理論的[26,41,54]にも示されている。複合材料創生の観点からはプルームの進展と混合が重要となるが、これらの報告では議論されていない。

そこでUmezuらは混合ナノ粒子創成の観点からSiとGeの衝突後のプルームの挙動について研究を行った。その結果、無衝突時と比較して衝突後にプルーム進展が遅くなることと、プルームの混合が起こることを報告している[55]。また、レーザー照射に遅延時間をつけることによって一端消光したプルームが再発光する現象を報告している[42]。前節2-1-1に示したようにプルーム進展には衝撃波の影響は重要であるが、これらの論文では衝撃波の影響に関して詳細に議論されておらず、プルームの混合に関しても定量化はされていない。このような状況の中でKatayamaら[43,56]は衝撃波の進展がプルームの進展と混合に与える影響について議論を行っており、それが本論文の一部となっている。

## 2-2 実験

### 2-2-1 ターゲット材料

PLA の特色の一つはレーザー光を吸収すれば材料を選ばずにナノ粒子を作成できることにある。応用を視野に入れば光触媒である  $\text{TiO}_2$  と助触媒材料の複合構造の作成等は魅力的な応用展開の一つである。しかし、遷移金属や化合物のプラズマ発光ラインは多数あり、分光を行っても異なるプラズマ発光ラインの重なりが大きく分離することは難しい。本研究の目的の一つは混合状態を明らかにすることであるので2つの材料のプラズマ発光ラインが重ならないことが必要である。Si と Ge は強い発光ラインの重なりが少ないので分光によって二つの原子種を判別することが容易である。さらに Si や Ge は典型的な単元素半導体で応用範囲が広い。そこで本研究では Si と Ge をターゲット材料に用いた。

### 2-2-2 雰囲気ガス

本研究では He あるいは Ar を雰囲気ガスとして用いた。He の雰囲気ガス圧力はレーザー照射後 2  $\mu\text{s}$  までのプルーム発光測定の場合には 300~3000 Pa、20  $\mu\text{s}$  までのプルーム発光測定の場合には 1000~6000 Pa の間で変化させた。Ar の雰囲気ガス圧力は He の雰囲気ガス圧力の約 1/10 である 50 Pa~300 Pa の間で変化させた。これは He のプルーム進展の結果と比較するためである。衝撃波の進展は (2) 式で表されるように雰囲気ガス密度に依存し、He と Ar の分子量は約 10 倍異なるため、Ar の雰囲気ガス圧力を He の 1/10 にすれば Ar 中での衝撃波の進展が He 中と同様となる。

### 2-2-3 PLA 装置

Si および Ge ターゲットは Fig. 6(a),(b) に示すように真空チャンバー内でターゲット間距離 9 mm で向かい合わせに設置した。雰囲気ガスとして He または Ar を用い、ガス圧力を設定した後、封じきった状態で測定を行った。

Si および Ge ターゲットにはファンクションジェネレータで同期を取った2台のパルス YAG レーザーの第三高調波および第四高調波を照射した。同期は任意のタイミングで制御できるが、本研究では同時にパルス照射をした。Si ターゲットは波長 355 nm、パルスエネルギー 5 mJ、フルエンス 8 J/cm<sup>2</sup> で、Ge ターゲットは波長 266 nm、パルスエネルギー 2 mJ、フルエンス 10 J/cm<sup>2</sup> で照射した。フルエンスは Si 及び Ge のプルームがほぼ同様の進

展を示すように調整し決定した。レーザーパルスのパルス幅は 12 ns、繰り返し周波数は 10 Hz である。

プルーム発光のダイナミクスはレーザーパルスと同期された ICCD カメラで観察した。プルームの分光を行うため分光器を ICCD カメラの前に設置した。画像の取得は 10 回積算を行い平均化している。ICCD カメラの素子の空間分解能は約 0.03 mm であった。

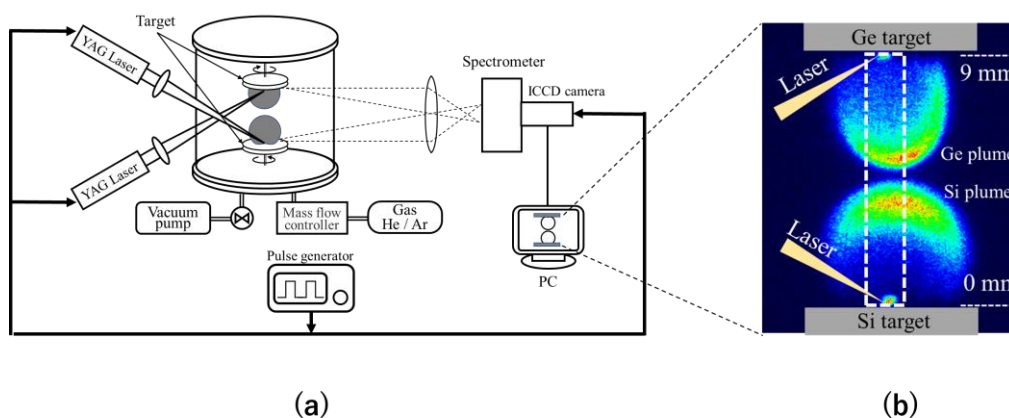


Fig. 6(a)PLA 装置概略図、(b)Si および Ge ターゲットの設置位置

#### 2-2-4 プルーム撮影 (2 $\mu$ s まで)

ICCD カメラの観察はレーザー照射後の 100 ns 後から行い、50 ns 毎に 40 枚撮影を行った。撮影領域はレーザー照射後 100 ns~2050 ns である。露光時間に対応するゲート幅の時間は分光を行わなかった場合は 20 ns、分光を行った場合は 50 ns とした。

Si 及び Ge の発光は NIST (National institute of standards and technology) のデータベースを用いて同定した。分光を行った場合は主たる発光の波長を用いて解析している。Si は中性種の発光である 390.5523 nm (電子軌道  $3s^23p4s$  から  $3s^23p^2$  への遷移) と 1 価のイオン種の発光である 412.807 nm (電子軌道  $3s^24f$  から  $3s^23d$  への遷移) を用いた。Ge は中性種の発光である 422.656 nm (電子軌道  $4s^24p5s$  から  $4s^24p^2$  への遷移) を用いた。Ge のイオン種の発光は顕著に確認されなかった為、Ge の分光解析は中性種のみとした。



#### 2-2-5 プルーム撮影 (20 $\mu\text{s}$ まで)

プルームの発光は時間経過と共に指数関数的に減衰していき測定が困難になる。そこで 20  $\mu\text{s}$  まで観察するために 2  $\mu\text{s}$  までの測定に対して、ICCD カメラのゲート時間を変更した。より長い時間において発光プルームを観察するために、ゲート時間を最初 1 枚目から 40 枚目へと増えるにつれて指数関数的に長くなるように設定した。1 枚目のゲート時間を 0.05  $\mu\text{s}$  とし、ゲート時間を指数関数的に増加させ最後の 40 枚目のゲート時間を 0.4  $\mu\text{s}$  とした。これによって、長時間発光を観察することができる。ただし、発光強度は時間と共に実際の強度比よりも大きく表現されていることに注意する必要がある。

## 2-3 結果

### 2-3-1 パルスレーザーアブレーション(S-PLA)法におけるブルーム進展

ICCD カメラによって観察した Si 及び Ge ターゲットにおける S-PLA 法での代表的な時間のブルーム画像を Fig. 7(a)に示す。雰囲気ガスは He を用いて雰囲気ガス圧力は 500 Pa である。レーザー照射点からターゲットに垂直に引いた赤線上の発光強度分布(ラインプロファイル)を Fig. 7(b)に示す。

ブルームの CF は強度のラインプロファイルにおけるブルーム発光の最大値から 1/10 に減衰した位置と定義した。He 雰囲気ガス圧力 500 Pa での Si ブルームと雰囲気ガスの CF の進展を両対数でプロットしたものを Fig. 8 に示す。図中の赤線は (2) 式に従って時間の 2/5 乗でフィッティングを行った直線である。これから分かるように時間の 2/5 乗に乗る領域がある。

(2) 式の  $\rho_0$  は初期の雰囲気ガスの密度であるので初期の雰囲気ガス圧力を  $p_0$  とすると (2) 式は

$$R_{SF}(t) \approx \xi \left( \frac{E_0}{p_0 M / RT} \right)^{\frac{1}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (3)$$

となる。ここでの  $M$  は雰囲気ガスの質量数、 $R$  は気体定数、 $T$  は雰囲気ガスの温度である。

Fig. 8 の直線のフィッティング係数は  $\xi \left( \frac{E_0}{p_0 M / RT} \right)^{\frac{1}{5}}$  に対応する。本研究の実験条件では  $E_0$ 、 $T$  は定数であるため、フィッティング係数は雰囲気ガス圧力の -1/5 乗となる。そこで Si および Ge ターゲットを用いた場合のフィッティング係数の雰囲気ガス圧力依存性を Fig. 9 に示した。図中の赤線は雰囲気ガス圧力  $p_0$  の -1/5 乗の直線を示す。Fig. 8 と Fig. 9 より CF の進展がポイントブラスト波モデルで再現できることが確認できた。

これは本研究の実験条件下では衝撃波が形成され、特定の時間領域ではポイントブラスト波モデルに従い CF はその直後を進展することを意味する。本研究の実験のセットアップでは衝撃波の進展を観測することはできない。しかし、このことを利用すれば SF の進展をポイントブラスト領域でのフィッティングによって見積もることができる。Fig. 8 の 500 Pa の結果を例にとると 150 ns 以下の領域では進展は 2/5 乗より速く進展しておりブルームの自由膨張領域の後期を観察できていると推察される。150 ns から 1000 ns の時間領域が CF 追従領域である。1000 ns 以降では CF の進展は SF に追従しなくなり CF が SF から分離していることが分かる。

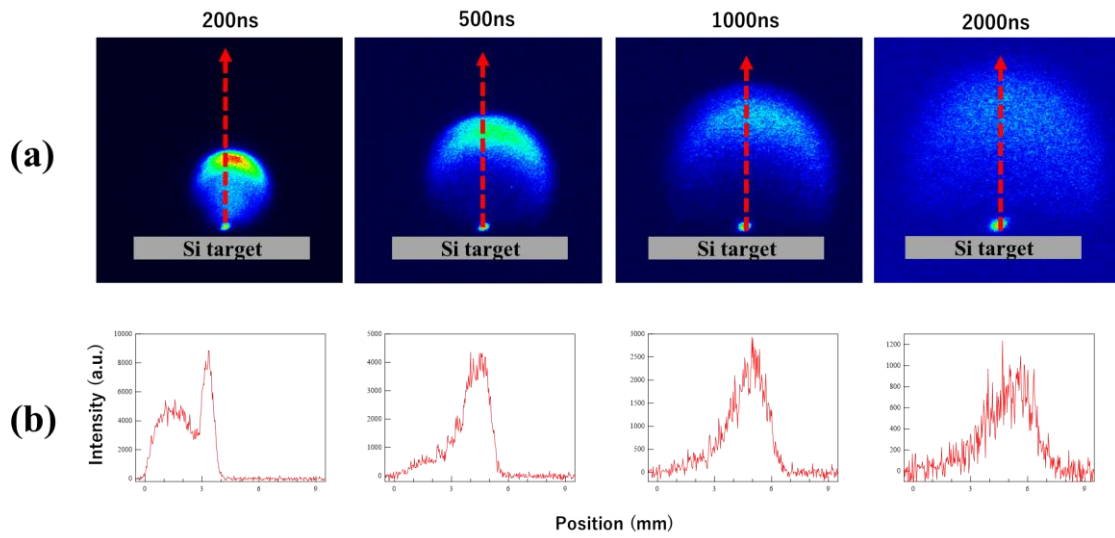


Fig. 7(a) 代表的な時間における Si ターゲットにおける S-PLA のブルーム画像、(b) ブルーム画像における赤破線に沿った発光強度のラインプロファイル

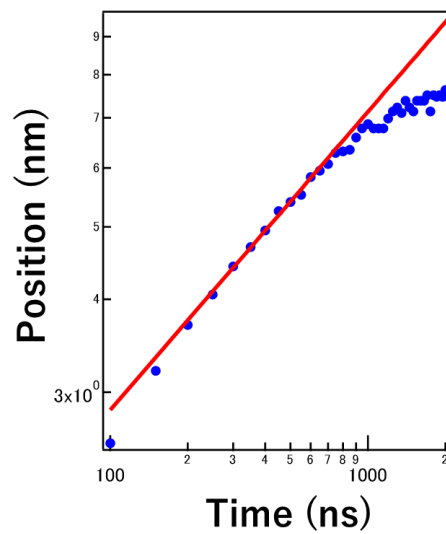


Fig. 8 CF の進展(青点)及び  $t^{1/5}$  フィッティング(赤線)

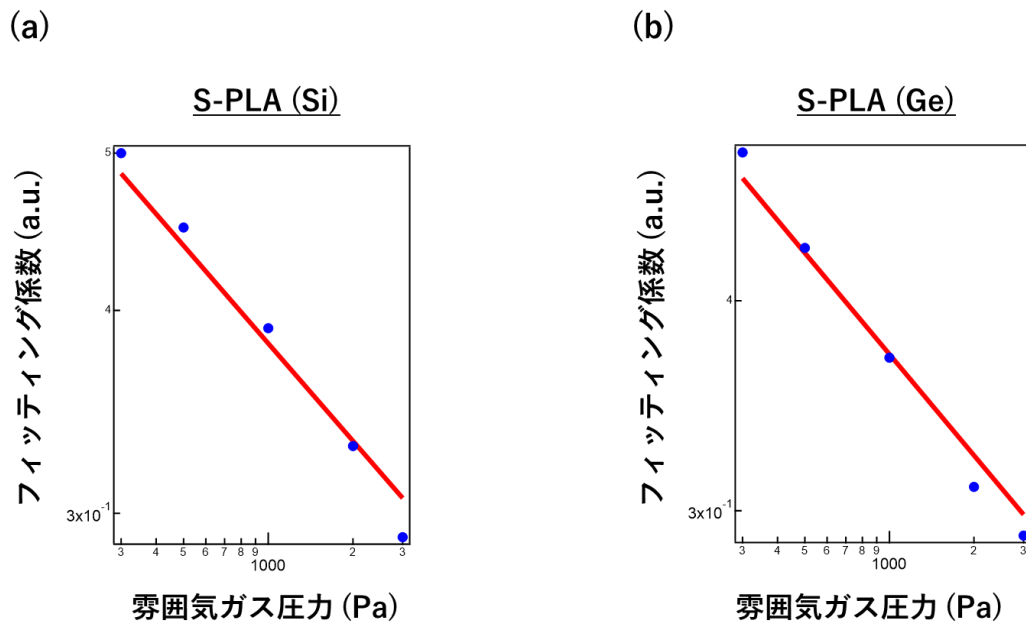
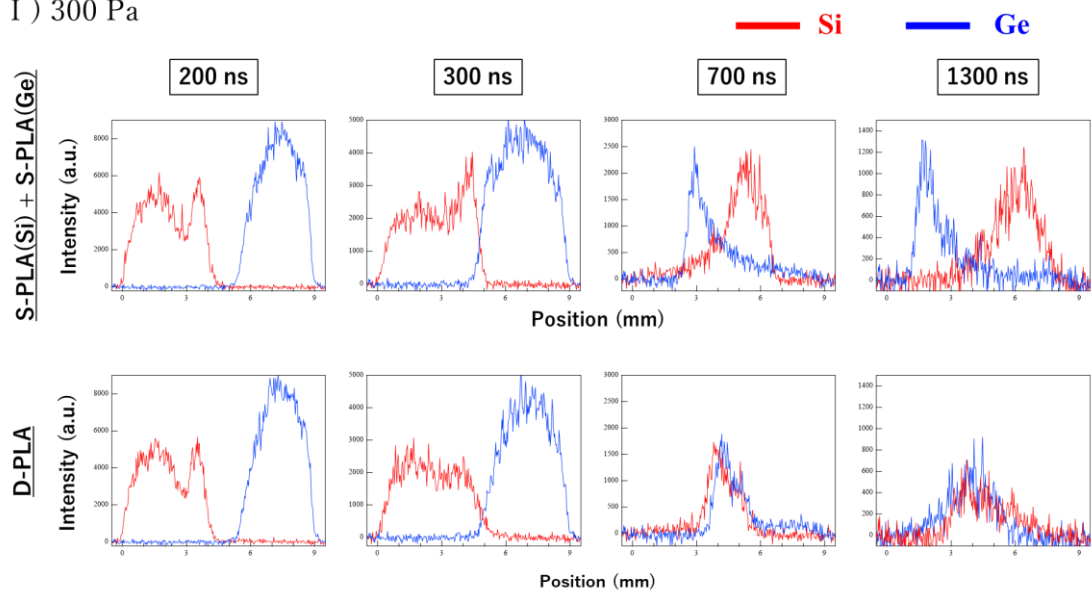


Fig. 9(a)Si と(b)Ge プルームに対して見積もった衝撃波の進展のフィッティング係数の雰囲気ガス圧力依存性（青点）および  $p_0^{-1/5}$  フィッティング（赤線）

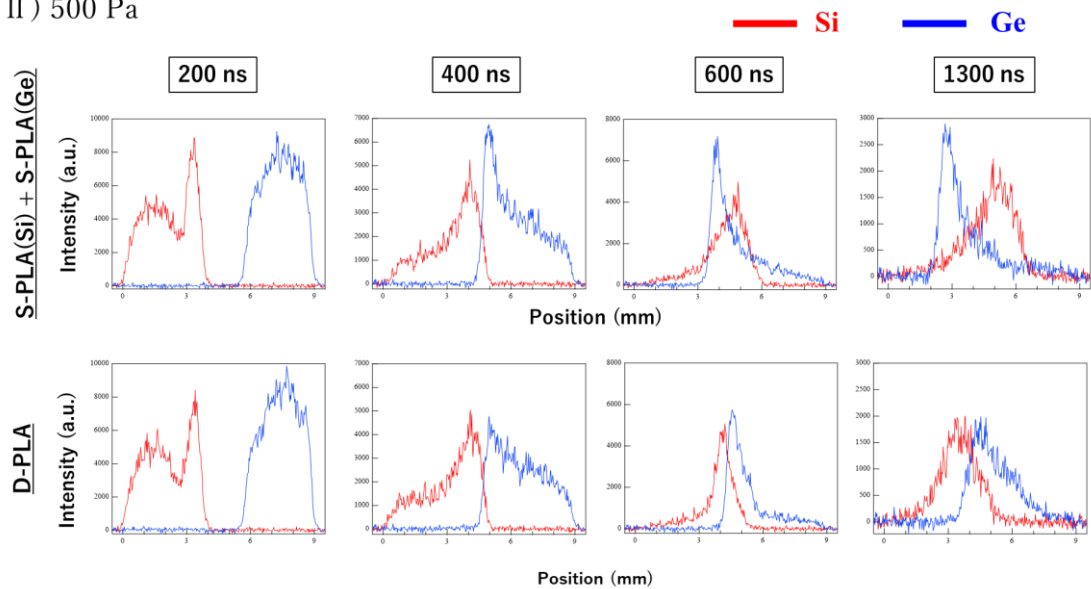
### 2-3-2 レーザー照射後 2 $\mu$ s までの発光プルームの観察

雰囲気ガス圧力 300、500、1000、2000、3000 Pa における特徴的な時刻における発光強度の位置依存性をそれぞれ Fig. 10(I)~(V)に示す。上段には Si または Ge を独立に照射した S-PLA の発光を分光した結果を重ね合わせて示した。下段には同じ時刻における D-PLA の発光を分光し Si の発光を赤線で Ge の発光を青線で示した。横軸の 0 mm は Si ターゲット、9 mm は Ge ターゲットの位置に対応する。このように S-PLA と D-PLA を比較することで衝突や混合の影響を Si プルームと Ge プルームに分解して観察することができる。

