

第5章 結論

希ガス中でのSiターゲットのレーザーアブレーションにより生成するSiナノ微粒子の生成過程の研究を行った。まず初めに、Siナノ微粒子を検出するために、時間分解フォトルミネッセンス法とレーザー分解法という二種類の検出手法を開発した。これらの手法を用いて、Siナノ微粒子の空間分布及び生成時間について研究を行った。さらに、 H_2 ガスや O_2 ガスを含む雰囲気ガス中でSiナノ微粒子を生成し、表面修飾されたSiナノ微粒子を生成した。以下に、Siナノ微粒子の検出手法、生成過程、表面修飾に関して得られた知見を示す。

Siナノ微粒子の検出手法

Siナノ微粒子の検出は、アブレーションレーザー光に時間遅延をつけた第二レーザー光を照射することで実現できる。照射する第二レーザー光のエネルギー密度を変えることで、時間分解フォトルミネッセンス法とレーザー分解法に分類できる。この二種類の手法によって、これまで困難であった、直接的にSiナノ微粒子を検出することが可能になった。これらの手法は他のナノ構造体を検出する際にも役立つと考えられる。以下にそれぞれの手法について述べる。

- 1) 時間分解フォトルミネッセンス法はエネルギー密度が低い場合（約 $0.2 J/cm^2$ ）であり、Siナノ微粒子を励起して、PLを観測することでSiナノ微粒子を検出する手法である。
- 2) レーザー分解法は、約 $2 J/cm^2$ 程度の高いエネルギー密度で第二レーザー光を照射し、Siナノ微粒子を分解して得られる中性原子の発光を観測することで、Siナノ微粒子を検出する手法である。この手法は、フォトルミネッセンスを示さないSiナノ微粒子も分解して検出することができるのが特長である。

Si ナノ微粒子の生成過程

生成条件（雰囲気ガスの圧力および種類、アブレーションのエネルギー密度）を変えて Si ナノ微粒子を生成し、本研究で開発した二種類の手法を用いて、Si ナノ微粒子の生成過程を調べた。以下に、得られた知見を示す。

- 1) Si ナノ微粒子の生成には、原子核の運動エネルギーと電子系のエネルギーの散逸が必要である。それぞれのエネルギーは、次のような過程で散逸する。
Si ターゲットのレーザーアブレーションにより、Si 原子やイオンは数十 eV の運動エネルギーをもって放出される。Si 原子やイオンの運動エネルギーは、アブレーション後 1 μ s までに散逸する。この時間では、アブレーションプラズマが観測され、アブレーションプラズマが減衰するには 1 ms 程度の時間がかかる。これは、アブレーションプラズマの電子系のエネルギーが散逸する時間が、Si 原子やイオンの運動エネルギーの散逸より 3 桁遅いことを意味している。
- 2) Si 原子から Si₂ 分子が生成し、Si のクラスタリングが開始する。その直後から、Si ナノ微粒子の生成がはじまる。Si ナノ微粒子が生成する時間と電子系のエネルギー散逸に要する時間は、ほぼ一致することが明らかとなった。
- 3) Si ナノ微粒子はターゲット近傍から生成し始め、時間と共に広がっていくことがわかった。しかし、アブレーション後 90 ms の時間においても気相中に存在する。
- 4) 気相中の Si ナノ微粒子の励起スペクトルを測定したところ、成長段階における Si ナノ微粒子は結晶性の高い間接遷移型の吸収スペクトルを示し、バンドギャップは約 2 eV であることがわかった。これから、Si ナノ微粒子の平均サイズは約 3 nm であると見積もることができた。
- 5) 発光スペクトル測定から、Si ナノ微粒子のブロードな発光帯に加えて、650 nm から 800 nm の範囲に振動構造