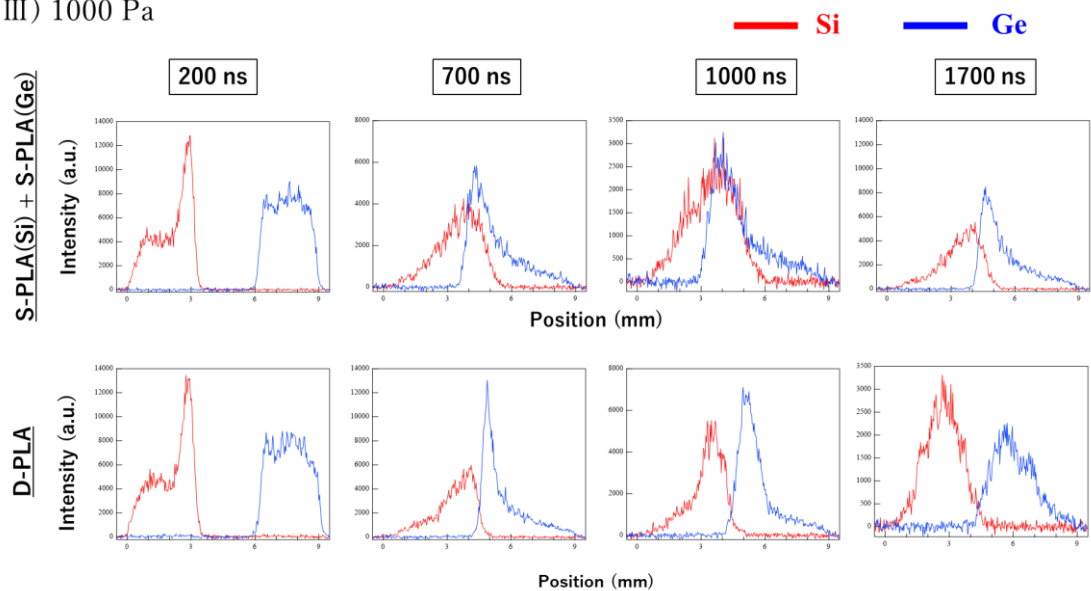
( I ) 300 Pa



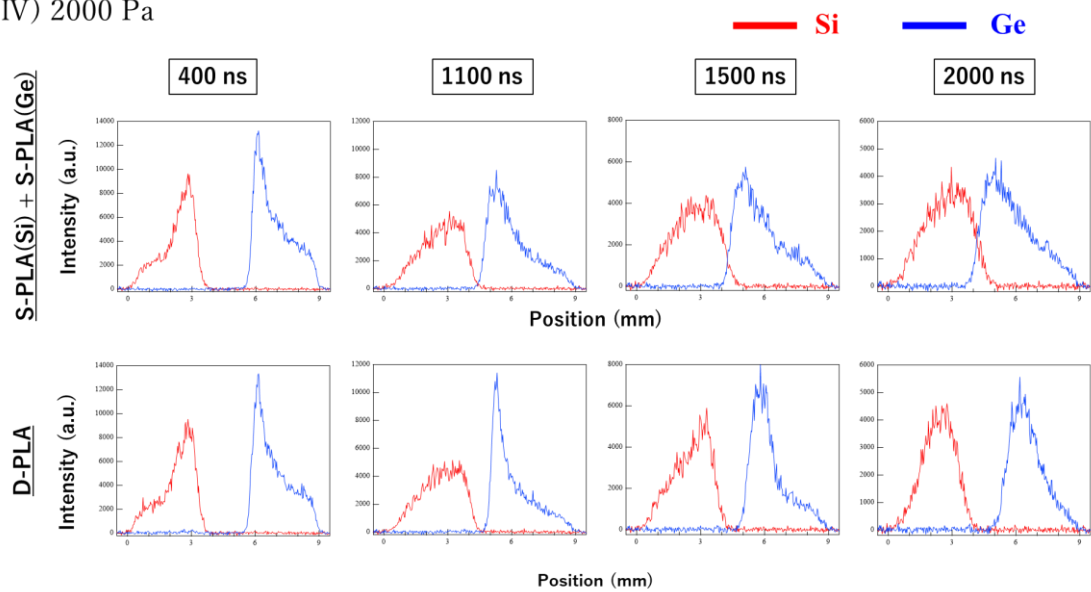
( II ) 500 Pa



(III) 1000 Pa



(IV) 2000 Pa



(V) 3000 Pa

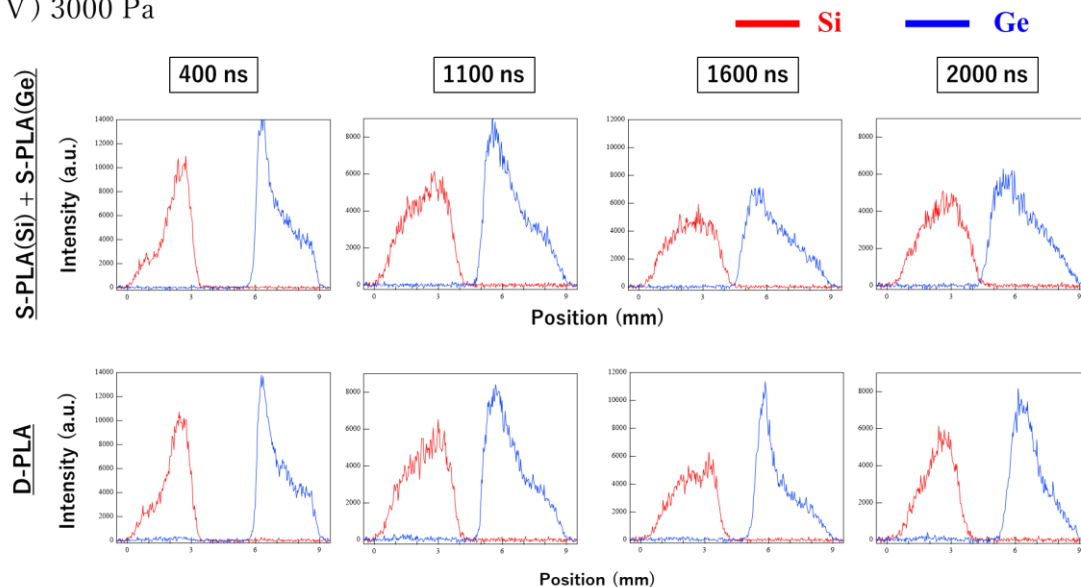


Fig. 10 雰囲気 He ガス圧力 (I) 300 Pa、(II) 500 Pa、(III) 1000 Pa、(IV) 2000 Pa、(V) 3000 Pa における S-PLA と D-PLA の発光強度とターゲット間位置の関係

更にプルームの時間進展を明確に表示するために Fig.10(I)~(V)の各時間毎のプロファイルを 40 枚並べて作成した S-PLA 及び D-PLA のコンタープロットをそれぞれ Fig.11(I)~(V)に示す。(I)~(V)は Fig.10 と同様に (I) 300 Pa、(II) 500 Pa、(III) 1000 Pa、(IV) 2000 Pa、(V) 3000 Pa である。照射位置からの距離を縦軸に、照射時刻からの時間を横軸にとり発光強度を色づけしてある。プルームの発光強度が 0 カウントの時に青色、カウント数が大きくなるに従って赤色で示し、5000 カウント以上のすべての発光強度は赤色で示している。このようにスケールをとったのはプルームの進展を表示するのは比較的弱い発光が重要だからである。

Fig.11 の黒線は前節で示した CF 追従領域でのフィッティングから見積もった衝撃波ラインである。0 mm から進展している黒線が Si プルームによって形成された衝撃波、9 mm から進展している黒線が Ge プルームによって形成された衝撃波である。(a)は Si または Ge における S-PLA の分光後の結果、(b)は D-PLA における Si または Ge の発光の分光後の結果、(c)は S-PLA 法の結果である(a)の2つグラフを数値的に足し合わせた結果、(d)は D-PLA 法における分光後の実験結果を足し合わせたものとなっている。(c)は衝突の影響が一切なかったと仮定した場合の D-PLA 法の結果とみなすことができ、この結果と実際

の D-PLA の結果(d)を比較することで衝突の影響を議論する。

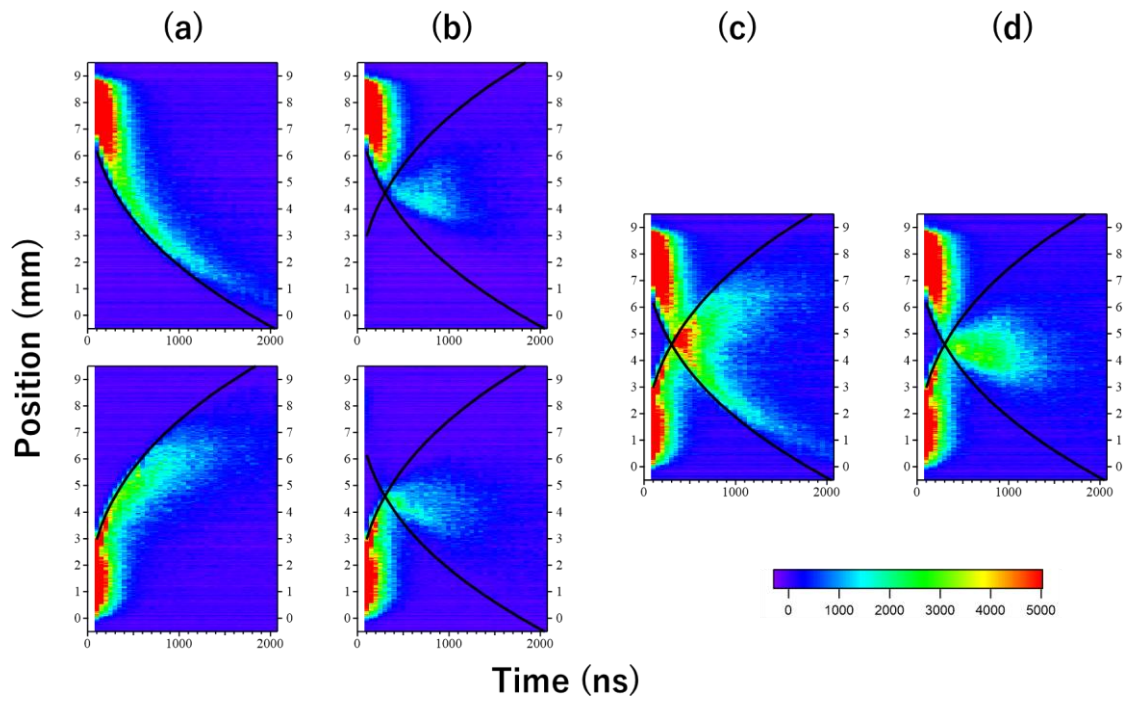
Fig. 11 より分かる最も顕著な衝突の効果として対向衝撃波の効果あげられる。(a)と(b)を比較すると対向衝撃波と衝突する前は S-PLA でも D-PLA でもプルームの進展は同様であるが、対向衝撃波との衝突直後からプルームの進展が停滞または後退している。ただし 1000 Pa 以下 (Fig.11 (I)~(III)) では対向衝撃波と対向プルームの距離が近く、純粋に対向衝撃波の影響かどうかは分からない。しかし 2000 Pa 以上 (Fig.11 (IV), (V)) では(c)、(d)の比較より対向衝撃波との衝突後にプルームが後退していることがわかる。

Fig. 10 と Fig. 11(d)を比較すると、より詳細に衝突の効果分かる。雰囲気ガス圧力 300 Pa から 1000 Pa (Fig.10&11 (I)~(III))では Si プルームと Ge プルームが共に進展し、中心の約 4.5 mm の位置で互いに衝突した。300 Pa (Fig.10&11 (I))と 500 Pa (Fig.10&11 (II))に注目すると、2つのプルームの衝突後に 4.5 mm の位置付近に混合層が形成された。この混合層の詳細を Fig.10 (I)、(II)で確認すると 300 Pa (Fig.10&11 (I))で 1300 ns の時には Si と Ge プルームのプロファイルはほぼ重なっており混合領域は約 2.5 mm 程度だった。一方、500 Pa (Fig.11 (II))では Fig. 10 の 500 Pa (Fig.10 (II))の 1300 ns では Si と Ge のプロファイルは一部が重なっており混合領域は約 1.5 mm 程度で、混合していない Si または Ge プルームも観察された。このように混合した 300 Pa (Fig.10&11 (I))や 500 Pa (Fig.10&11 (II))においても雰囲気ガス圧力によって混合する割合は異なっていた。

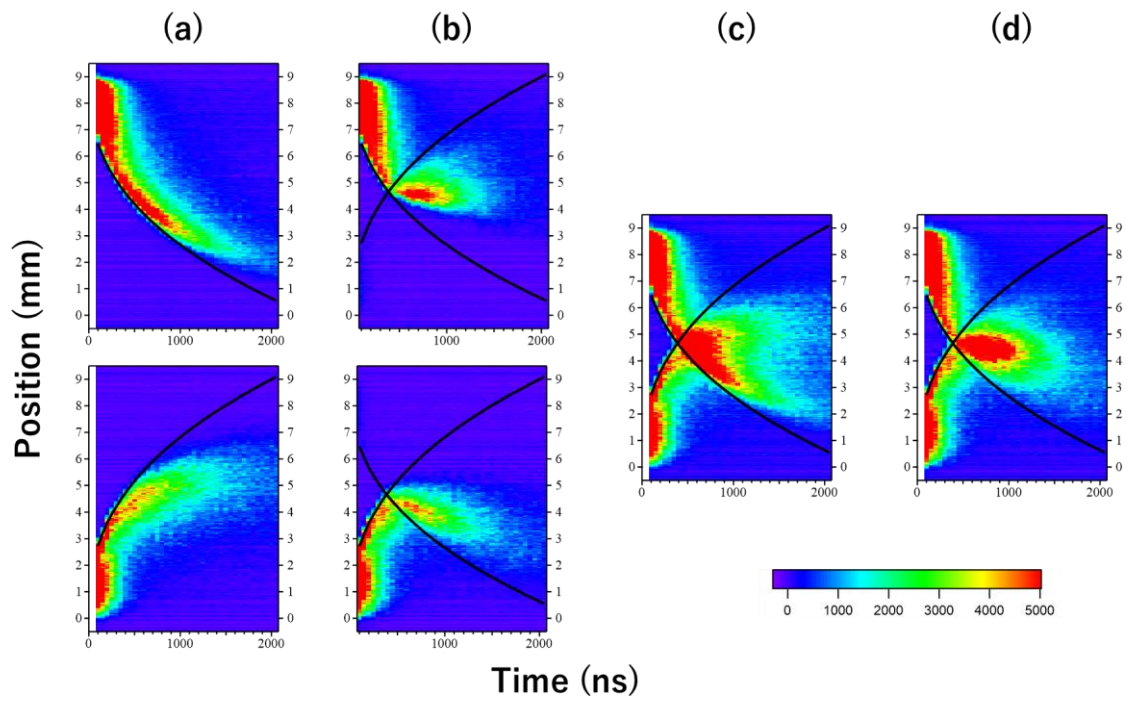
雰囲気ガス圧力 2000 Pa と 3000 Pa (Fig.11 (IV), (V))では 300 Pa や 500 Pa (Fig.11 (I), (II))と大きく進展が異なる。D-PLA では Si と Ge プルームは中心である 4.5 mm に到達せずに後退していた。D-PLA の結果である Fig. 11 (IV) (d)、(V) (d)と S-PLA の結果の足し合わせである Fig. 11 (IV) (c)、(V) (c)の結果を比較すると、この後退は互いのプルーム同士が衝突するよりも前の時刻から観察され、2つのプルームは混合することなく分離している。特に 2000 Pa (Fig.11 (IV) (c))では(c)の結果と比較すると分かるように、S-PLA では Si と Ge プルームの最大進展は 4.5 mm の位置まで進展するのに対して、D-PLA では 4.5 mm の位置まで進展せず、対向プルームの効果が顕著に表れている。



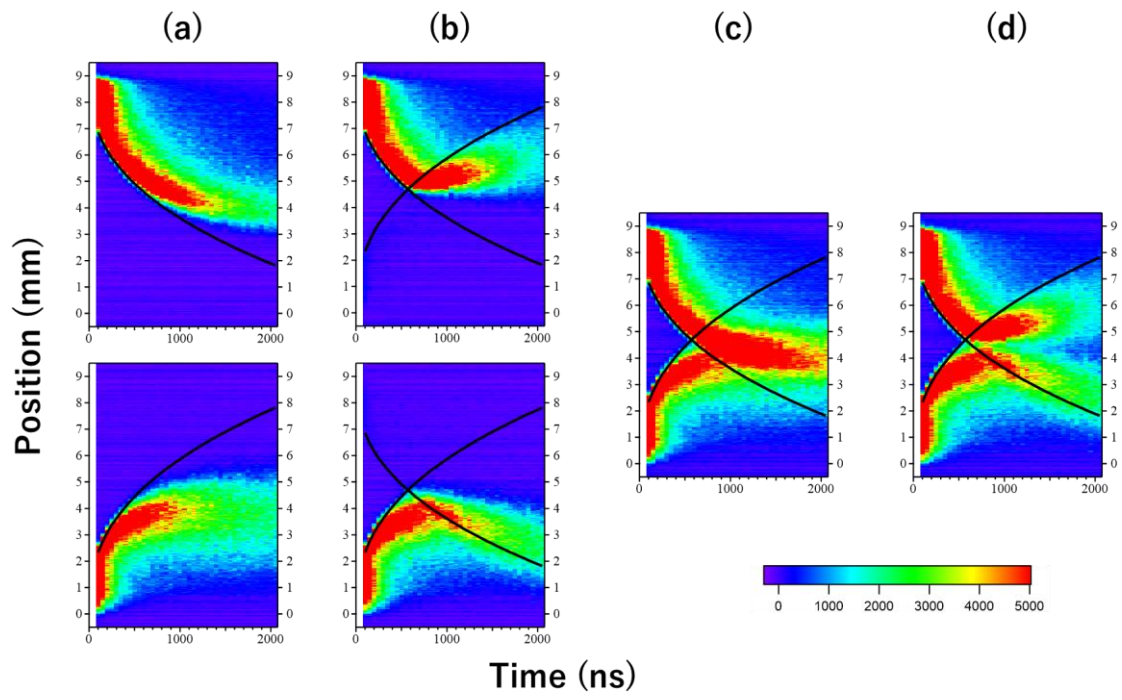
( I ) 300 Pa



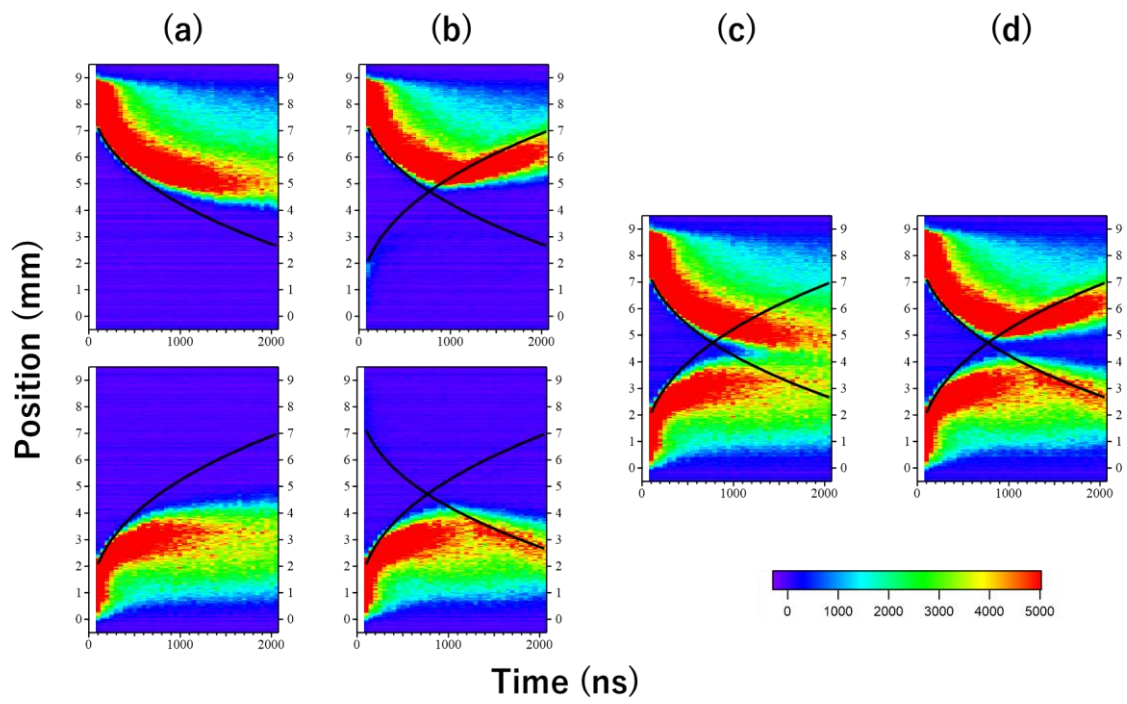
( II ) 500 Pa



(III) 1000 Pa



(IV) 2000 Pa



(V) 3000 Pa

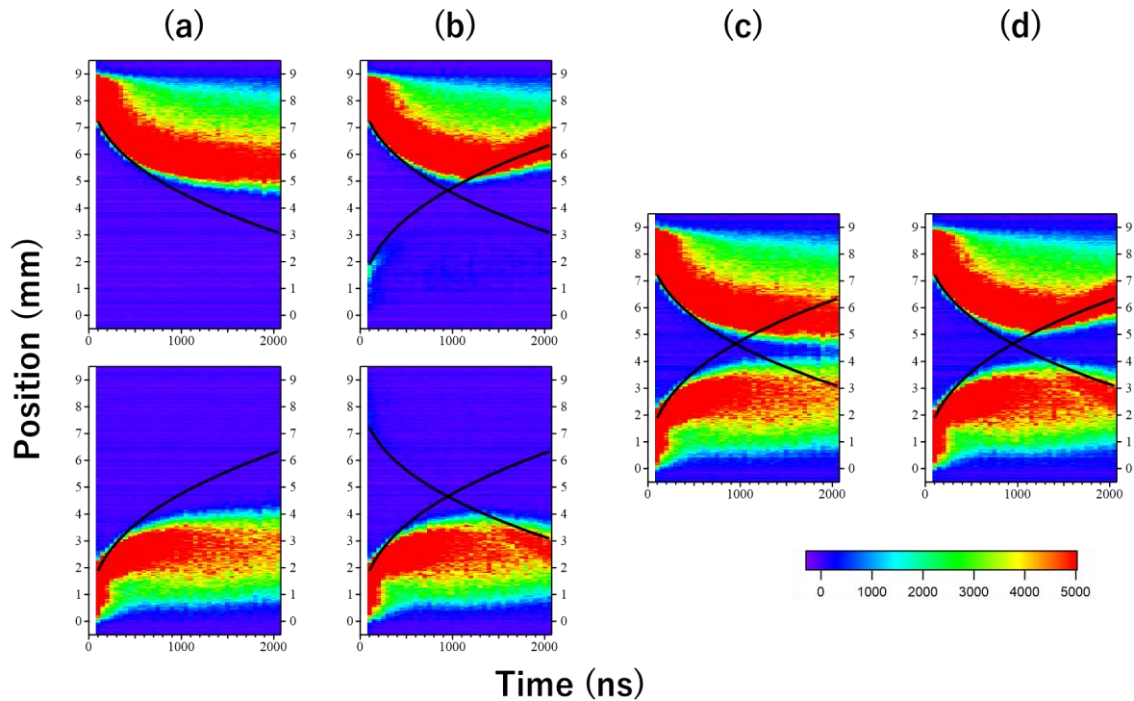


Fig. 11 雰囲気 He ガス圧力 (I) 300 Pa、(II) 500 Pa、(III) 1000 Pa、(IV) 2000 Pa、(V) 3000 Pa における S-PLA 法および D-PLA 法でのプルーム発光強度の位置および時間依存性のコンタープロット。(a) 上図 S-PLA における Ge プルーム、(a) 下図 Si プルームの発光強度、(b) 上図 D-PLA における Ge プルーム、(b) 下図 Si プルームの発光強度、(c) S-PLA 法の結果である (a) の 2 つグラフを数値的に足し合わせた発光強度、(d) D-PLA 法の結果である (b) の 2 つのグラフの数値的に足し合わせた発光強度。

### 2-3-3 レーザー照射後 20 $\mu\text{s}$ までの発光プルームの観察

ナノ結晶はプルームの消光後に生成するためプルームは可能な限り長い時間観察する必要がある。そこで2-2節で説明した方法で20  $\mu\text{s}$  までプルームのダイナミクスを観察した。発光強度のコンタープロットの結果を Fig. 12 に示す。雰囲気ガス圧力 1000 Pa では Fig. 11(III)における 2  $\mu\text{s}$  の時間領域では明確に混合を観察できなかったが 20  $\mu\text{s}$  まで観察すると Si と Ge のプルームの混合が観察された。雰囲気ガス圧力 2000 Pa では 1.5  $\mu\text{s}$  程度からプルームが後退していた。Fig. 11(IV)よりも若干長い時間から後退を始めているのは長時間の撮影ではゲート時間を長くしているためと考えられる。その後、約 4  $\mu\text{s}$  後にはプルームは再び前進し 10  $\mu\text{s}$  程度で Si と Ge プルームは衝突し部分的な混合が見られた。雰囲気ガス圧力 3000 Pa 以上では、20  $\mu\text{s}$  までプルームが分離したままで、混合は見られなかった。

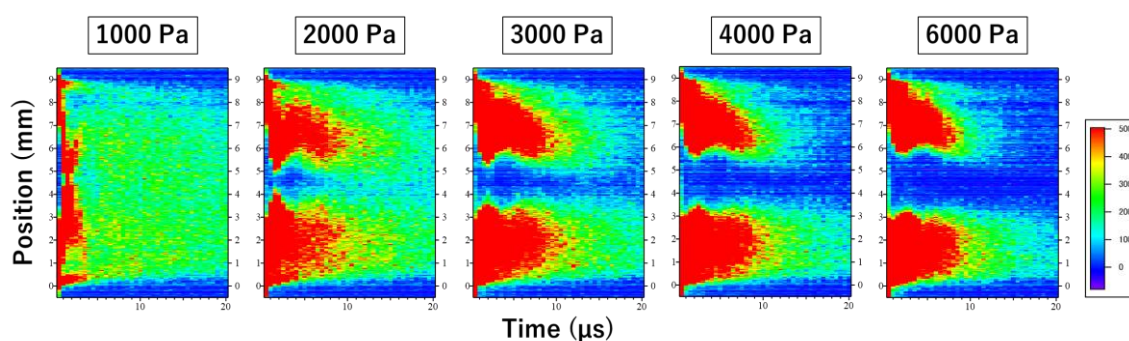


Fig. 12 He 雰囲気ガス中でのレーザー照射後 20  $\mu\text{s}$  までのプルーム発光強度の位置および時間依存性のコンタープロット

### 2-3-4 雰囲気ガス種依存性

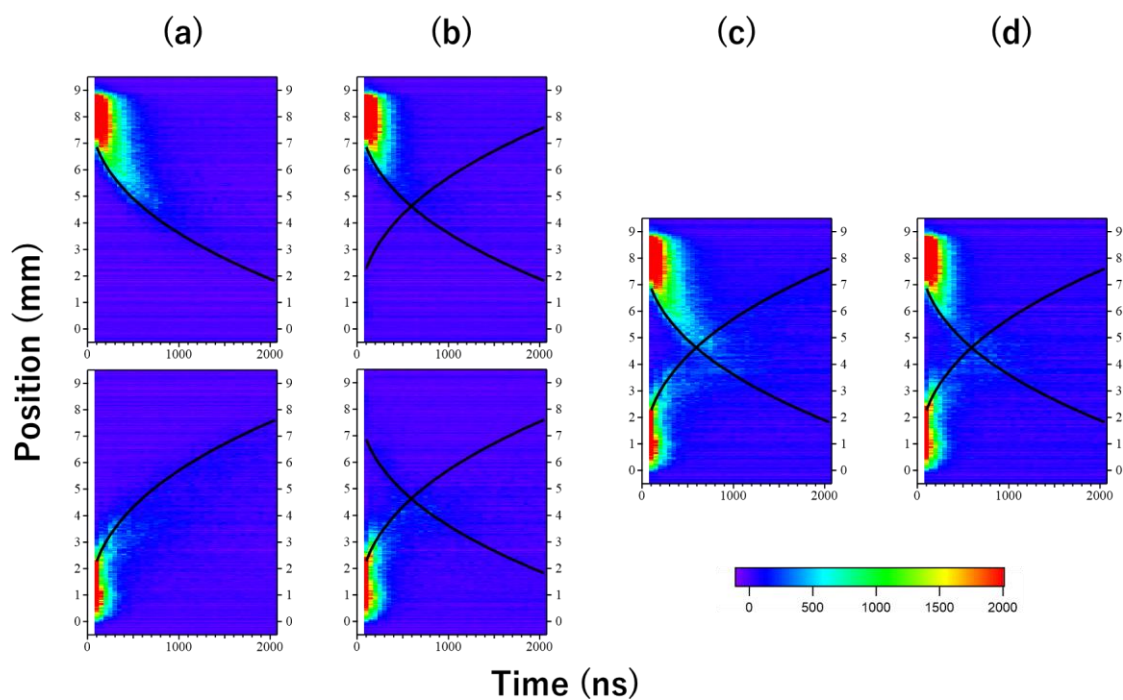
プルーム進展の雰囲気ガス種依存性を比較するために、Ar 雰囲気ガス中での S-PLA と D-PLA のプルーム発光の測定を行った結果のコンタープロットを Fig. 13(I)~(VI)に示す。雰囲気ガス He の条件と同様に(a)には Si または Ge における S-PLA の分光後の測定結果、(b)に D-PLA における分光後の Si または Ge の発光の測定結果、(c)、(d)はそれぞれ(a)、(b)の Si および Ge のグラフを数値的に足し合わせた結果である。衝撃波の進展は雰囲気ガス He の場合と同様に見積り、黒線で示す。(2)式から予想した通り、He と Ar の分子量は約 10 倍異なっているため Ar 雰囲気ガス圧力が He のその 1/10 の時にプルームおよび衝撃波の進展は He 雰囲気中と同等であった。



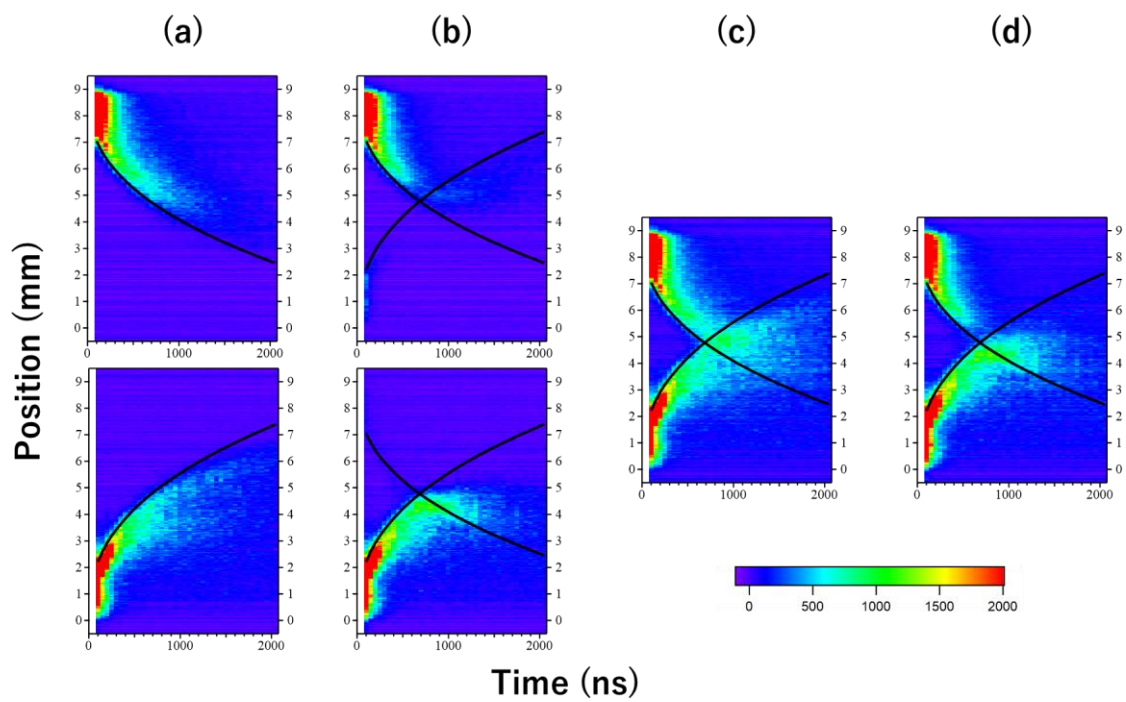
Ar の場合でも He と同様に (a) と (b) を比較すると対向衝撃波と衝突する以前は S-PLA でも D-PLA でもプルームの進展は同様であるが、対向衝撃波との衝突直後からプルームの進展が停滞または後退していることがよく分かる。Ar の場合も 200 Pa 以下 (Fig.13(I)~(IV)) では純粋に対向プルームの影響とは言えないが 250 Pa 以上 (Fig.13(V), (VI)) では対向衝撃波との衝突後にプルームが後退していることがわかる。

He と比較してプルームの発光強度が低く、図からは確認しにくいですが、雰囲気ガス圧力 50、100 Pa (Fig.13(I), (II)) では Si プルームと Ge プルームは混合していた。150、200 Pa (Fig.13(III), (VI)) では Si プルームと Ge プルームが衝突し少量の混合が発生した後にプルームの後退現象がみられた。250 Pa 以上 Fig.13(V), (VI)) では対向衝撃波との衝突によって CF は後退し、プルームの混合は見られなかった。

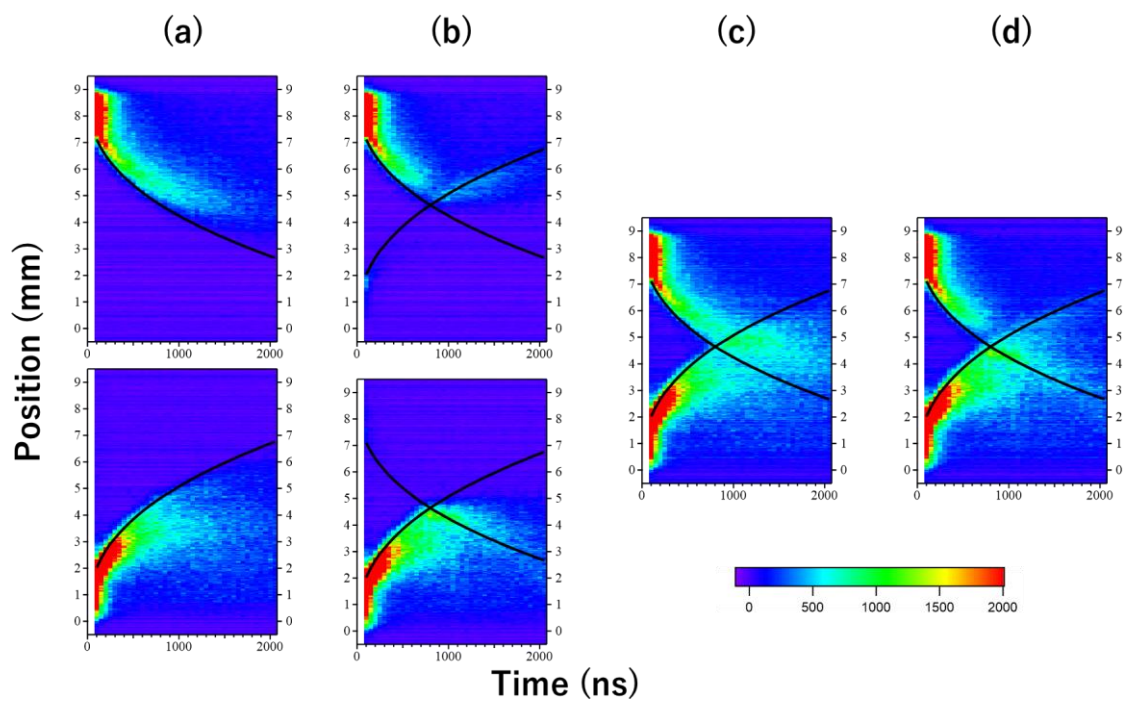
( I ) 50 Pa



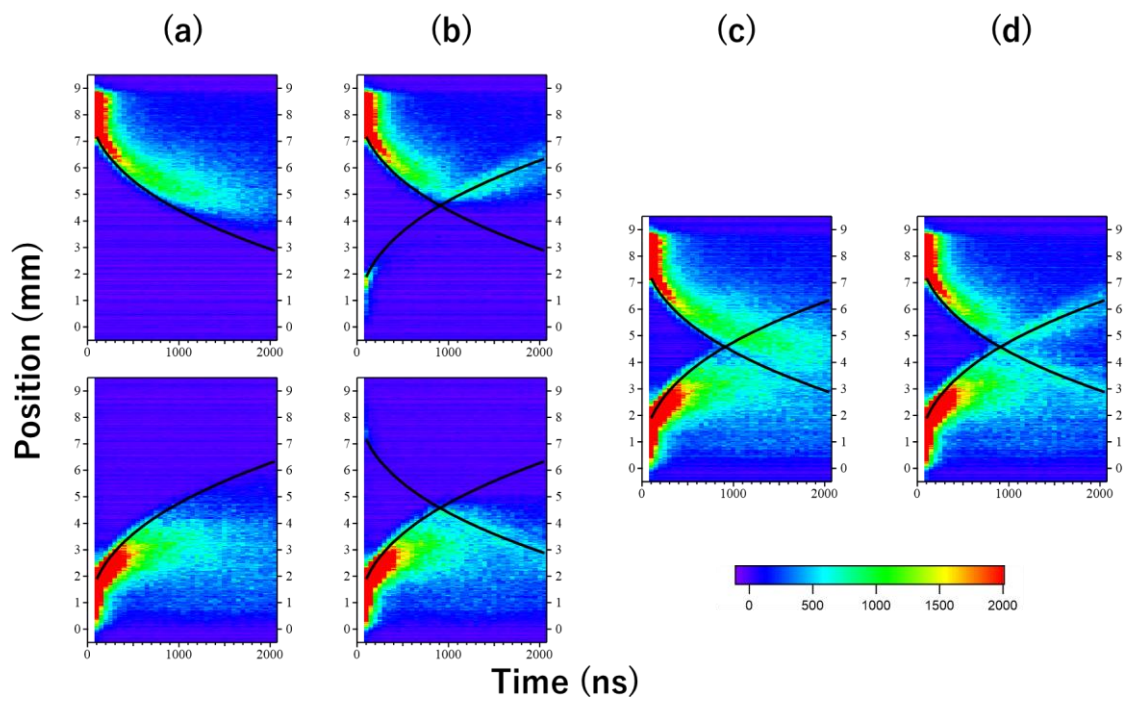
(II) 100 Pa



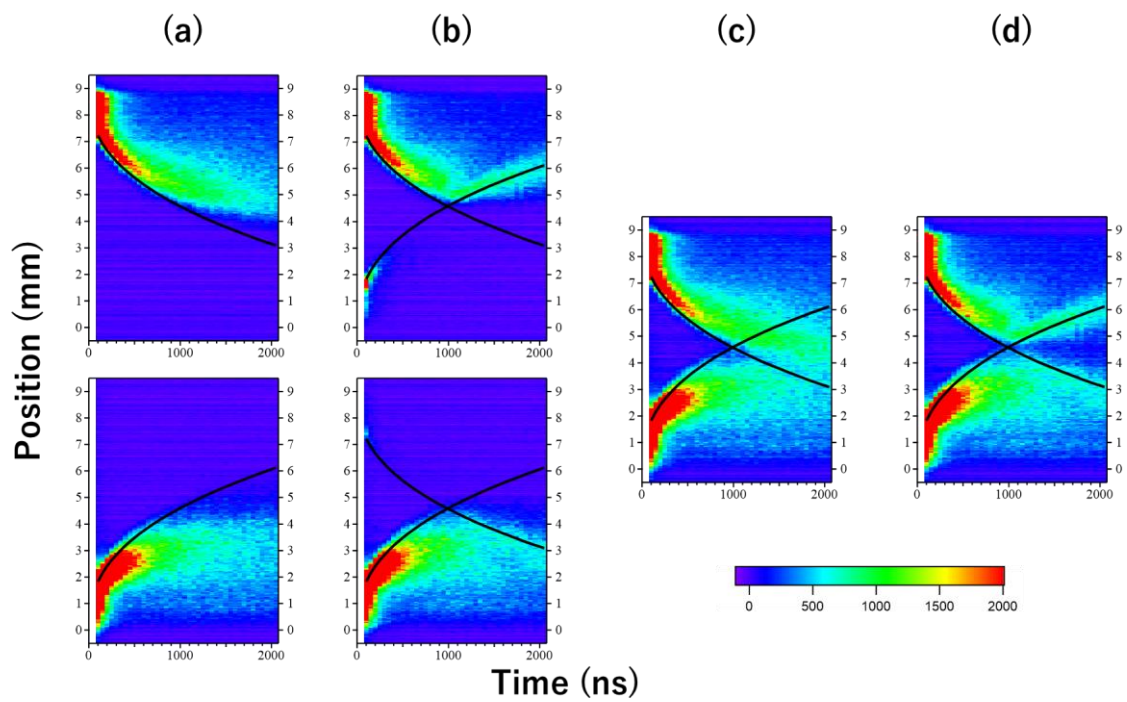
(III) 150 Pa



(IV) 200 Pa



(V) 250 Pa



(VI) 300 Pa

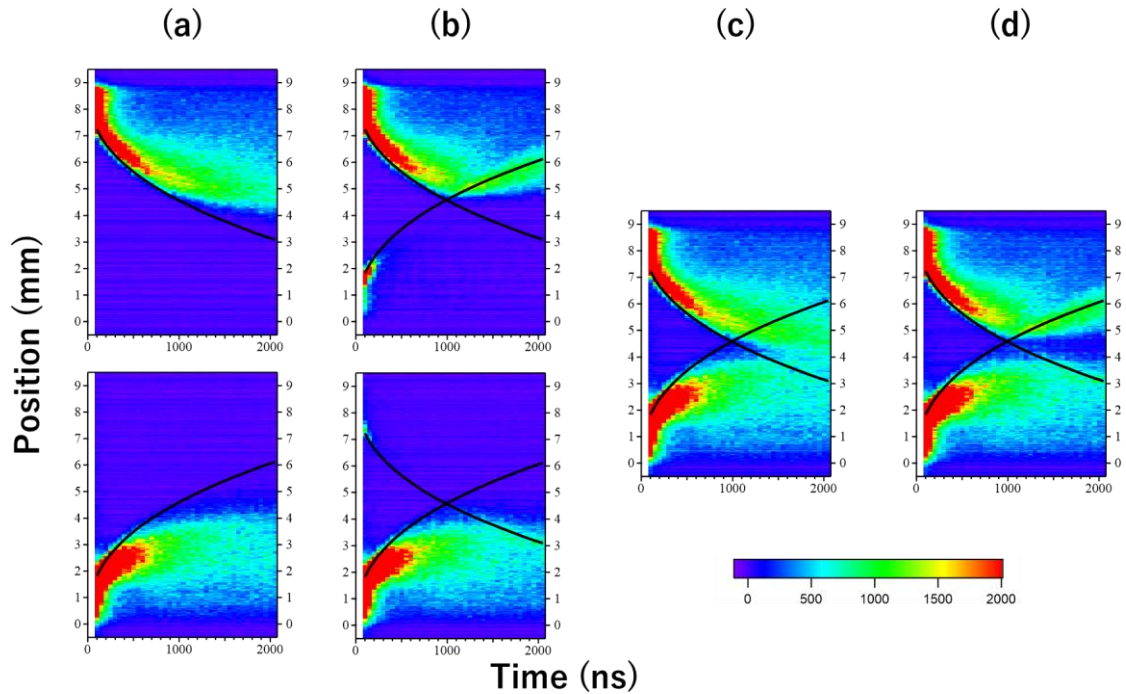


Fig.13 雰囲気 Ar ガス圧力(I)50 Pa、(II)100 Pa、(III)150 Pa、(IV)200 Pa、(V)250 Pa、(VI)300 Pa における S-PLA 法および D-PLA 法でのプルーム発光強度の位置および時間依存性のコンタープロット。(a)上図 S-PLA における Ge プルーム、(a)下図 Si プルームの発光強度、(b)上図 D-PLA における Ge プルーム、(b)下図 Si プルームの発光強度、(c)S-PLA 法の結果である(a)の2つグラフを数値的に足し合わせた発光強度、(d)D-PLA 法の結果である(b)の2つのグラフの数値的に足し合わせた発光強度。



### 2-3-5 Si プルームと Ge プルームの混合の定量化

複合ナノ構造を制御するためには気相状態での Si プルームと Ge プルームの混合または分離の定量化が重要である。そこで雰囲気ガス He の結果である Fig. 11 および Ar の場合の Fig.13 の元になる縦軸発光強度と進展距離の関係から、Si プルームと Ge プルームの混合度合いの定量化を行った。

Fig. 14 に示したように Si と Ge プルームが混合した領域の Si と Ge の発光面積強度の和を全体の発光強度の総和で割った値を混合度合いと定義した。He 雰囲気ガス中での混合割合の時間変化を Fig. 15 に示す。雰囲気ガス圧力 300 Pa と 500 Pa では Si プルームと Ge プルームが衝突直後から混合割合が急峻に増加していき、300Pa では 100 %まで達するが、500 Pa では約 60 %までしか増加しなかった。雰囲気ガス圧力 1000 Pa では Si と Ge プルームの衝突後に 10 %程度混合するが、時間経過と共に混合割合は低下し、1000ns 後にはほぼ混合割合は 0 %に戻った。2000 Pa では 2つのプルームは混合せず、観察時間の間では、混合割合は 0 %のままであった。3000 Pa の混合割合は 2000 Pa と同様に混合割合は 0 %であったため図は割愛した。

同様に雰囲気ガス Ar の結果を Fig. 16 に示す。雰囲気ガス圧力 50 Pa ではプルームの衝突後 400 ns で 100%の混合割合となった。100 Pa、150 Pa、200 Pa では衝突後に混合割合は増加し、最大の混合割合はそれぞれ約 20 %、10 %、5 %となったが、時間経過と共に徐々に混合割合が低下していた。特に 200 Pa では 2000 ns 経過後には混合割合が 0 %まで戻っていた。250 Pa と 300 Pa ではすべての時間においてプルームの混合は 0 %であった。

このように混合割合は雰囲気ガス圧力に依存するため、雰囲気ガス He と Ar における最大混合割合の雰囲気ガス圧力依存性を Fig. 17 に示す。縦軸を最大混合割合とし、He の雰囲気ガス圧力を下軸に赤色で示し、Ar の雰囲気ガス圧力を上軸に青色で示している。He では 1000 Pa、Ar では 100 Pa 以下で最大混合割合は急激に増加している。

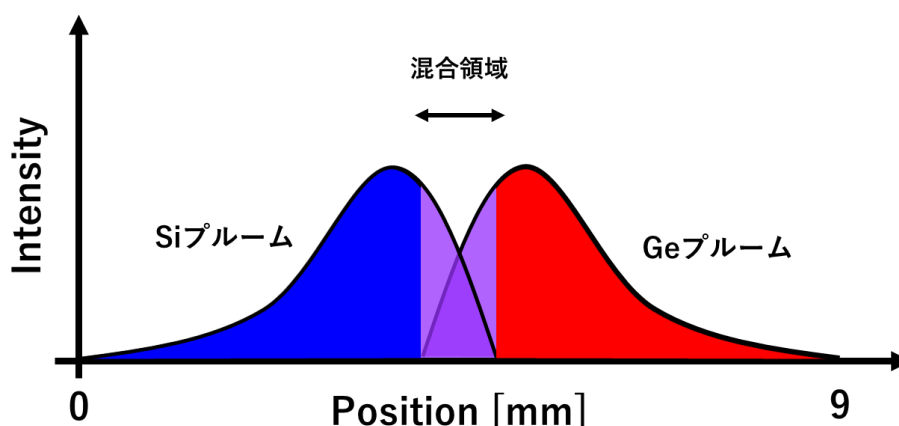


Fig. 14 Si と Ge 発光プルームの混合領域の定義

雰囲気ガス He

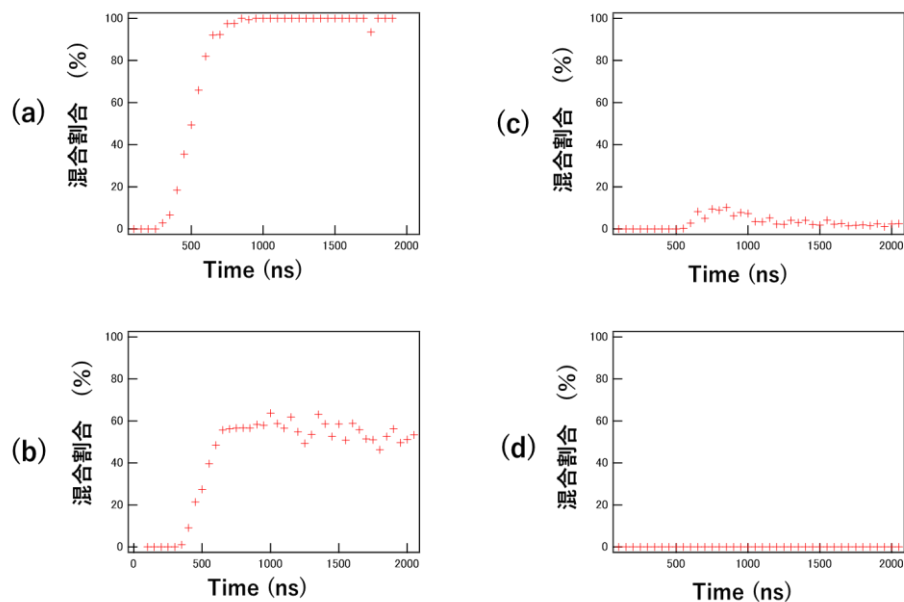


Fig. 15 He 雰囲気ガス中での混合割合の時間変化。雰囲気ガス圧力(a)300 Pa、(b) 500 Pa、(c)1000 Pa、(d)2000 Pa。

雰囲気ガス Ar

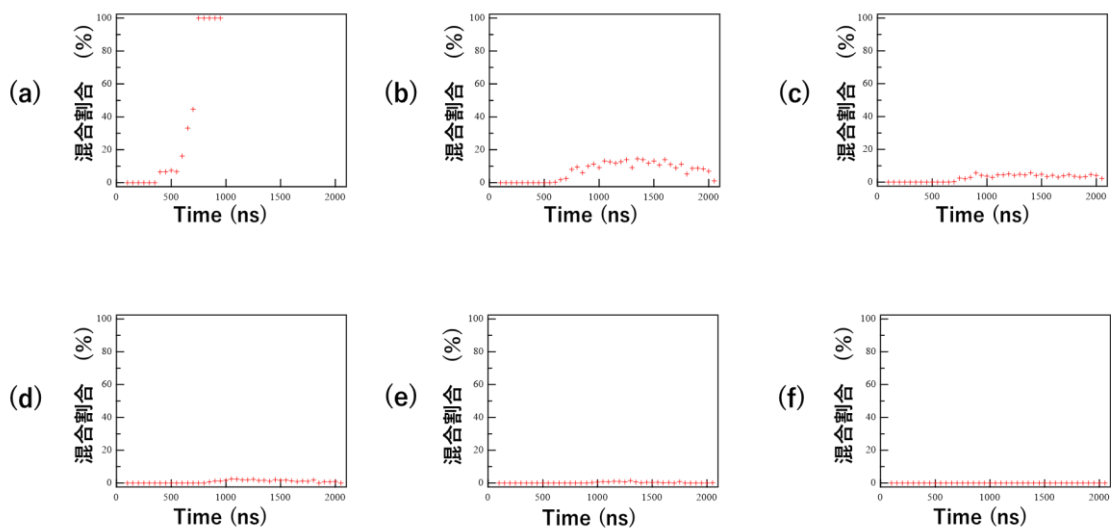


Fig. 16 Ar 雰囲気ガス中での混合割合の時間変化。雰囲気ガス圧力(a)50 Pa、(b)100 Pa、(c)150 Pa、(d)200 Pa、(e)250 Pa、(f)300 Pa。

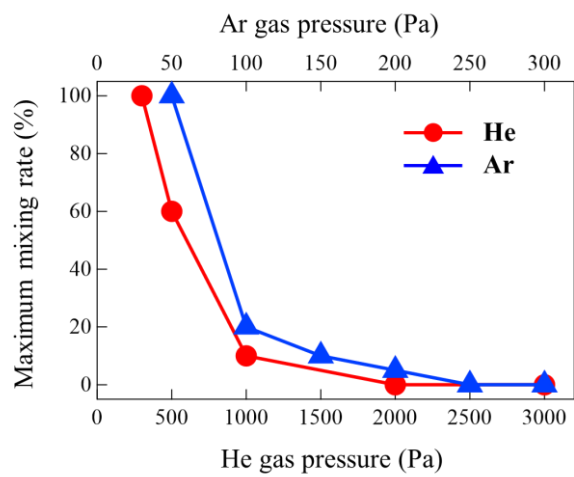


Fig. 17 He 及び Ar 雰囲気における最大混合割合の雰囲気ガス圧依存性。

## 2-4 考察

### 2-4-1 He ガス中でのプルーム進展に対する衝撃波の影響

#### 2-4-1-1 平均自由行程とクヌーセン数の見積もり

CFの進展はすべてのガス圧力下において点源爆発モデルで再現できた。これはすべてのガス圧力下で衝撃波が形成されていることを示す。Heでは2000 Pa以上、Arでは250 Pa以上では、対向衝撃波との衝突によってプルームの進展速度が変化している。対向衝撃波が対向プルームに強い影響を与えるためには、プルームのサイズに対して対向衝撃波が連続体（流体）と見なせなければならない。そこで対向衝撃波の連続体近似の可否を確認するためにクヌーセン数  $Kn$  を評価する。衝撃波の進展速度およびプルームの進展速度は Si と Ge でほぼ同等である為、Ge プルームが形成する衝撃波と Si プルームの CF の衝突に絞って議論する。Si が形成した衝撃波の Ge プルームへの影響に関しても同様であると考えて大きな問題はない。クヌーセン数  $Kn$  は以下の式で表される。

$$Kn = \lambda / A \quad (4)$$

ここでの  $A$  は基本長である。本研究では Ge が形成する対向衝撃波の Si プルームに対する流体性を見積もるために、基本長  $A$  には Si 発光プルームの半値全幅程度とし  $1.0 \times 10^{-3}$  m を用いた。 $\lambda$  は Ge プルームによって形成された対向衝撃波面後方の平均自由行程である。

そこで Ge プルームによって形成された衝撃波の衝撃波面後方の平均自由行程を見積もる。対向衝撃波を形成している原子は雰囲気ガスである He 原子である。気体分子の平均自由行程  $\lambda$  は

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} \quad (5)$$

と表せる。ここで  $\sigma$  は原子の有効断面積、 $n$  は原子の数密度である。原子の有効断面積には He 原子のファンデルワールス半径(140 pm)を用いた。

衝撃波の密度はランキン・ユゴニオの関係式より求めることができる。雰囲気ガス He の初期密度を  $\rho_0$ 、衝撃波面背後の密度を  $\rho_1$ 、比熱比を  $\gamma$ 、衝撃波面の進展の速度のマッハ数を  $M_a$  とした場合の衝撃波面前後の密度比  $\rho_1/\rho_0$  は次式で表せる。

$$\frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{(\gamma + 1) M_a^2}{(\gamma - 1) M_a^2 + 2} \quad (6)$$

また衝撃波のマッハ数  $M_a$  は実験結果における対向衝撃波と CF が衝突した時刻での衝撃波の進展速度  $v_{SF}$  より(7)式から見積もった。

$$M_a = \frac{v_{SF}}{a} \quad (a: \text{音速}) \quad (7)$$

音速  $a$  は以下で表される。

$$a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (8)$$

ここで  $\gamma$  は比熱比、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $M$  は分子量である。温度  $T$  は He 気体中の温度を室温 300 K として計算した。この計算より求めた衝撃波面背後の平均自由行程  $\lambda$  とクヌーセン数  $Kn$  の雰囲気ガス圧力依存性を Fig. 18 に示す。 $Kn$  が 0.01 より十分小さい場合が連続体近似を適用できる目安とされている。

Fig. 18 から He ガス圧力が 2000 Pa および 3000 Pa では対向衝撃波をプルームに対して連続体として取り扱うことに問題は無く、高ガス圧力下でのプルームの後退の原因は対向プルームが形成した衝撃波の影響であると考えられる。一方、Fig. 11(I)、(II) に示したようなプルームの混合が起こっている条件である雰囲気ガス圧力 300 Pa および 500 Pa において見積もられた  $Kn$  は 0.01 程度である。これは前述のように連続体近似が適用できる目安の境界付近である。見積もったクヌーセン数が雰囲気ガス圧の低下と共に大きくなり、連続体とみなせなくなる傾向があることと実験結果から 300 Pa および 500 Pa では分子流的振る舞いが現れ、プルームの混合が起こっていると考えられる。

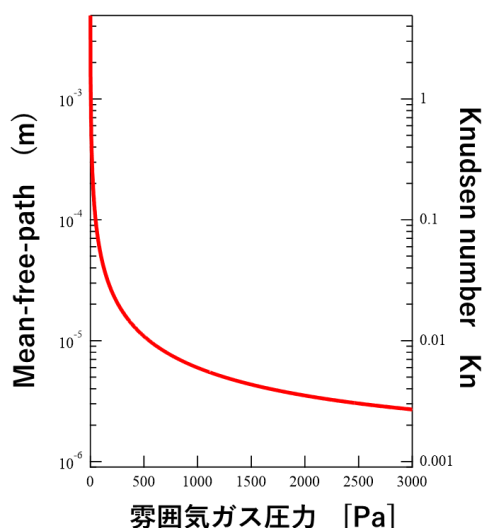


Fig. 18 CF と衝突時の対向衝撃波面直後の平均自由行程及びクヌーセン数の He 雰囲気ガス圧力依存性

## 2-4-1-2 数値シミュレーションとの比較

雰囲気ガス圧力 2000 Pa、3000 Pa において観察されたプルームの後退の原因を対向衝撃波の影響と推測した。しかし本研究の実験系では CF 分離領域の衝撃波を観測することはできないため、ブラスト波領域の外挿として衝撃波を見積もっている。そこでこの見積もりが妥当であるかを確認する必要がある。数値シミュレーションを用いれば対向衝撃波がプルーム進展に与える影響を可視化できる。そこで本研究の実験結果を木下らによる 2 次元軸対称圧縮性オイラー方程式を用いた数値シミュレーション[54]と比較を行った。この計算ではガスの混合は考慮されていない。He 雰囲気ガス中で伝搬する Si と Ge のジェットの数値計算結果について Fig. 11 と同様なコンタープロットを Fig. 19 に示す。雰囲気ガス圧力 1000 Pa における結果を(a)から(d)に、雰囲気ガス圧力 3000 Pa における結果を(e)から(h)に示す。プルーム発光強度に対応する Si および Ge の密度を(a)、(e)に示す。圧力を示す結果を(b)、(f)に示し、SF に相当する圧力の微分値（コンピュータシュリーレン）を(c)、(g)に示す。また(a)、(c)の重ね合わせ、(e)、(g)の重ね合わせをそれぞれ(d)、(h)に示す。2000 Pa 及び 3000 Pa の実験結果で見られたプルーム進展の後退現象が 3000 Pa の数値計算結果である Fig.19(e)でも明確に確認され、対向の SF が CF を透過後に後退が開始していた。また 1000 Pa の数値計算でも衝突直後の進展の後退が確認されたが、3000 Pa と比較すると後退は弱かった。数値計算結果との良い一致から実験結果のプルーム進展の後退現象の原因が対向衝撃波の影響によるものであることが確認された。

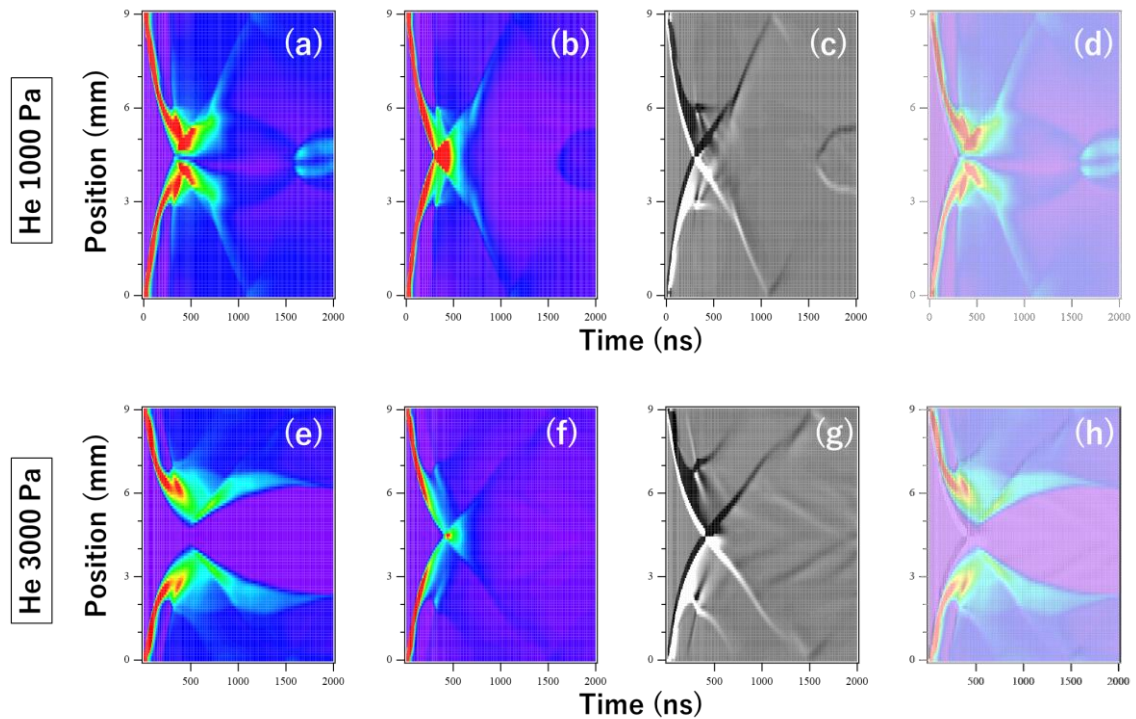


Fig. 19 数値シミュレーションにおける衝撃波の進展及びプルームダイナミクス  
 He 雰囲気ガス圧力 1000 Pa における (a) Si および Ge の密度、(b) 圧力、(c) 圧力の微分値 (SF)、(d) (a)と(c)の重ね合わせ。  
 He 雰囲気ガス圧力 3000 Pa における (e) Si および Ge の密度、(f) 圧力、(g) 圧力の微分値 (SF)、(h) (a)と(c)の重ね合わせ。

### 2-4-1-3 ショックインピーダンスによる考察

雰囲気ガス圧力 2000 Pa 以上でのプルームの後退は対向衝撃波による影響であることが明らかになった。しかしクヌーセン数が小さな完全流体とみなせる場合であっても対向衝撃波と衝突後にプルームが後退することは自明ではない。対向衝撃波の進行する流体への影響はショックチューブモデルで衝撃インピーダンスを用いて議論されている [57,58]。本研究ではプルームがショックチューブ内で膨張する流体に相当する。衝撃インピーダンス  $I$  は

$$I = \rho U \quad (9)$$

と表せる。ここで  $\rho$  は質量密度、 $U$  は衝撃波面と波面が進行する場との相対速度である。

衝撃波がコンタクトフロントに衝突した際のコンタクトフロントの速度の変化は衝突前後のショックインピーダンスの関係で考察できる。

Fig. 20 に実験結果を一次元衝突モデル化して、衝撃波の進行とコンタクトフロントの進行を時空図を用いて図示する。青色の実線は Ge プルームが形成した SF、赤色の実線は Si プルームが形成した SF、赤色の破線は Si プルームの CF を示している。ここでは Si プルームと Ge プルームが形成した衝撃波との衝突を考察するため Ge プルームの CF は省略した。点 A は Ge プルームが形成した衝撃波の初期位置、B は Ge プルームの衝撃波が Si の衝撃波と衝突した位置、C は Ge プルームが形成した衝撃波が Si のプルームと衝突した位置、D は Ge プルームが形成した衝撃波の最終位置とする。また a は Si プルームの初期位置、e は Si プルームの最終位置である。衝撃インピーダンス  $I$  の添え字は線分を示しその線分における衝撃インピーダンスを示す。(a)は衝撃インピーダンスが  $I_{CD} > I_{BC}$  の場合、(b)は  $I_{CD} = I_{BC}$  の場合、(c)は  $I_{CD} < I_{BC}$  の場合を図示している。また Fig. 20(a)に示すように  $I_{CD} > I_{BC}$  の時には CF は対向衝撃波と衝突しても速度が減少するのみでその方向は変わらない。Fig. 20(b)に示すように  $I_{BC} = I_{CD}$  の時はインピーダンスマッチングの条件で、CF は対向衝撃波と衝突後静止する。そして Fig. 20(c)に示すように  $I_{BC} > I_{CD}$  の時にのみ、CF は対向衝撃波と衝突後後退する。したがって本実験の条件で  $I_{BC} > I_{CD}$  が満たされていなければ対向衝撃波と衝突しても後退はしないことになる。

雰囲気ガス He : 3000 Pa における D-PLA のコンタープロットを Fig. 21(a)に示す。四角の内部は Si プルームと Ge プルームの膨張によって形成された He 原子からなる衝撃波の衝突に注目したものである。この四角の内部を一次元モデルと対応させて簡略化すると Fig. 21(b)のようになる。青実線は衝撃波の先端である SF を示し、a-C-e で表せる破線は Si プルームの CF を示している。また考察に重要な領域は(I)から(V)で示した。ここで、V 領域の速度はショックチューブモデルと異なり分布をもち、C 点近傍では、負の速度を持つことに注意が必要である。この負の速度を踏まえると SF および CF の速度は V 領域の C 点近傍の相対速度で考える必要がある。

CF と衝突前の C 点近傍の V 領域の衝撃インピーダンスを  $I_{BC}$ 、衝突後の C 点近傍の IV 領域の衝撃インピーダンスを  $I_{CD}$  とすると、 $I_{BC} < I_{CD}$  の場合は CF の速度は衝撃波と衝突後、低下するが C 点近傍の IV 領域の V 領域に対する相対速度は正の速度である。 $I_{BC} = I_{CD}$  のインピーダンスマッチング条件の時は衝撃波と衝突後に反射衝撃波は生じずプルームの C 点近傍の V 領域と IV 領域の相対速度は 0 となる。 $I_{BC} > I_{CD}$  の場合は CF の速度は衝撃波と衝突後に C 点近傍の IV 領域の V 領域に対する相対速度が負の速度となる。V 領域の C 点近傍は負の速度を持つので  $I_{BC} > I_{CD}$  を満たせばプルームの絶対速度は負となり後退することになる。

対向衝撃波は点 C で衝突する直前までは速度  $U_{BC}$  で領域 II に向かって進展している。一方 CF と衝突直後は速度  $U_{CD}$  で領域 III に向かって進展していく。これらより先に述べた衝撃インピーダンス  $I$  は以下のようなになる。



$$I_{BC} = \rho_{II} U_{BC} \quad (4)$$

$$I_{CD} = \rho_{III} U_{CD} \quad (5)$$

ここで、 $I_{BC}$  は先に述べた CF と衝突前の C 点近傍の V 領域の衝撃インピーダンス、 $\rho_{II}$  は C 点近傍の II 領域の密度、 $U_{BC}$  は C 点近傍の IV 領域の V 領域に対する相対速度、 $I_{CD}$  は先に述べた CF と衝突後の C 点近傍の IV 領域の衝撃インピーダンス、 $\rho_{III}$  は C 点近傍の III 領域の密度、 $U_{CD}$  は C 点近傍の IV 領域の V 領域に対する相対速度である。衝撃インピーダンス  $I_{BC}$  と  $I_{CD}$  の大小関係で衝撃波と衝突後の CF の進展が決定されるため、 $\rho_{II} U_{BC}$  と  $\rho_{III} U_{CD}$  の大小関係を考察する。

まず対向衝撃波と CF との衝突前に点 B において衝撃波同士が衝突している。本実験においては衝撃波の直接的な観察は行っておらず、点 B 前後による衝撃波の速度変化の詳細は考慮できていない。しかし Fig. 19 の数値シミュレーションの結果及びその他の論文 [29,39] より衝撃波同士の衝突後の速度変化は少ないと考えて良さそうである。点 C 前後での対向衝撃波の速度変化に関しても同様に Fig. 19 の数値シミュレーションの結果より  $U_{BC} \sim U_{CD}$  が成り立つと考えられる。

次に  $\rho_{II}$  と  $\rho_{III}$  の関係をポイントブラスト波モデルを用いて考える。S-PLA におけるポイントブラスト波モデルにおける距離と密度の関係は Sedov 解 [59] によって表すことができる。Sedov 解は自己相似解であり、密度と位置は規格化でき、雰囲気ガスの密度  $\rho_0 = 1$ 、SF が位置  $r=1$  と規格化した Sedov 解を Fig. 22 に示す。 $\rho_{II}$  は Fig.22 の SF の直後に対応する。また  $\rho_{III}$  は CF の直後である。Fig.22 における CF の位置は SF の位置よりも後方、すなわち  $r < 1.0$  に存在し CF の密度は SF の密度より小さい。つまり SF 直後の密度である  $\rho_{II}$  と比較して CF 直後の密度である  $\rho_{III}$  は小さく  $\rho_{II} > \rho_{III}$  の関係が成り立つ。

これらの条件は衝撃インピーダンス  $I_{BC} > I_{CD}$  の関係を満たし、しかも V 領域の速度が負であるため、衝撃波の衝突後に CF が後退を示すことになる。このように D-PLA の場合、対向衝撃波との衝突後にプルームの進展は後退するという実験結果と一致する。

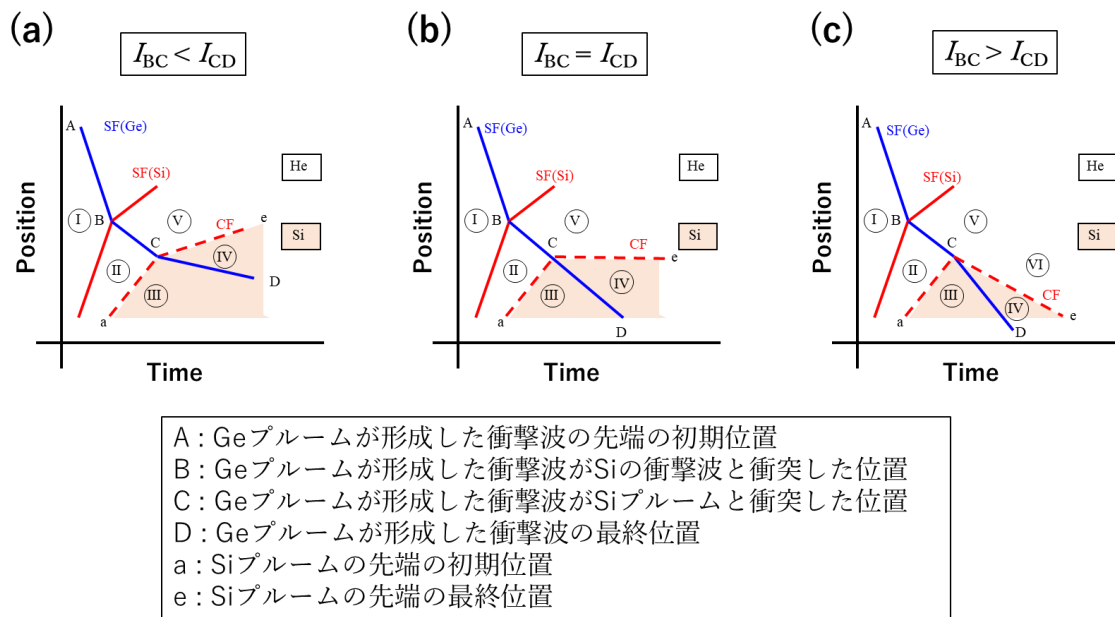


Fig. 20 一次元衝突モデルにおける SF と CF の進展の変化。(a)  $I_{BC} < I_{CD}$  の場合、(b)  $I_{BC} = I_{CD}$  の場合、(c)  $I_{BC} > I_{CD}$  の場合。青色の実線は Ge プルームが形成した SF、赤色の実線は Si プルームが形成した SF、赤色の破線は Si プルームの CF を示す。

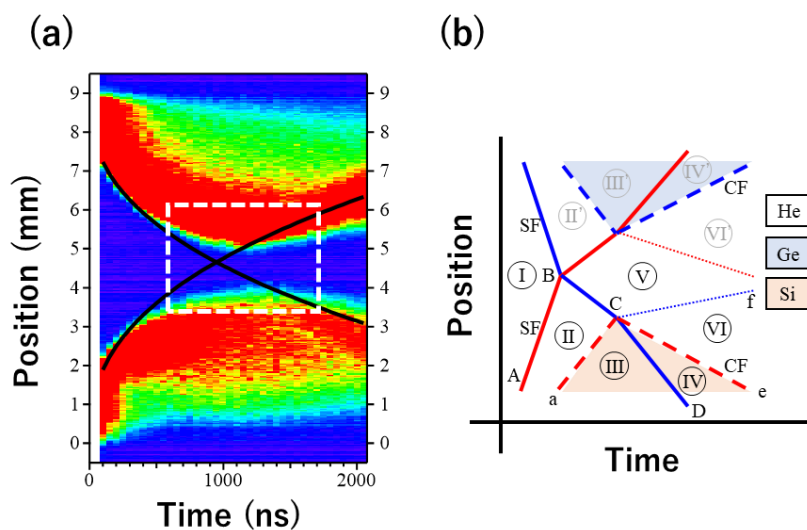


Fig. 21 (a) 雰囲気ガス He : 3000 Pa における D-PLA の実験結果、(b) 衝撃波とコンタクトフロントの進展の衝突前後の概略図。

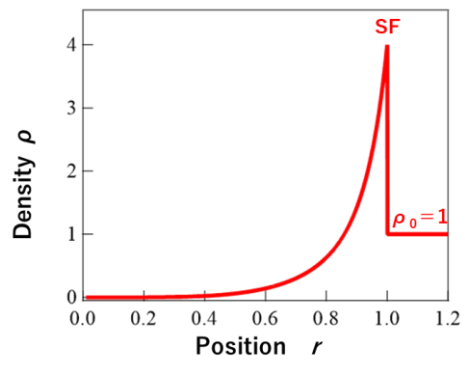


Fig. 22 ポイントブラスト波モデルにおける雰囲気ガス密度 $\rho_0=1$ 、SF の位置  $r=1$  と規格化した際の密度分布。

## 2-4-2 雰囲気ガス種の影響

### 2-4-2-1 対向衝撃波の効果の雰囲気ガス種依存性

本節では雰囲気ガスが He と Ar の場合において対向衝撃波の影響の違いを比較する。He の時と同様に、Ar 原子によって形成された衝撃波面前後の密度変化を見積もり、平均自由行程とクヌーセン数  $Kn$  を見積もった。ここで基本長は He の時と同様に 1 mm とした。その衝撃波の後方の平均自由行程及びクヌーセン数を見積もった結果を、雰囲気ガス密度の関数として Fig. 23 に示す。ここでは横軸が雰囲気ガス圧力ではなく雰囲気ガス密度に変更しているため注意が必要である。雰囲気ガス密度の関数として議論するのは前述したとおり、(2)式で表されるポイントブラスト波モデルにおける衝撃波の位置は密度に依存しているため、プルームの進展を比較するには雰囲気ガス圧力依存性よりも雰囲気ガス密度依存性で比較する方が適切なためである。Ar 雰囲気ガスの平均自由行程が He 雰囲気ガスの平均自由行程よりも長い方にシフトしているのは主に Ar 原子が重く、同じ質量密度で原子数密度が少なくなり平均自由行程が長くなったためである。Ar 雰囲気ガスでは圧力 250 Pa および 300 Pa のときには Fig. 13 に示したように対向衝撃波との衝突後、プルームは後退している。この時のクヌーセン数  $Kn$  の見積もりは 0.01 程度になっており、連続体近似が成り立つ境界領域である。しかし、実験結果は対向衝撃波との衝突によってプルームが後退することを示しており、Ar の場合は境界領域の  $Kn$  に対しても連続体的振る舞いをしていると考えられる。

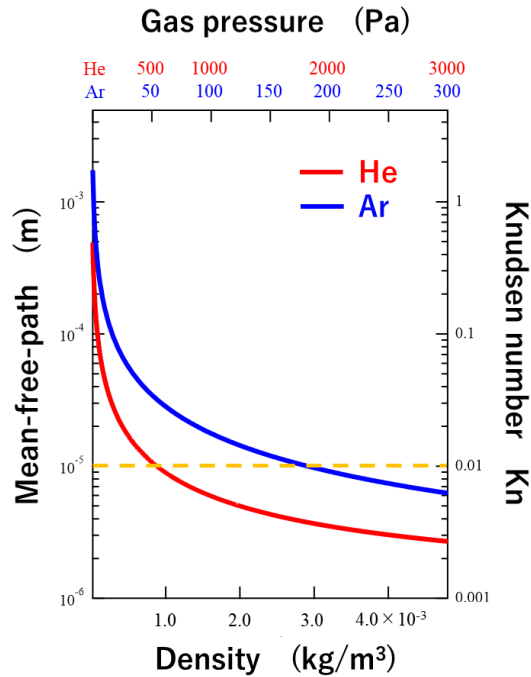


Fig. 23 衝撃波面後方の雰囲気ガスの平均自由行程及びクヌーセン数の雰囲気ガス密度依存性 (赤実線: He、青実線: Ar)

#### 2-4-2-2 プルーム混合の雰囲気ガス種依存性

2-3-5 節で混合割合を定量化した結果を述べた。混合割合の雰囲気ガス種依存性を考えるためには衝撃波の進展が同じ条件で比較する必要がある。そこで 2-3-4 節で述べたように雰囲気ガス中でのプルームの混合割合の最大値は雰囲気ガスの圧力ではなく質量密度で整理する必要がある。その結果を Fig. 24 に示す。このように同じ質量密度、すなわち同じ衝撃波の進展であっても Ar 雰囲気ガス中の方が混合割合は大きい。これは Ar の方が He よりも平均自由行程が長いためであると考えられる。そこで平均自由行程で整理した図を Fig. 25 に示す。同じ平均自由行程を比較すると、Ar 雰囲気ガス中よりも He 雰囲気ガス中の方が、混合の度合いが大きい。このことは、平均自由行程だけでは混合が説明できない。同じ平均自由行程の場合、対向衝撃波との衝突が始まる時刻は Ar の方が遅くなる。この時、Ar の方がより CF が SF と分離した領域で衝突すると実験結果を説明できる。このように、He 雰囲気ガス中と Ar 雰囲気ガス中での結果の違いは、平均自由行程だけでなく、衝突時の SF と CF の位置関係も考慮に入れる必要があることを示唆している。

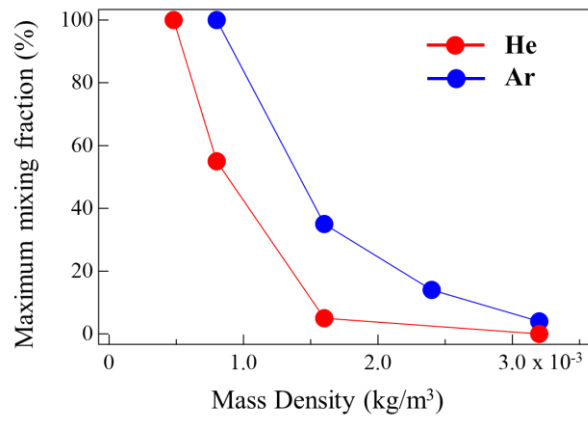


Fig.24 プルームの混合割合の雰囲気ガス質量密度依存性 (He:赤、Ar:青)

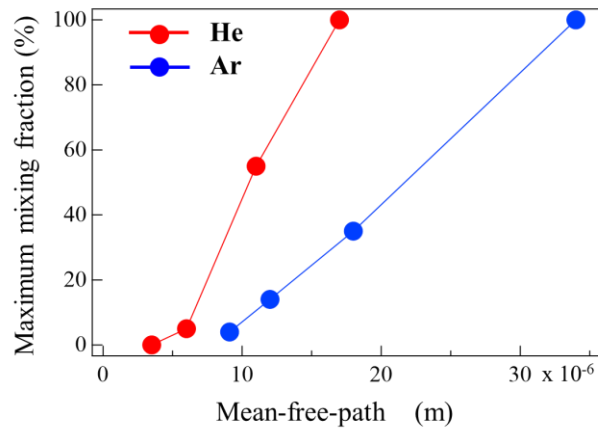


Fig.25 プルームの混合割合の平均自由行程依存性(He:赤、Ar:青)

## 2-5 結論

本研究では複合ナノ粒子の作製のために、2つのプルームを衝突させる D-PLA 法を用いた。ナノ粒子はプルームから気相成長するため、2つのプルームの相互作用を理解することが重要である。そこで本研究ではターゲットに Si と Ge を用い、分光器を通して ICCD カメラでプルームの進展を測定した。異なるターゲットを用いたのは複合構造作成のためであるが、プルーム衝突の観点からは分光することによって 2つのプルームの進展を独立に観察することが出来る。この手法を用いることによって、これまで観察されていなかった2つのプルームの進展による混合過程を観察することを可能とした。その結果、He 雰囲気ガス圧力 2000 Pa 以上ではプルームの衝突後、進展していたプルームが後退する現象がみられた。点源爆発モデルを用いて衝撃波の進展を見積もった結果から、後退の原因は対向衝撃波との衝突であることが示唆された。

衝撃波の進展はポイントブラスト波モデルを用いて見積もっているため他の方法による確認が必要である。そこで2次元軸対称圧縮性オイラー方程式を用いた数値シミュレーションと比較を行ったところ、やはり対向衝撃波との衝突後にプルームの後退がみられた。ショックインピーダンスの見積もりからも、後退する結果と矛盾しなかった。これらから、プルームの後退の原因は対向衝撃波との衝突が原因であることが明らかになった。衝撃波はプルームの前方を進展するため、2000 Pa では衝突直後にはプルームは混合しない。しかし、レーザー照射 20  $\mu\text{s}$  程度まで観察すると、その後プルームは再び中央付近まで進展し、若干の混合がおこる。He 雰囲気ガス圧力 6000 Pa 以上ではレーザー照射 20  $\mu\text{s}$  程度までの観察では混合が見られなかった。一方、500 Pa では中央部でほぼ 100%混合し、その後混合プルームは周辺に広がった。

これらは 2000 Pa 以上では連続体モデルで考察するのが妥当であるが、それ以下ではプルームの混合を考慮する必要があることを実験的に示したものである。プルームの混合を考える上で衝撃波直後の平均自由行程からクヌーセン数を見積もった。その結果 2000 Pa 以上では十分連続体モデルが適用できるとは言えないが、得られた実験結果は連続体モデルと矛盾のない結果となった。2000 Pa 以下における実験結果のプルーム混合から連続体モデルの適用範囲外となり流体的な振る舞いではなく分子流的振る舞いが支配的でありプルームは混合していると考えられクヌーセン数からの見積もりと大きな矛盾はなかった。

プルームの進展に対する雰囲気ガスの質量密度とクヌーセン数の影響を調べるために雰囲気ガスを He から Ar に変更して実験を行った。この結果からプルームの混合はクヌーセン数が重要な役割を示しているものの、クヌーセン数のみで決定されているわけではなく、衝突する時刻での CF と SF の分離等も考慮しなければならないことが分かった。

## 第3章 ナノ粒子の凝集と堆積構造の形成

### 3-1 はじめに

#### 3-1-1 PLA 法における薄膜・ナノ粒子の堆積

S-PLA では凝集構造が雰囲気ガス圧力に大きく依存することが知られている。雰囲気ガス圧力と基板に堆積した凝集構造の相関は Umezu らによって詳しく議論されている [60]。その要点を以下に述べる。雰囲気ガス圧力が低いときには薄膜が形成され、高いときにはナノ粒子の凝集構造が形成される。凝集構造を決定する要因として雰囲気ガス圧力は二次的要因であり、プルームのサイズとターゲット-堆積基板間距離の関係が凝集構造を決定する要因であると考えられている。この凝集構造の模式図を Fig. 26 に示す。ここでターゲットからプルームの最大進展までの距離を  $D_p$  とし、ターゲットから堆積基板までの距離を  $D_s$  とする。(a)は  $D_p > D_s$  の場合、(b)は  $D_p \leq D_s$  の場合、(c)は  $D_p \ll D_s$  の場合を示す。(a)のように  $D_p > D_s$  の場合プルームが気相状態で基板まで到達しており、基板上で固相へと状態変化する為、薄膜が形成される。(b)のように  $D_p \leq D_s$  の場合、プルーム内でナノ粒子が形成され、それが弾道的に基板に堆積していくことによって、基板上で柱状構造を形成していくと考えられる。(c)のように  $D_p \ll D_s$  の場合、プルーム内でナノ粒子が形成された後に、ナノ粒子のクラスター-クラスター凝集により繊維状構造を形成し、それが基板に到達すると考えられている。このように凝集構造は空間中で形成されたナノ粒子の閉じ込めと堆積基板の位置関係に強く依存している。

本研究ではこの考察を参考にして実験結果から D-PLA 法での凝集構造の形成過程を議論していく。



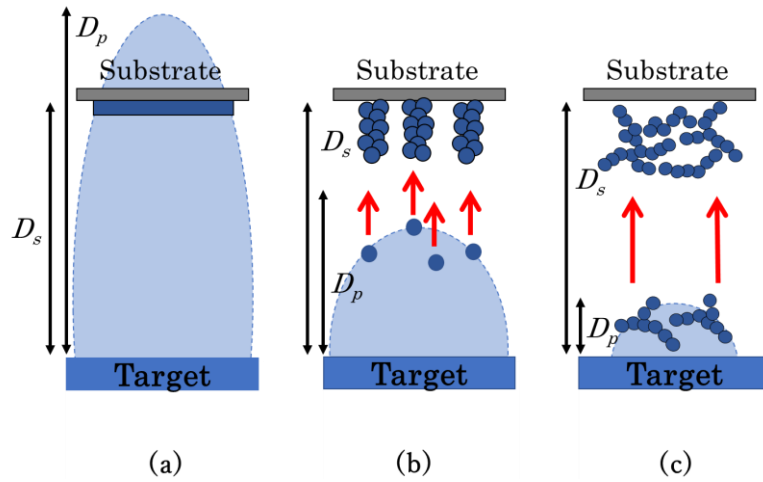


Fig. 26 プルームのサイズとターゲット-堆積基板間距離の関係に対する凝集構造。(a)  $D_p > D_s$  の場合での薄膜形成、(b)  $D_p \approx D_s$  の場合での柱状構造の形成、(c)  $D_p \ll D_s$  の場合での繊維状構造の形成。

### 3-1-2 D-PLA 法を用いた複合ナノ粒子の形成

前章で述べたようにプラズマ衝突の観点からプルームの衝突の研究例は多い。しかし複合ナノ粒子作成を目標とした研究は限られている。その中でも先駆的な研究として Jo らによる、D-PLA 法を用いたコア・シェル型のナノ粒子の作成が挙げられる [61]。Jo らはターゲットに Si と Ge を用いた D-PLA 法でコア・シェルナノ粒子を作製した。また構造に関してはコアが Ge でシェルが Si であるコア・シェル構造であり、その逆の構造は確認されなかった。彼らは構成する材料の表面張力とギブスの自由エネルギーから安定構造を議論して実験結果を説明することに成功している。

2 つのナノ粒子が分離してナノ粒子を形成する場合のギブスの自由エネルギー  $E_{\text{core1+core2}}$  は

$$E_{\text{core1+core2}} = -(V_{\text{core1}} \Delta G_{\text{core1}} + V_{\text{core2}} \Delta G_{\text{core2}}) + A_{\text{core1}} \gamma_{\text{core1}} + A_{\text{core2}} \gamma_{\text{core2}}$$

と表せる。ここで  $V$  と  $A$  は粒子の体積と表面積、 $\Delta G$  はバルクのギブス自由エネルギー、 $\gamma$  は表面張力である。

またコア・シェル構造形成のためのギブスの自由エネルギー  $E_{\text{core/shell}}$  は

$$E_{\text{core/shell}} = -(V_{\text{core}} \Delta G_{\text{core}} + V_{\text{shell}} \Delta G_{\text{shell}}) + A_{\text{core}} \gamma_{\text{core/shell}} + A_{\text{shell}} \gamma_{\text{shell}}$$

と表せる。ここで  $\gamma_{\text{core/shell}}$  はコアとシェルの界面における表面張力である。

ターゲットが Si と Ge の場合に適用すると構成され得るナノ粒子は、Si と Ge の 2 つの

ナノ粒子が形成される  $E_{\text{core}(\text{Si})+\text{core}(\text{Ge})}$  と、Si がコアで Ge がシェルのコア・シェル構造である  $E_{\text{core}(\text{Si})/\text{shell}(\text{Ge})}$  と、Ge がコアで Si がシェルのコア・シェル構造である  $E_{\text{core}(\text{Ge})/\text{shell}(\text{Si})}$  である。これら3つの構造におけるギブス自由エネルギーを計算すると

$$E_{\text{core}(\text{Ge})/\text{shell}(\text{Si})} < E_{\text{core}(\text{Si})/\text{shell}(\text{Ge})} < E_{\text{core}(\text{Si})+\text{core}(\text{Ge})}$$

となり Ge がコアで Si がシェルのコア・シェル構造が最安定であることが示され実験結果と矛盾がないことを示している。しかし、この計算では、ギブスの自由エネルギーは2種類のコア・シェル構造と Si と Ge ナノ粒子の形成の比較はされているが混晶構造とコア・シェル構造の比較はされていない。実際には混合した気相からナノ粒子が形成されると考えられるが、その場合には混晶構造とコア・シェル構造のどちらが安定かは不明である。また、ナノ粒子形成で重要な雰囲気ガス圧力依存性に関しては記述がなく、PLA プルールの混合過程と構造の相関についても議論されていない。そこで本論文では2章で得られた結果を基に雰囲気ガス圧力を変化させることでプールの混合を制御し、形成されたナノ粒子の構造を観察することで複合ナノ粒子の形成のメカニズムを考察する。

## 3-2 実験

### 3-2-1 実験装置とレーザー照射条件

雰囲気ガスには He を用い、実験装置とレーザー照射の条件は第 2 章で行ったプルールの観察の条件と同じとした。ただし第 2 章では堆積基板は用いられていないが、堆積のために次節に述べるような堆積基板とマスクを用いた。

### 3-2-2 堆積基板とマスク

PLA 法においてターゲットがアブレーションされナノ粒子が形成される過程以外に、ターゲットから放出された液滴や固相ターゲットからの剥離物よりサブミクロン以上の大きな粒子が形成される過程が存在し、これらはデブリと呼ばれている。この不要なデブリを排除しナノ粒子のみを収集する方法としてエクリップス法が知られている [62]。この手法は堆積基板とターゲットの間に遮蔽マスクを設置し弾道的な堆積を防ぐ方法である。これにより質量の重いデブリは遮蔽マスクの影となる領域には堆積しないのに対して、質量が軽いナノ粒子は回折により、マスクの影となる領域に堆積する。すなわちマスクの影となる領域にはナノ粒子のみが選択的に堆積する。

本研究では基板に対して Fig. 27(a) に示すようなマスクを用いた。本研究では対向ターゲットを用いているために基板は Fig. 27(b) に示すようにターゲットに対して鉛直に配置した。マスクと堆積基板は Fig. 27(b) に示すように基板表面がレーザーの照射点から 9 mm の位置になるように設置した。

マスクによって、堆積基板の領域を弾道的に堆積する領域と弾道的に堆積することができない領域を Fig. 27(b) に示すように 3 つに分けることができる。

- ①領域 Si が直線的な弾道で堆積する領域
- ②領域 Ge が直線的な弾道で堆積する領域
- ③領域 Si と Ge が直線的な弾道で堆積できない領域

まず、各領域での堆積物を観察することでマスクの効果を確認した。

雰囲気ガス圧力 500 Pa で 120 分間堆積し、Scanning Electron Microscope (SEM) によって堆積物を観察した結果を Fig. 28 に示す。Fig. 28(a) はマスクを用いなかった場合である。Top view 画像に注目すると、500 nm 程度のサイズの粒子で基板全体が覆われており、大部分の堆積物が 100 nm 以上であることから、デブリが主に堆積していると考えられる。Cross-sectional view 画像で観察してもサブミクロンサイズのデブリが多く堆積しており、数ナノ程度のナノ粒子を確認することは困難であった。マスクを用いて堆積させた場合、①や②領域である Si または Ge が弾道的に堆積する領域ではマスクを用いない場合と同様

にサブミクロンサイズのデブリが多く堆積していた。Fig. 28(b)にはマスクを用いて Si と Ge が直線的な弾道で堆積できない③領域の堆積物の SEM 画像を示す。(b)における SEM 画像の倍率が(a)に対して高倍率になっていることを注意して欲しい。この領域ではサブミクロンサイズのデブリは観察されずにナノ粒子の凝集体の構造が観察された。このように③の領域ではエクリプス効果によってデブリレスな堆積となっていることが確認できた。そこで、本研究では③の領域の堆積物を、次節で述べるように電子顕微鏡で観察する。

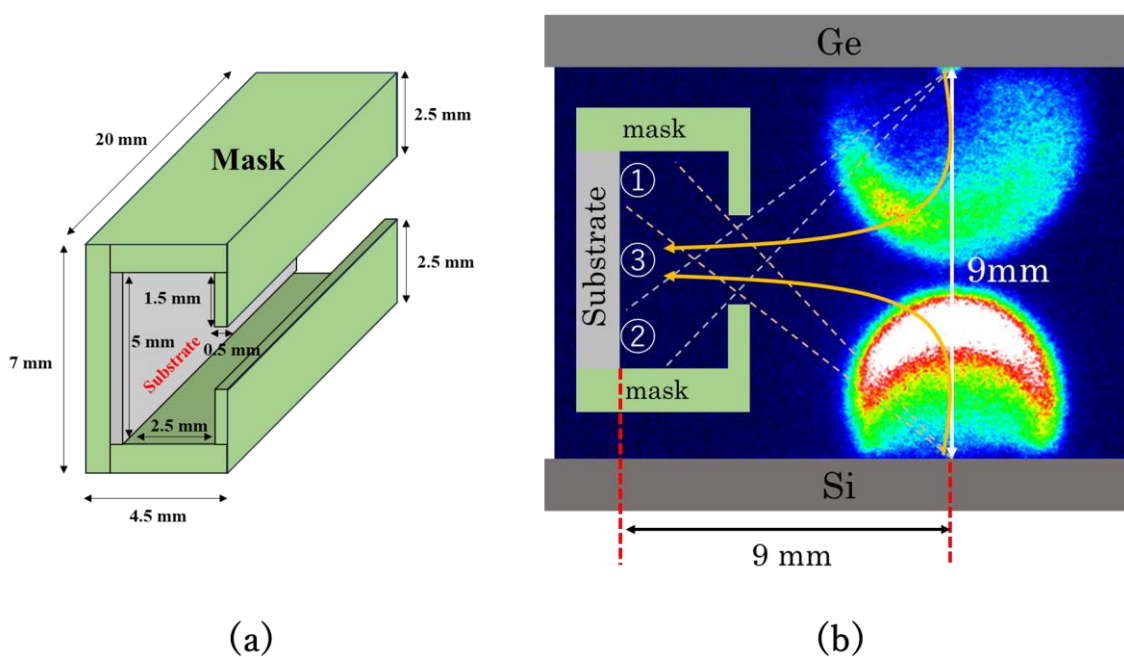


Fig. 27 (a) エクリプス法による堆積に用いたマスク形状と基板配置、(b) マスクの設置位置と堆積領域

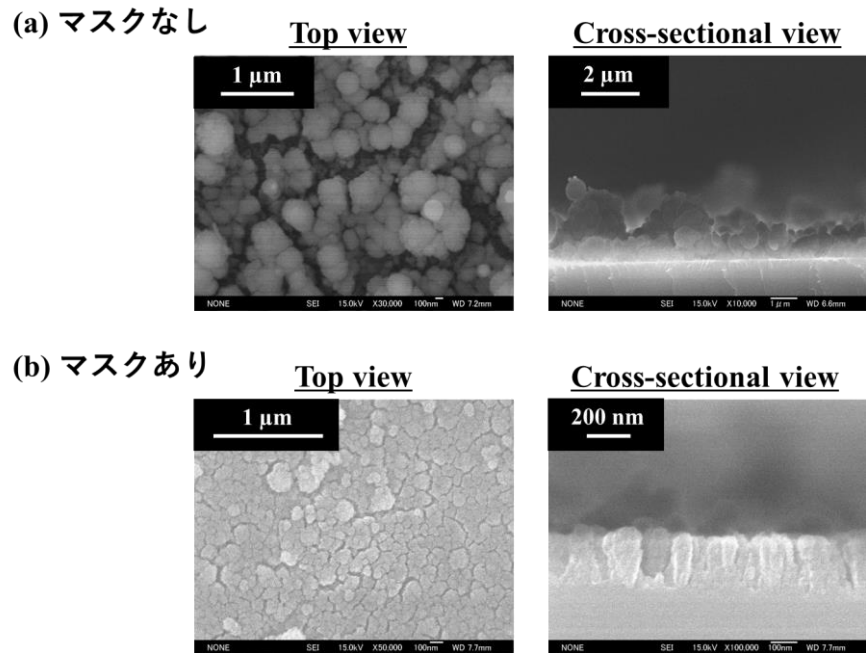


Fig. 28 He 雰囲気ガス圧 500 Pa における D-PLA の堆積構造の SEM 画像。(a)マスクを用いない場合、(b)マスクを用いた場合の③領域の堆積物。

### 3-2-3 電子顕微鏡観察

3-3-1 の結果を基に本研究ではマスクを用いて 500 Pa と 2000 Pa で堆積を行い、領域③に堆積した部分を SEM および Scanning Transmission Electron Microscope (STEM) で観察した。SEM の観察には Si 基板を用い 120 分間堆積した。STEM の観察には Fig. 27 の領域③に TEM グリッドを設置し 5 分間堆積をした。

STEM 観察には株式会社 UBE 科学分析センターの日本電子製 JEM-200F と東北大学の FEI 製 Titan 80-300 を用いた。また元素分析には Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)を用いて Si もしくは Ge の同定を行った。またそれぞれの空間分解能は日本電子製 JEM-200F が 0.23 nm、FEI 製 Titan 80-300 が 0.14 nm である。

### 3-3 結果

#### 3-3-1 マスクへのプルームの侵入

マスクのプルームへの影響を明らかにするためにマスクを設置した際のプルーム進展を雰囲気ガス圧力 500 Pa と 2000 Pa で観察した。S-PLA 法ではターゲットに Si を、D-PLA では Si と Ge を用いた結果を Fig. 29 に示す。またマスクの設置場所も図示した。

基板への堆積にはマスク開口部から基板への、すなわち Fig. 29 の横方向へのプルーム進展が重要となる。そこで横方向への膨張に着目する。雰囲気ガス圧力 500 Pa における Si の S-PLA では Si プルームがレーザー照射後 1000 ns でマスクまで膨張した。その後 2000 ns から 4000 ns の間、マスクに衝突した部分はマスクによって横方向の膨張は遮られる。しかしマスク開口部に注目すると、3000 ns ではプルームが回折しマスク内部へ若干侵入し始め、4000 ns では更にマスク内部へと侵入した。D-PLA では Si と Ge プルームがレーザー照射後 500 ns で衝突し 1000 ns では混合層を形成した。その後、2000 ns でプルームは膨張が進み、混合層はマスクの開口部付近まで進展していた。その後、3000 ns、4000 ns と時間が経過するにつれて、混合したプルームがマスクの開口部より内部へ侵入した。この傾向を定量的に示すためにプルームの横方向の進展を見積もった。Fig. 30(a)は D-PLA における Si と Ge の発光画像にマスクの設置場所を示した図である。赤色矢印で示した向きに軸を取ったプルームの進展を Fig. 30(b)に示す。S-PLA ではマスク内部へのプルーム進展は 4 mm 程度であったが D-PLA では 5 mm 程度まで増加していた。これは Si と Ge プルームの衝突により、プルームの横方向への進展が増大したことを示す。これらの結果は雰囲気ガス圧力 500 Pa の D-PLA では Si と Ge プルームが衝突・混合し横方向へと進展を増大させて、マスク開口部より内部へと侵入し堆積基板近くまで混合プルームが進展していることを示す。

再び Fig. 29 を見ると雰囲気ガス圧力 2000 Pa での Si の S-PLA では、第 2 章の結果と同様に Si プルームの進展はレーザー照射後 2000 ns で最大となり、その後 4000 ns までプルーム進展に変化はない。D-PLA でも第 2 章の結果と同様に、対向衝撃波の影響によってレーザー照射後 2000 ns から 4000 ns において縦方向のプルームの後退がみられる。横方向で見ると S-PLA、D-PLA の結果は共に最大進展が雰囲気ガス圧力 500 Pa と比較して短く、マスクには到達していない。縦方向の 20  $\mu$ s までの進展は Fig. 12 に示されている。同様に 2000 Pa での横方向の進展を 20  $\mu$ s まで観察した結果、約 1.7 mm 程度であった。この観察では基板とマスクを設置していなかったが、基板までの横方向の距離は 9 mm であり、マスクの開口部までの距離は 5 mm なのでプルーム進展は基板上まで到達しておらずマスク内部へも侵入してないと考えられる。

雰囲気ガス 6000 Pa の結果は Fig. 29 には示していないが縦方向を 20  $\mu$ s まで観察した結果である Fig. 12 より縦方向の最大進展距離は約 3 mm 程度であり Si と Ge のプルームは混

合しておらず、横方向の進展も約 1mm 程度で 2000 Pa 同様、基板上及びマスクまで達していないと考えられる。

これらのプルーム観察の結果より、プルームがマスク内へと侵入し堆積基板上まで進展する 500 Pa と、プルームがマスク内へと侵入しない 2000 Pa と 6000 Pa の 3つの条件で堆積させ凝集構造を比較する。またマスク内へと侵入しない条件においてもプルームが混合する 2000 Pa と混合が発生しない 6000 Pa も比較することで形成する複合構造を比較する。

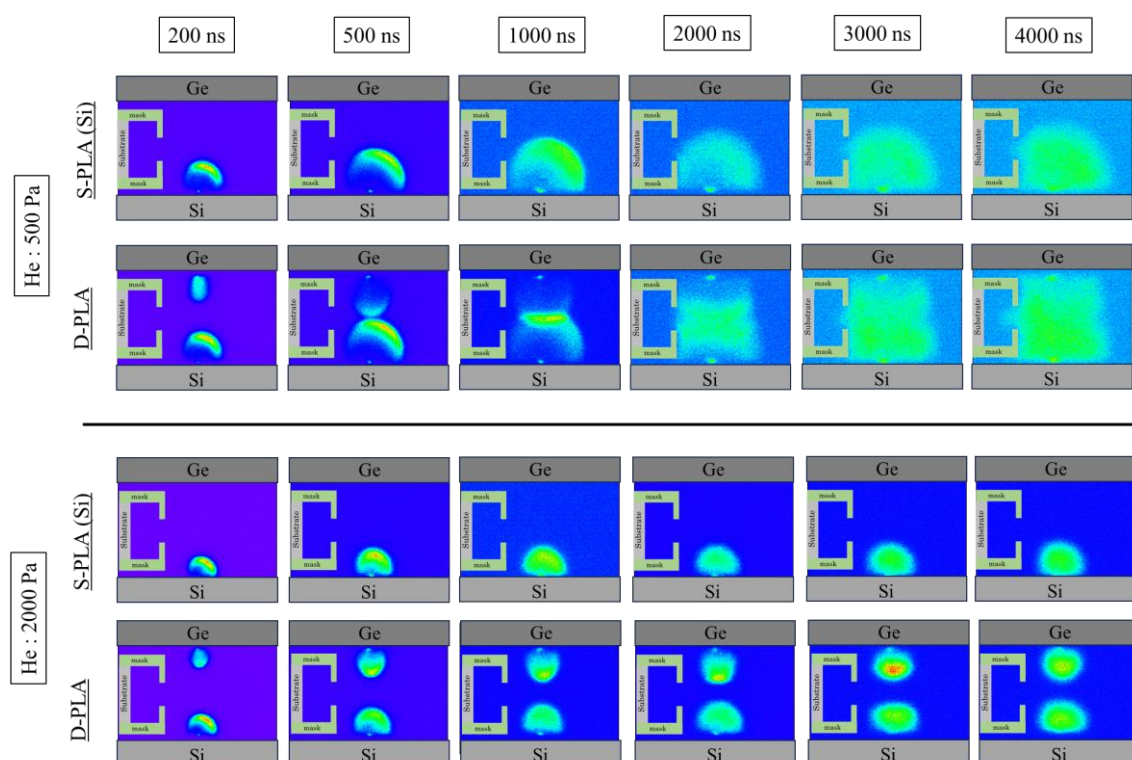


Fig. 29 マスクを設置した際のプルームダイナミクスの観察

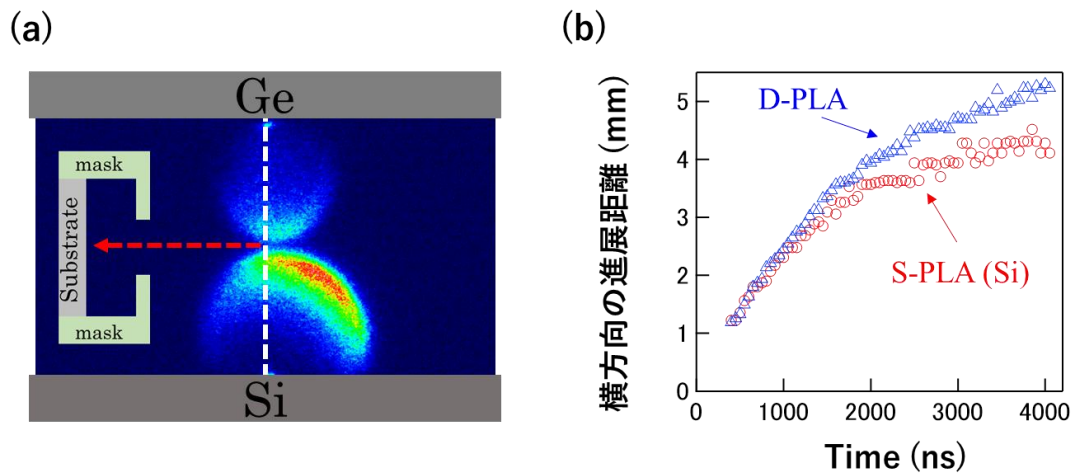


Fig. 30 (a) 横方向へのプルームの進展の解析、(b) 雰囲気ガス圧力 500 Pa の時(a)の赤矢印に沿って解析した横方向進展距離。

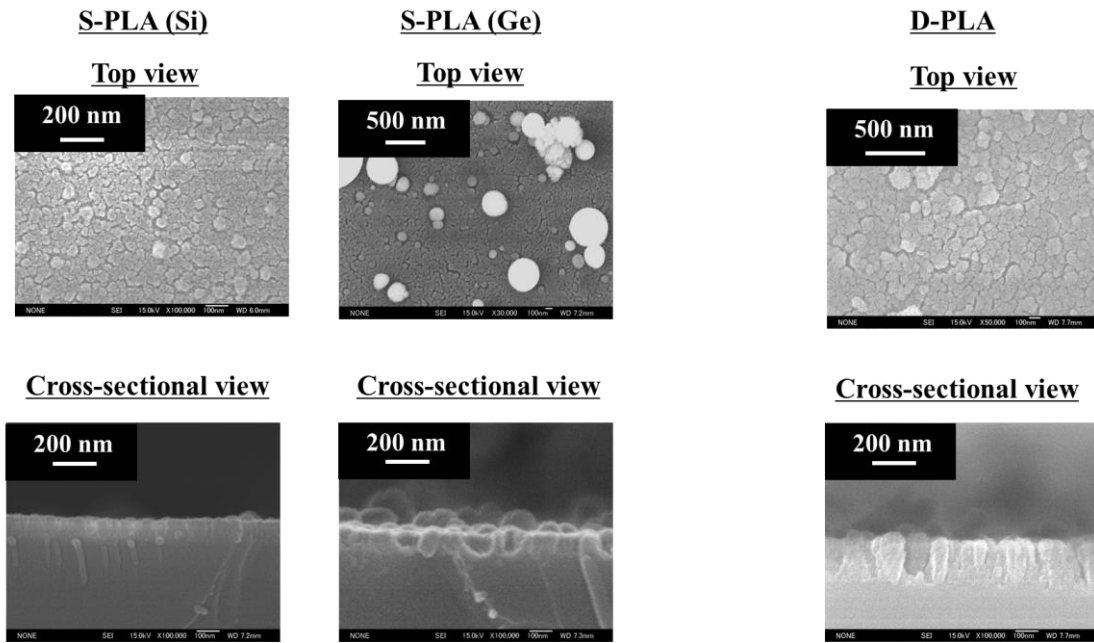
### 3-3-2 凝集構造

雰囲気ガス He における圧力 500 Pa と 2000 Pa の SEM 画像をそれぞれ Fig. 31(a)及び (b)にまとめた。500 Pa の画像は全て領域③を観察している。雰囲気ガス圧力 500 Pa の時には、S-PLA でも D-PLA でも堆積構造は柱状構造であり、断面 SEM 画像より S-PLA の場合は Si と Ge 共に膜厚約 100 nm 程度であった。D-PLA の場合における膜厚は S-PLA における Si と Ge の堆積量の和に相当する程度であった。

雰囲気ガス圧力 2000 Pa の場合には、Si における S-PLA の場合には弾道的な堆積が可能である領域①には繊維状構造で堆積していた。弾道的な堆積が不可能な領域③にも繊維状構造で堆積していたが、堆積基板の被覆量を比較すると領域①よりも少ないと言える。同様に Ge における S-PLA の結果も弾道的な堆積が可能な領域②には繊維状構造で堆積していた。弾道的な堆積が不可能な領域③では繊維状構造の堆積物は被覆量から判断して領域②よりも少ないと言える。D-PLA の場合では領域③に膜厚 20  $\mu\text{m}$  の繊維状構造が堆積しており、雰囲気ガス圧力 500 Pa の D-PLA と比較して約 100 倍の膜厚となっていた。



(a) 霧囲気ガス He 500 Pa



(b) 霧囲気ガス He 2000 Pa

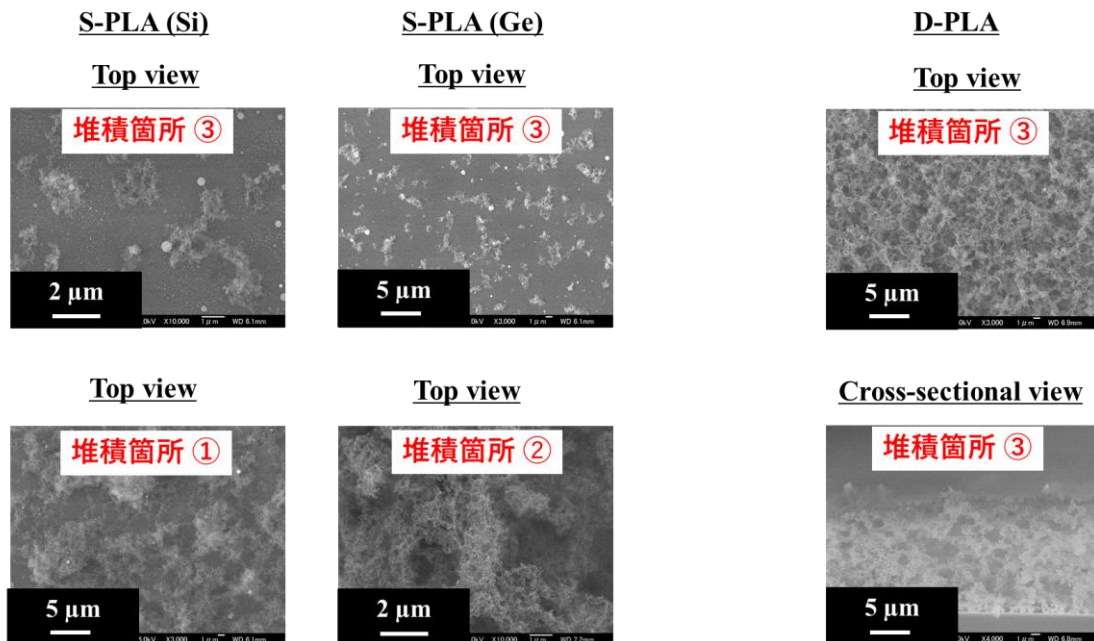


Fig. 31 S-PLA と D-PLA における堆積構造の SEM 画像。(a) He 霧囲気ガス圧力 500 Pa、(b) He 霧囲気ガス圧力 2000 Pa。

### 3-3-3 複合ナノ構造の分析

雰囲気ガス圧力 500 Pa での複合ナノ構造の STEM 画像と同視野における EDS による元素分析結果を Fig. 32 に示す。Fig. 32 における 1 列目の白黒画像は STEM 画像で 2-4 列目のカラー画像が元素マッピング画像である。2 列目は Si 元素と Ge 元素のシグナル画像の重ね合わせ、3 列目は Si 元素のシグナル画像、4 列目は Ge 元素のシグナル画像である。試料は複数作成し Fig. 32 に示した (b1) と (b2) は同一試料の異なる視野観察である。(a) と (b1)(b2) の作成条件は同じであるが異なる試料に対する結果である。また (a) は株式会社 UBE 科学分析センターの日本電子製 JEM-200F を、(b1) と (b2) は東北大学の FEI 製 Titan 80-300 を用いて分析を行った。そのためマッピングの色合いが異なる。Fig. 32 から約 10 nm 程度のナノ粒子が堆積しており、構成されているナノ粒子は EDS による元素分析の結果、Si と Ge の混晶ナノ粒子と判断できる。(b1) は主に 20 nm 程度のナノ粒子で構成されている。構成元素は、(a) と同様に Si と Ge の 2 種類で (a) と同様に混晶ナノ構造であった。ただし (a) と比較すると Si または Ge が偏析している箇所も観察された。これは JEM-200F に対して Titan 80-300 の方が STEM の空間分解能が高くより詳細に分析できた結果と考察される。また、まれに (b2) でみられるようなコア・シェルナノ粒子も観察された。元素マッピング画像から、粒径 20 nm 程度の Ge をコアとし約 3~5 nm 程度の Si をシェルにもつコア・シェルナノ構造であることが分かる。

雰囲気ガス圧力 2000 Pa における STEM 分析結果を Fig. 33 に示す。1-4 列は Fig. 32 と同様である。また (a) と (b) は同条件で作成した異なる試料で (a) は JEM-200F を用いて分析し、(b) は Titan 80-300 を用いて分析を行った。Fig. 33 (a) の STEM 画像に示すように繊維状構造が観察された。また雰囲気ガス圧力 500 Pa ではナノ粒子が単一もしくは数個の凝集体が堆積していたが、2000 Pa では画像のような一次構造がナノ粒子で形成されているミクロンサイズの凝集体が大部分で、数個以下のナノ粒子結合体はほとんど観察されなかった。凝集体を構成するナノ粒子の構造は凝集体が複数層に重なっており明確に断定はできないが、Si と Ge 元素が空間的にほぼ同位置で検出されていることから、混晶ナノ粒子と推察される。Fig. 33(b) の STEM 画像を見るとわかるように、繊維状凝集体構造は 500 Pa と同様の約 10~20 nm 程度のナノ粒子を一次構造にもつ二次構造であった。また EDS による元素分析よりナノ粒子は混晶ナノ粒子であった。しかし、一部には Fig. 33(a) の白色の破線で囲った箇所のように Si 元素の偏析がみられた。

6000 Pa で作成された試料の分析結果を Fig. 34 に示す。これらは Titan 80-300 を用いて同一試料を異なる視野で分析した結果である。雰囲気ガス圧力 2000 Pa と同様に一次構造がナノ粒子で構成された繊維状構造のミクロンサイズの凝集体が堆積していた。しかし 2000 Pa で作成した試料と異なり、混晶ナノ粒子の凝集体ではなく、Si の繊維状構造領域と Ge の繊維状構造領域に分離していた。

このように雰囲気ガス圧力が 500 Pa では単一のナノ粒子が形成しているのに対して

2000 Pa や 6000 Pa へと増加するにつれて堆積構造は繊維状構造へと変化した。また複合構造は 500 Pa や 2000 Pa では混晶ナノ粒子であったが 6000 Pa では Si ナノ粒子の繊維状構造と Ge ナノ粒子の繊維状構造がクラスター-クラスター凝集した構造であった。

He: 雰囲気ガス圧力 500 Pa

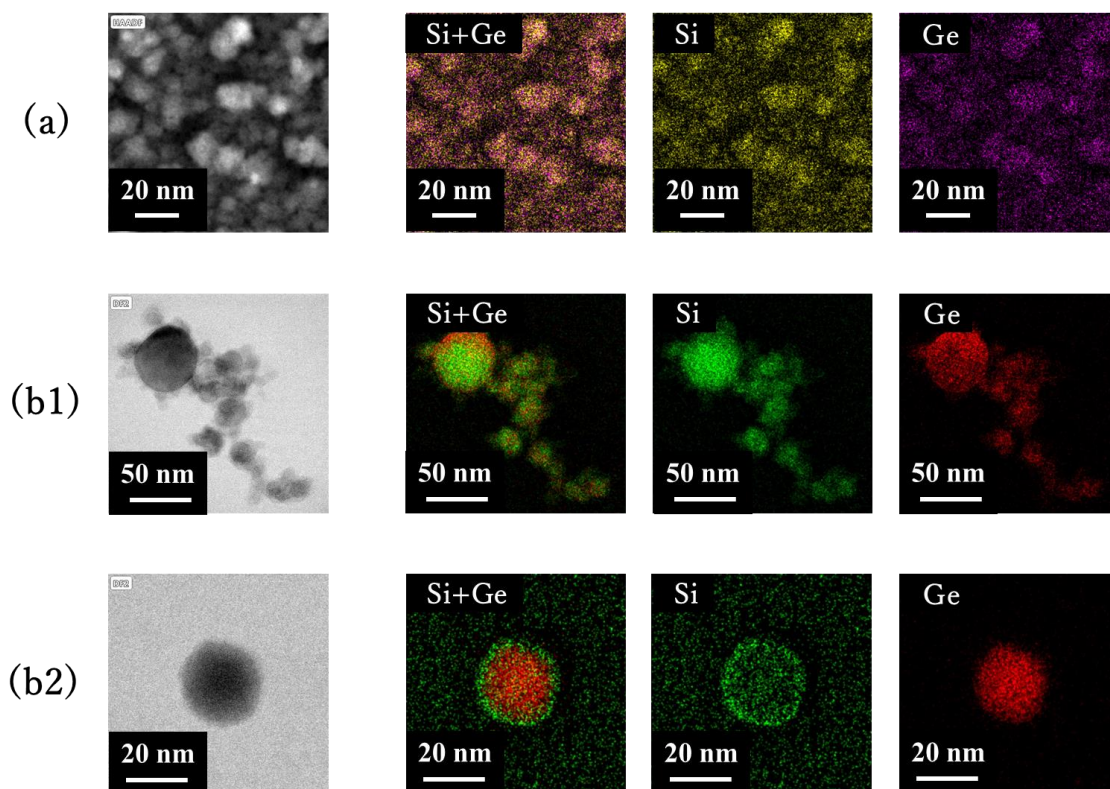


Fig. 32 雰囲気ガス圧力 500 Pa での複合ナノ構造の STEM 画像(白黒)および EDS 分析結果 (カラー)

He: 雰囲気ガス圧力 2000 Pa

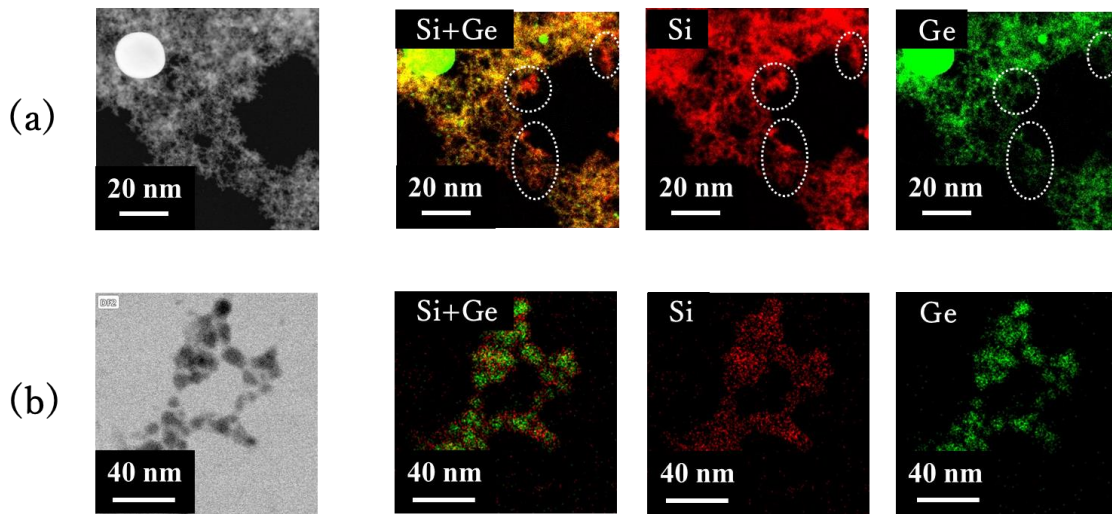


Fig. 33 雰囲気ガス圧力 2000 Pa での複合ナノ構造の STEM 画像(白黒)および EDS 分析結果(カラー)

He: 雰囲気ガス圧力 6000 Pa

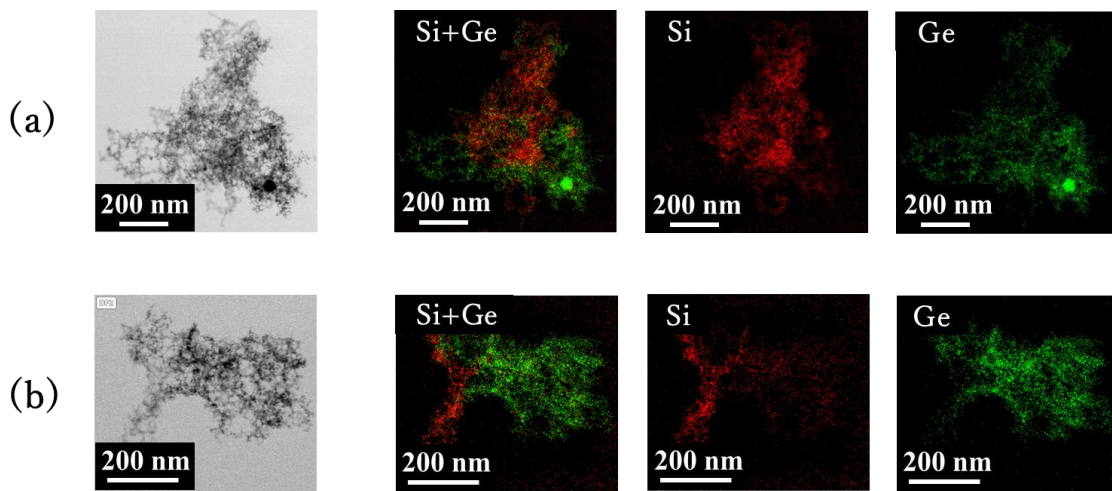


Fig. 34 雰囲気ガス圧力 6000 Pa での複合ナノ構造の STEM 画像(白黒)および EDS 分析結果(カラー)

## 3-4 考察

### 3-4-1 堆積量

Fig. 31 からわかるように D-PLA では 500 Pa と 2000 Pa の堆積膜厚はそれぞれ 200 nm と 20  $\mu\text{m}$  であり、2000 Pa では 500 Pa に比べて約 100 倍増加した。500 Pa では柱状構造で 2000 Pa では繊維状構造であったため堆積物の空孔率が違う。同量の堆積量と仮定するならば 100 倍の膜厚になるためには 2000 Pa の繊維状構造の空孔率が 99 % 必要となるが Fig. 31(b) の SEM 画像より、それは明らかに否定される。つまり 500 Pa に対して 2000 Pa の方が堆積量は増加したと考えられる。この堆積量の増加を議論するためにはプルーム中で形成されたナノ粒子の基板への到達過程を考える必要がある。

ナノ粒子がプルーム内に閉じ込められて凝集する場合、ナノ粒子放出時の運動量は多重衝突によって失われていると考えられる。2000 Pa では繊維状の凝集構造をとるという実験結果からも運動量を失っていることが示唆される。本研究では He ガスを封じきって実験を行っているため、排気や雰囲気ガスの供給によるガスの流れは存在しない。従って、排気による凝集物が基板まで到達するガスの流れは存在しない。またナノ粒子が形成される時刻はレーザー照射してから数 100  $\mu\text{s}$  後と報告されている[63]。レーザー照射後に形成される衝撃波によってガスの流れは誘起されるが、衝撃波はポイントブラスト波モデルにおける進展の見積もりより、長くても 5  $\mu\text{s}$  後には音速以下の速度となり、通常の粗密波へと変化する。したがってレーザー照射後から数 100  $\mu\text{s}$  経ていればガスの流れは減衰しており定常状態に戻っていると考えられる。Fig. 29 より、雰囲気ガス圧力 500 Pa ではプルームは基板近傍まで膨張しているため、基板上に堆積したと考えられる。それに対して 2000 Pa 以上ではプルームは基板近傍まで膨張していない。しかし前述の様に 2000 Pa でもナノ粒子は基板に堆積し、むしろ 500 Pa よりも堆積量が多いと考えられる。この原因を考えるためにレーザーパルスの繰り返しに注目する。

Fig. 35(a)、(b)、(c)、(d) に 2000 Pa 以上の時、 $n$  回目の 1 パルスのレーザー照射によるナノ粒子の形成を図示したものである。Fig. 35(a) のように  $n$  回目の照射後に Fig. 35(b) のように  $n$  回目のプルームが膨張する。その際に衝撃波が形成される。プルームが十分に膨張し冷却が始まると、Fig. 35(c) に示すようにナノ粒子が生成される。そのナノ粒子は雰囲気ガスでの閉じ込めによって多重衝突によって運動量を失っていると考えられる。運動量を失ったナノ粒子は Fig. 35(d) のように基板に到達できずに空間中を漂うと考えられる。従って 2000 Pa 以上では  $n$  回目の 1 パルスのレーザー照射でナノ粒子が基板に堆積することは考えづらい。そこで、ナノ粒子生成後の  $n+1$  回目のレーザーパルスの影響を考える。Fig. 35(e) の様に  $n+1$  回目のレーザーパルス照射時には  $n$  回目照射によって形成したナノ粒子は基板間を漂っている。その後 Fig. 35(f) に示すように  $n+1$  回目のレーザーパルス照

射によって形成された衝撃波に誘起された雰囲気ガスの流れが発生する。衝撃波はプルームの進展が停止した後も伝搬し、Fig. 35(g)のように衝撃波に誘起されたガスの流れがナノ粒子に運動量を与えればプルーム停止後もナノ粒子は運動することができ Fig. 35(h)のようにプルームの最大膨張距離よりも離れた位置までナノ粒子は移動することができる。しかし、本研究ではマスクを用いているため、マスク間を衝撃波が通り、基板まで到達しなければナノ粒子は基板に到達しない。

2章ではターゲットに対して垂直方向の衝撃波の進展に関しては議論してきたが水平方向の衝撃波の進展に関しては議論してこなかった。Kinoshitaらは2つのプルームの衝突後の衝撃波の挙動を計算している[54]。その結果、衝突によってFig. 30(a)の赤矢印の方向へ衝撃波の進展が増大し衝撃波は基板位置まで到達することを報告している。従って衝撃波は衝突後マスク間を通り基板に到達することが可能である。これらより、本研究の実験結果とKinoshitaらの計算結果からD-PLAでは $n$ 回目のレーザーパルス照射で形成された凝集構造が $n+1$ 回目の照射によって形成された流れによって基板上に到達すると考えるのが妥当である。ここでは簡単のため $n$ 回目と $n+1$ 回目の2ステップのモデルで説明してきたが実際のレーザー照射は連続的に行われている。もしも $n+1$ 回目のレーザーパルス照射時に $n$ 回目のレーザーパルス照射で発生したナノ粒子が残留していれば、 $n+2$ 回目以降の照射により発生した衝撃波の影響も考えられる。



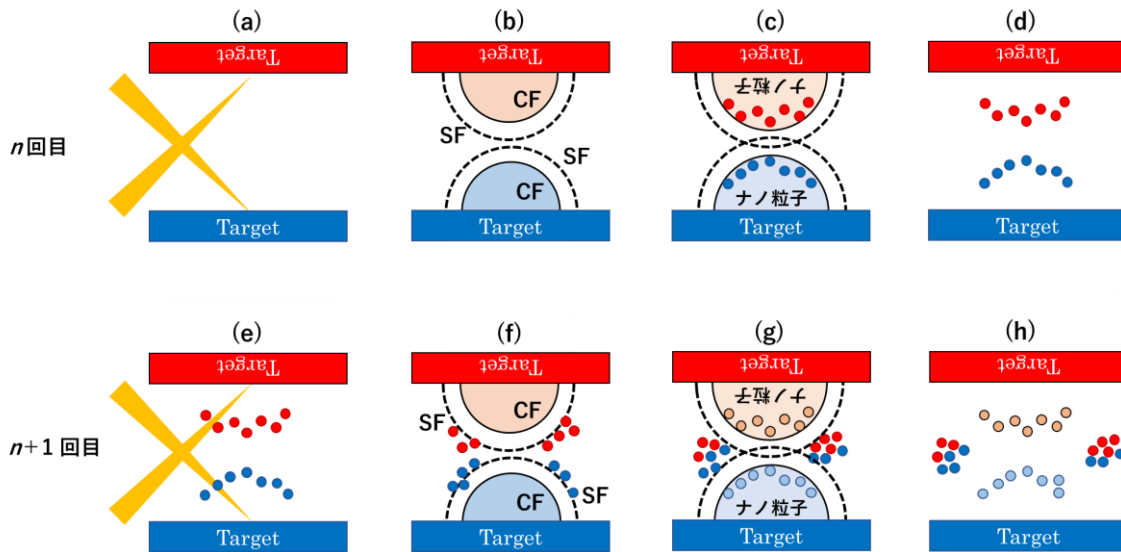


Fig. 35 連続照射による堆積メカニズムの考察。(a)  $n$  回目のレーザーパルス照射の瞬間、(b)  $n$  回目照射後のプルームの膨張、(c)  $n$  回目照射後のナノ粒子の形成、(d)  $n$  回目照射後のナノ粒子の滞留、(e)  $n+1$  回目のレーザーパルス照射の瞬間、(f)  $n+1$  回目照射後のプルームの膨張及び  $n$  回目のナノ粒子移動、(g)  $n+1$  回目照射時に形成された衝撃波による  $n$  回目ナノ粒子のさらなる移動と  $n+1$  回目の照射で形成された新たなナノ粒子、(h)  $n+1$  回目照射後の  $n$  回目の照射で形成されたナノ粒子のさらなる移動と  $n+1$  回目の照射で形成された新たなナノ粒子の滞留。

### 3-4-2 凝集構造の形成

3-2 節で説明したようにプルームの最大進展  $D_p$  とターゲットと基板間距離  $D_s$  の関係が  $D_p \lesssim D_s$  の場合、到達しナノ粒子が基板上で凝集し堆積構造は柱状構造となる。またプルーム進展が基板まで到達せず空間中でナノ粒子が凝集した場合は繊維状構造となるということが知られている。

本研究の結果は雰囲気ガス圧力 500 Pa では Fig. 29 に示すように混合プルームはマスク内部へ侵入し、基板近傍まで進展している。このとき、D-PLA の堆積構造は Fig 31(a) のように柱状構造であった。これは S-PLA の先行研究との結果と矛盾はない。雰囲気ガス圧力 2000 Pa では、Fig. 31(b) より S-PLA と D-PLA 共に繊維状構造であった。Fig. 29 のプルームの観察結果より、雰囲気ガス圧力 2000 Pa では Si 及び Ge プルームはマスク内部に侵入することなく、マスクの外側で進展が停止している。従ってマスク外側でナノ粒子が形成され、そのナノ粒子が空間中で凝集することで繊維状構造を形成したと考えられる。

また  $n$  回目のレーザー照射によって空間中で形成した繊維状構造が  $n+1$  回目のレーザー照射による衝撃波に誘起された流れによって基板上に堆積したと考察される。この堆積のメカニズムは次節で詳細に考察する。

### 3-4-3 複合ナノ構造の形成モデル

本節では、これまでの考察を総合的に考慮して実験結果を矛盾なく説明できる堆積構造および複合構造の形成に対する雰囲気ガス圧力の影響のモデルを構築する。

#### 3-4-3-1 雰囲気ガス圧力 500 Pa

雰囲気ガス圧力 500 Pa におけるレーザー照射後の Si と Ge プルームの混合及び堆積過程を Fig.36 に示す。Fig.29 の結果より、レーザーパルス照射後にプルームが膨張し中央部で Si と Ge プルームは衝突する。衝突後に Si と Ge プルームは混合する。混合プルームは衝突の影響で進行方向が変化しマスク内部のまで進展する。この混合プルームからナノ粒子が形成したことにより混晶ナノ粒子が形成されたと考えられる。その様子を Fig.36(a)、(b)に示す。形成されたナノ粒子の多くは基板上で凝集することにより Fig.36(c)に示すような混晶ナノ粒子の柱状構造が堆積したと考えられる。極稀にみられたコア・シェル構造はどれも Ge をコアに Si をシェルに持つ構造で Jo らのギブスの自由エネルギーに基づいた考察から考えるとナノ粒子のほとんどは急冷されて混晶になったものの、極一部は徐冷されて安定構造のコア・シェル構造になったと考えられる。

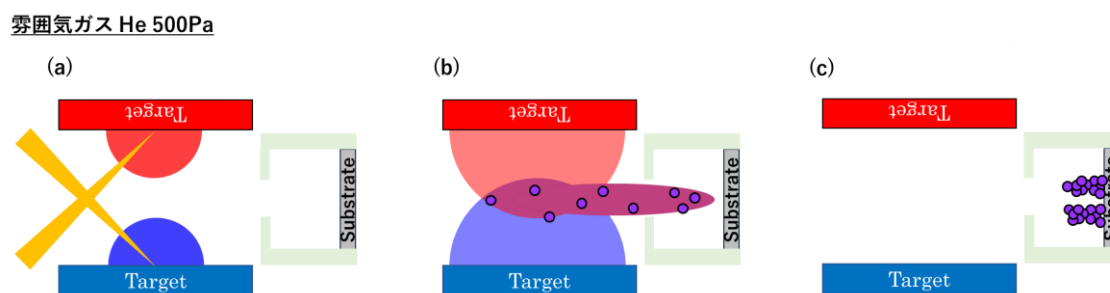


Fig. 36 He 雰囲気ガス圧力 500 Pa における複合ナノ構造形成モデル。(a)レーザー照射後のプルーム膨張、(b)混合プルームのマスク内部への侵入と混晶ナノ粒子の形成、(c)基板上での混晶ナノ粒子の凝集と繊維状構造の形成



### 3-4-3-2 雰囲気ガス圧力 2000 Pa

2000 Pa では Fig. 12 に示したように、 $n$  回目のレーザー照射によって Si と Ge プルームは対向衝撃波の影響で進展は後退するが約  $10 \mu\text{s}$  後に中央付近で混合する。堆積物は混晶であったためこの中央部での混合から混晶ナノ粒子を形成すると考えられる。また一部 Si が偏析した結果より、Si と Ge プルーム全て混合しておらず、一部は Si または Ge のナノ粒子も形成したと考えられる。その様子を Fig.37(a)、(b)に示す。この図は基本的には Fig.35 に基板とマスクを加えたものである。プルームの進展はマスク内部まで膨張していないため、マスクの外部のプルーム中で凝集することで繊維状に凝集したと考えられる。その後 Fig.37(c)に示すように生成されたナノ粒子は空間中で滞留する。Fig.37(d)には  $n+1$  回目のレーザーパルス照射によって形成した衝撃波を破線で示す。この図に示されたように  $n+1$  回目のパルス照射によって形成した衝撃波によって滞留していたナノ粒子凝集体はマスク内部へ侵入し、最終的に Fig. 37(e)に示すように基板に到達し、堆積したものと考えられる。

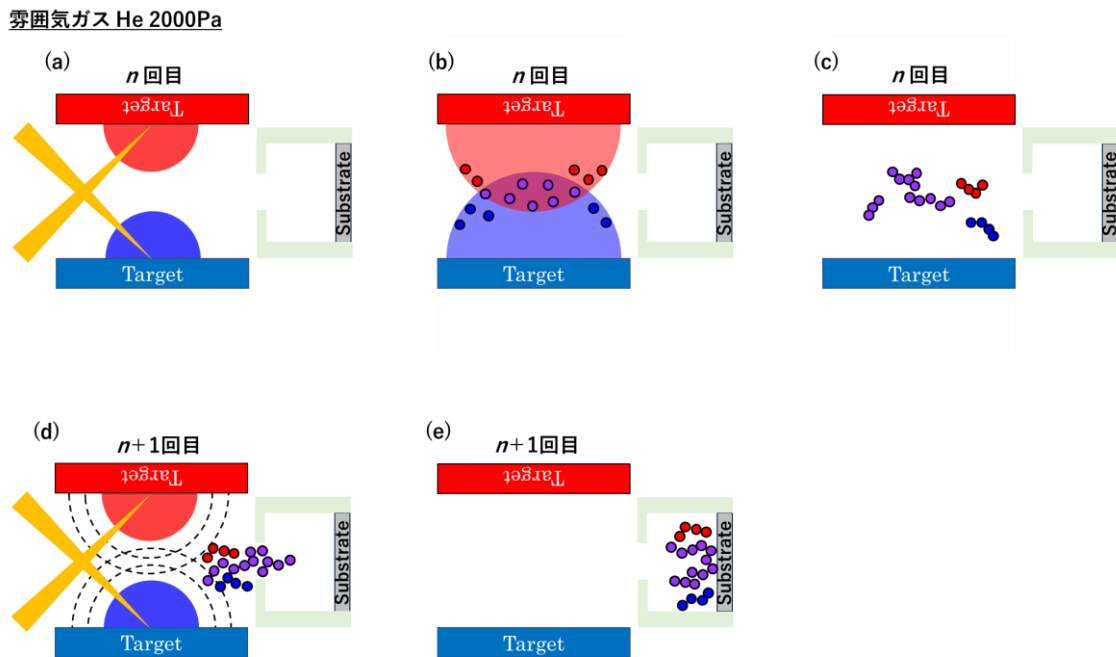


Fig. 37 He 雰囲気ガス圧力 2000 Pa における複合ナノ構造形成モデル。(a)  $n$  回目のレーザー照射時のプルーム膨張、(b)  $n$  回目のレーザー照射後のナノ粒子の形成、(c) プルーム消光後のナノ粒子の滞留、(d)  $n+1$  回目のレーザー照射で形成された衝撃波による凝集体のマスクへの侵入、(e)  $n+1$  回目のレーザー照射で形成された衝撃波による基板への堆積。

### 3-4-3-3 雰囲気ガス圧力 6000 Pa

Fig. 12 に示したように Si プルームと Ge プルームは 20  $\mu\text{s}$  でも中央まで進展せず、混合は見られなかった。その後のプルームの観察はできなかったが、混晶が見られなかったことから、少なくともナノ粒子形成時までは混合はしなかったと考えられる。その様子を Fig. 38(a)、(b)に示す。このように、 $n$  回目のパルス照射によって Si プルーム中で Si ナノ粒子が形成されプルーム中で凝集し Si ナノ粒子の繊維状構造を、Ge プルーム中で Ge ナノ粒子が形成されプルーム中で凝集し Ge ナノ粒子の繊維状構造を形成すると考えられる。その後 Fig.38(c)に示すように生成されたナノ粒子は空間中で滞留する。次の  $n+1$  回目のレーザーパルス照射で形成した衝撃波を Fig.38(d)に点線で示す。Fig.38(d)に示すように、この衝撃波の影響で  $n$  回目のレーザーパルス照射で形成したナノ粒子はマスク内部へ侵入する。そして最終的に Fig. 38(e)に示したように堆積基板に堆積したと考えられる。Si 繊維状構造と Ge 繊維状構造は(c)から(d)への過程で結合し Si と Ge の異種結合ナノ粒子が堆積したと考えられる。

本研究は Si と Ge の複合構造に特化した提案したモデルは基本的には他の材料系にも適応可能であると考えられる。

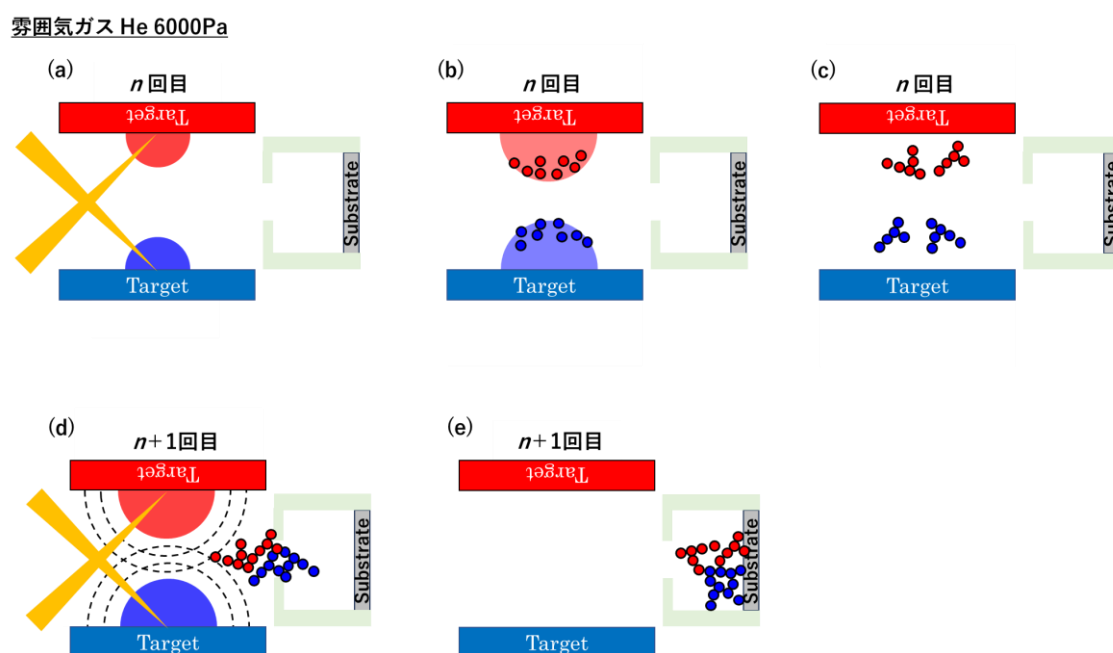


Fig 38 He 雰囲気ガス圧力 6000 Pa における複合ナノ構造形成モデル。(a)  $n$  回目のレーザー照射時のプルーム膨張、(b)  $n$  回目のレーザー照射後のナノ粒子の形成、(c) プルーム消光後のナノ粒子の滞留、(d)  $n+1$  回目のレーザー照射で形成された衝撃波による凝集物のマスクへの侵入、(e)  $n+1$  回目のレーザー照射で形成された衝撃波による基板への堆積。

### 3-5 結論

前章でのプルーム衝突と混合の結果を基に D-PLA によるナノ粒子の堆積を行った。基板はターゲットと垂直に配置し、デブリの混入を防ぐためにマスクを用いてエクリプス法で堆積させた。基板はターゲットと垂直に配置したためにプルームの横方向への進展が重要となる。そこでプルームの横方向への進展を観察したところ、500 Pa では横方向へ進展しマスク内に侵入したが 2000 Pa では雰囲気ガスによってプルームの進展が妨げられているため、マスク内への侵入はみられなかった。しかし、プルームの侵入がみられなかったものの基板上に堆積物がみられ、むしろ 500 Pa の時よりも多量の堆積がみられた。S-PLA では低ガス圧力では形成されたナノ粒子の基板上での弾道的凝集によって柱状になり高ガス圧力下ではプルーム内で形成されたナノ粒子のクラスター-クラスター凝集で繊維状構造が形成されると言われている。本研究の D-PLA における堆積物も同様に 500 Pa では柱状構造であったのに対して 2000 Pa では繊維状の凝集構造であった。繊維状構造が形成されるということは、空間中で基板方向への運動量は失っていることになる。従って、基板に到達するための運動量を得るためには  $n$  回目のレーザーパルスで形成された繊維状の凝集体が  $n+1$  回目のパルスで形成された衝撃波に誘起された流れによって運動量を得て基板に到達すると考えられる。本研究の D-PLA でも、2000 Pa ではマスク内にプルームの侵入が見られなかったにもかかわらず基板上に 500 Pa の時よりも多量の堆積物が観察された事実より D-PLA では  $n$  回目のレーザー照射で形成された凝集体が  $n+1$  回目の照射で形成された衝撃波によって運動量を得て、しかも衝突によって基板方向への運動量成分が発生すると考えると説明がつく。

堆積物の成分分析を行うと 500 Pa では混晶ナノ結晶が観察された。2000 Pa では混晶ナノ結晶からなる繊維状凝集体と Si ナノ粒子凝集体と Ge ナノ粒子凝集体の結合構造がみられた。さらに高い 6000 Pa では混晶ナノ粒子はみられず、Si ナノ粒子からなる繊維状凝集体と Ge ナノ粒子からなる繊維状凝集体の結合体となった。これらのガス圧力による凝集構造の変化はプルームサイズと混合過程のガス圧力依存性及びナノ粒子形成後のレーザー照射によって発生した衝撃波の影響から説明できる。以上の結果と考察をまとめて、混合過程と凝集体形成過程を説明できるモデルを構築した。

## 第4章 総論

本論文では、ナノ粒子を作製する手法の一つであるパルスレーザーアブレーション法を応用したダブルパルスレーザーアブレーション法を用いて、複合ナノ粒子の構造制御を試みた。パルスレーザーアブレーション法は非平衡プロセスのため新機能性材料の創製の期待も高いが、ナノ粒子の形成過程のメカニズムの多くは解明されていない。そこで本論文では Si と Ge ターゲットを用い、複合ナノ粒子の構造制御のための形成過程のメカニズムの解明をプラズマ状態であるプルームのダイナミクスの側面と最終的に堆積した構造の2つの側面より研究を行った。

プルームのダイナミクスに関しては第2章にまとめた。ナノ粒子はプルーム内から気相成長する為、Si と Ge プルームの相互作用を理解することは複合ナノ粒子の制御において重要である。2つのプルームの膨張、混合過程を観察するために、分光器を用いて ICCD カメラでプルーム進展を測定した。He 雰囲気ガス圧力 2000 Pa 以上では Si と Ge プルームの進展が後退する現象が観察された。プルーム進展の後退は2つのプルームの混合を妨げるため、複合構造を制御する上で重要な現象である。このプルームの後退に関して、対向衝撃波の影響について着目して研究を行った。点源爆発モデルを用いて衝撃波の進展を見積もったところ、この後退の原因は対向衝撃波との衝突であると示唆された。衝撃波の進展はコンタクトフロントの進展からポイントブラスト波モデルを用いて見積もったため、2次元軸対称圧縮性オイラー方程式を用いた数値シミュレーションとの比較を行った。その結果、計算結果においても対向衝撃波との衝突後にプルームが後退することが確認された。またこの結果について衝撃波と衝突後のコンタクトフロントの進展を衝突前後のショックインピーダンスの観点から議論したところ、矛盾はなかった。これらの結果より、2000 Pa 以上でのプルームの後退は対向衝撃波が原因であることが明らかになった。衝撃波はプルームの前方を伝搬するため、プルーム後退の結果、Si と Ge プルームは混合せずに分離する。しかし、観察時間を 20  $\mu\text{s}$  まで拡張すると、プルームは再び中央付近まで進展し、10  $\mu\text{s}$  程度で若干の混合が観察された。雰囲気ガス圧力 6000 Pa 以上ではプルーム観察可能なレーザー照射後 20  $\mu\text{s}$  まで混合は見られなかった。

He 雰囲気ガス圧力 2000 Pa よりもガス圧力の低い 300 Pa と 500 Pa では Si と Ge プルームは衝突後に混合した。このプルームの混合を考察するために、衝撃波面直後の He ガスの平均自由行程よりクヌーセン数を見積もった。その結果、2000 Pa 以上では十分とはいえないものの連続体近似が適用でき、実験結果と矛盾はない結果であった。2000 Pa 以下では徐々にクヌーセン数が上昇し、分子流的振る舞いが支配的となる。このようにクヌーセン数の見積もりと混合に大きな矛盾はなかった。雰囲気ガス種を He から Ar へと変更して実験を行い、同様にクヌーセン数を見積もったところ、混合はクヌーセン数が重要な役割を示しているが、クヌーセン数のみで決定されているわけではなく、衝突する時刻で

の CF と SF の分離等も考慮しなければならないことが分かった。このように、これまで知られていなかったプルーム進展に対する衝撃波の影響とプルームの混合に関して重要な知見を得ることができた。

第 3 章では第 2 章で得られたプルームの進展と混合過程に関する知見を基に複合ナノ粒子の作成を行った。また、得られた堆積構造と堆積条件から複合ナノ粒子の形成過程のメカニズムの解明を試みた。第 2 章と同様の実験条件で PLA を行い、堆積基板をターゲットに対して垂直に設置した。この条件ではデブリが多く混入するため、混入を防ぐためにマスクを用いてエクリップス法で堆積を行った。堆積基板をターゲットに対して垂直に設置しているため、プルームのマスク開口部から基板への方向（横方向）の進展も重要となる。プルームの横方向の進展を観察したところ、He 雰囲気ガス圧力 500 Pa では 2 つのプルーム衝突・混合後にマスク内部まで侵入していたのに対して、2000 Pa では雰囲気ガスによってプルーム進展が妨げられ、マスク内部まで侵入しなかった。これらの条件で基板に堆積させたところ、500 Pa では堆積構造は柱状構造であった。それに対して雰囲気ガス圧力 2000 Pa では繊維状の凝集構造であり、500 Pa と比較して堆積量は増加した。繊維状の構造はプルーム内部で形成したナノ粒子がクラスター-クラスター凝集によって形成されると考えられている。このクラスター-クラスター凝集により形成した凝集体は運動量を失っているはずである。2000 Pa ではプルームはマスク内部へと侵入していなかったことも踏まえると 500 Pa よりも堆積量が増加することは考えづらい。しかし、レーザーパルス照射は繰り返し行われているため、 $n$  回目の照射で形成された凝集体が  $n+1$  回目の照射によって生じた衝撃波に誘起された流れによって運動量を得て基板へ堆積したと考察すると実験結果の説明がつく。堆積物の成分分析を行うと 500 Pa では混晶ナノ粒子が観察された。2000 Pa では混晶ナノ結晶からなる繊維状凝集体と Si ナノ粒子凝集体と Ge ナノ粒子凝集体の結合構造がみられた。さらに高い 6000 Pa では混晶ナノ粒子はみられず、Si ナノ粒子からなる繊維状凝集体と Ge ナノ粒子からなる繊維状凝集体の結合体であった。このような凝集構造の変化は雰囲気ガス圧力に依存したプルームの進展および対向衝撃波の影響による混合過程の変化、レーザー照射によって発生した衝撃波によって誘起された流れの影響から説明できる。

以上のように本論文では混合プルームのダイナミクスと堆積構造を観察し、プルームの混合過程と複合ナノ構造の相関、凝集構造の形成過程、プルームが形成する衝撃波の混合過程と堆積過程に関して議論を行った。これらの議論を基にして複合ナノ構造の形成過程及び堆積過程を矛盾なく説明できるモデルを構築した。このモデルはターゲット種に依存しないため、様々な材料の組み合わせからなる複合ナノ粒子の作成の指針になると考えられる。

## 文献目録

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [2] A. B. Fowler, F. F. Fang, W. E. Howard, and P. J. Stiles, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 901 (1966).
- [3] Y. Arakawa, H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).
- [4] D. J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [5] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- [6] 上田良二, *日本結晶学会誌*, **6**, 106 (1964).
- [7] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 975 (1962).
- [8] L. Harris, D. Jeffries, B. M. Siegel, *J. Appl. Phys.* **19**, 791 (1948).
- [9] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976).
- [10] L. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).
- [11] L. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [12] L. E. Brus, *IEEE J. Quantum Electron*, **QE22**, 1909 (1986).
- [13] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152 (2000).
- [14] C. Liang, T. Sasaki, Y. Shimizu, N. Koshizaki, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 58 (2004).
- [15] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Wiley-Interscience, (1994).
- [16] A. C. Cefalas, S. Kobe, E. Saeantopoulou, Z. Samardzija, M. Janeva, G. Drazic and Z. Kollia, **205**, 1465 (2008).
- [17] D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, G. Duscher and S. J. Penycook, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2987 (1998).
- [18] Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada, M. Maeda, *J. Appl. Phys.* **91**, 1640 (2002).
- [19] T. Makimura, T. Mizuta and K. Murakami, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1401 (2000).
- [20] I. Umezu, Y. Hashiguchi, H. Fukuoka, N. Sakamoto, T. Aoki, A. Sugimura, *Appl. Phys. A*, **122**, 485 (2012).
- [21] I. Umezu, N. Sakamoto, H. Fukuoka, Y. Yokoyama, K. Nobuzawa and A. Sugimura, *Appl. Phys. A* **110** 629 (2012).
- [22] I. Umezu, S. Yamamoto and A. Sugimura, *Appl. Phys. A* **101** 133 (2010).
- [23] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, *Spectrochim. Act. B*, **61** 340 (2006).
- [24] R. Hai, X. Mao, G. C.-Y. Chan, R. E. Russo, H. Ding and V. Zorba, *Spectrochim. Acta. B*, **148** 92 (2018).

- [25] R. A. Smith, J. Lazarus, M. Hohenberger, A. Marocchino, J. S. Robinson, J. P. Chittenden, A. S. Moore, E. T. Gumbrell and M. Dunne, *Plasma Phys. Control. Fusion* **49** B117 (2007).
- [26] P. Velarde, D. García-Senz, E. Bravo, F. Ogando, A. Relaño, C. García and E. Oliva, *Phys. Plasmas* **13**, 092901 (2006).
- [27] B. Albertazzi et al., *Phys. Plasmas* **27**, 022111 (2020).
- [28] C. D. Gregory, J. Howe, B. Loupiau, S. Myers, M. M. Notley, Y. Sakawa, A. Oya, R. Kodama, M. Koenig, and N. C. Woolsey, *ApJ*, **676**, 420 (2008).
- [29] N. Guthikonda, E. Manikanta, L. Chelikani, S. S. Shiva, S. S. Harsha, V. R. Ikkurthi and P. P. Kiran, *Phys. Plasmas* **27**, 023107 (2020).
- [30] Y. Hirooka, H. Sato, K. Ishihara, T. Yabuuchi and K.A. Tanaka, *Nucl. Fusion* **54** 022003 (2014).
- [31] K. F. Al-Shboul, S. S. Harilal, S. M. Hassan, A. Hassanein, J. T. Costello, T. Yabuuchi, K. A. Tanaka and Y. Hirooka, *Phys. Plasmas* **27** 013502 (2014).
- [32] Shilpa S. and P. Gopinath, *Vacuum* **198** 110872 (2022).
- [33] A. K. Saxena, R. K. Singh, H. C. Joshi, and A. Kumar, *Appl. Opt.* **58** 561 (2019).
- [34] T. Sizyuk, J. Oliver and P. K. Diwakar, *J. Appl. Phys.* **122** 023303 (2017).
- [35] A. Mondal, B. Kumar, R. K. Singh, H. C. Joshi and A. Kumar, *Phys. Plasmas* **26**, 022102 (2019).
- [36] B. Kumar, R. K. Singh and A. Kumar, *Phys. Plasmas* **23** 043517 (2016).
- [37] P. W. Rambo and J. Denavit, *Phys. Plasmas* **1** 4050 (1994)
- [38] B. Kumar, R. K. Singh, S. Sengupta, P. K. Kaw and A. Kumar, *Phys. Plasmas* **22**, 063505 (2015).
- [39] Z. Yang, W. Wei, J. Han, J. Wu, X. Li and S. Jia, *Phys. Plasmas* **22** 073511 (2015).
- [40] L. Laguarda, J. Santiago Patterson, F. F. J. Schrijer, B. W. van Oudheusden and S. Hickel, *Shock Waves* **31** 457 (2021)
- [41] R. Fujii, K. Doi, Y. Yokoyama, H. Fukuoka, A. Sugimura, N. Tominaga, H. Susa and I Umezu, *Journal of Physics: Conference Series* **454** 012009 (2013).
- [42] I. Umezu, Y. Hashiguchi, H. Fukuoka, N. Sakamoto, T. Aoki and A. Sugimura, *Appl. Phys. A* **122** 485 (2016).
- [43] K. Katayama, Y. Horai, H. Fukuoka, T. Kinoshita, T. Yoshida, T. Aoki and I. Umezu, *Appl. Phys. A* **124**, 150 (2018).
- [44] A. Higo, K. Katayama, H. Fukuoka, T. Yoshida, T. Aoki, M. Yaga and I. Umezu, *Appl. Phys. A* **126**, 304 (2020).
- [45] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, Vol. 3 (Springer, Berlin, 2000).
- [46] N. Arnold, J. Gruber, and J. Heitz, *Appl. Phys. A* **69**, S87 (1999).

- [47] S. S. Harilal, G. V. Miloshevsky, P. K. Diwakar, N. L. LaHaye, and A. Hassanein, *Phys. Plasmas* **19**, 083504 (2012).
- [48] D. B. Geohegan, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2732 (1992).
- [49] Y. B. Zeldovich and Y.P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic Press, New York, 1966).
- [50] O. A. Ranjbar, Z. Lin, and A. N. Volkov, *Vacuum* **157**, 361 (2018).
- [51] T. E. Itina, J. Hermann, P. Delaporte, and M. Sentis, *Phys. Rev. E* **66**, 066406 (2002).
- [52] Z. Chen, D. Bleiner, and A. Bogaerts, *J. Appl. Phys.* **99** (2006).
- [53] R. Wood, J. Leboeuf, D. Geohegan, A. Poretzky, and K. Chen, *Phys. Rev. B* **58**, 1533 (1998).
- [54] T. Kinoshita, H. Fukuoka, and I. Umezu, *Mater. Sci. Forum* **910**, 96 (2018).
- [55] I. Umezu, N. Sakamoto, H. Fukuoka, Y. Yokoyama, K. Nobuzawa and A. Sugimura, *Appl. Phys. A*, **110**, 629 (2013).
- [56] K. Katayama, T. Kinoshita, R. Okada, H. Fukuoka, T. Yoshida, M. Yaga, T. Aoki-Matsumoto and I. Umezu, *Appl. Phys. A* **128** 1007 (2022).
- [57] Q. B. Zhang, C. H. Braithwaite, and Z. J, *Philos. Trans. R. Soc. A* **375**, 1 (2016).
- [58] 佐宗章弘, *圧縮性流体力学・衝撃波*, コロナ社 (2017).
- [59] Sedov, L. I, *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics*, Academic Press, New York (1959).
- [60] I. Umezu, A. Sugimura, M. Inada, T. Makino, K. Matsumoto, and M. Takata, *Phys. Rev. B* **76**, 045328 (2007).
- [61] Y. K. Jo and B. Wen *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 305301 (2011)
- [62] K. Kinoshita, H. Ishibashi and T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L417 (1994).
- [63] J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda, *Jpn. J. Appl.* **36**, L563 (1997).



## 謝辞

本研究にあたり、多くのご指導を受け賜りました主任指導教員の梅津郁朗教授に心よりお礼申し上げます。在学中には学部から修士課程そして博士課程の2年間の長きにわたり研究活動へのサポートをいただき3度の海外発表、数多くの学会発表を経験できました。その後の博士論文の執筆にあたっては、休日まで時間を割いてディスカッションしていただき論文を執筆することができました。感謝申し上げます。

また、在学中より多くの助言や英文指導など賜りました青木珠緒教授、理論の観点より助言を賜りました須佐元教授、富永望教授(現 国立天文科学研究部教授)に感謝申し上げます。またナノ構造化においてのアドバイスを賜りました阿南工業高等専門学校の吉田岳人教授、シミュレーションの観点から助言いただいた奈良工業高等専門学校の福岡寛准教授、東北大学のFEI製Titan 80-300の分析に多大なご協力を頂きました東北大学多元物質科学研究所の中村貴宏准教授(現 株式会社 illuminus)、衝撃波に関しましてアドバイスを頂きました琉球大学の屋我実教授に感謝申し上げます。またご退官されましたが不真面目な私が研究者への道に進むきっかけを頂きました杉村陽教授には深く感謝申し上げます。

また実験データの取得や多くのデータ解析にご協力いただいた、中村さん、肥後さん、岡田さん、その他多くの学生に感謝申し上げます。多くのデータ解析や長時間に及ぶ試料作成など手伝って頂いたおかげで論文を仕上げることができました。

また、長期間の論文執筆にあたりご理解を頂きご支援いただいた九州大学の皆様に感謝申し上げます。

最後に、学生時代から長期間にわたって支援していただき肉体的にも精神的にも常に支えてくれ就職後は離れた地から応援してくれた両親に心から感謝致します。

2024年6月

片山 慶太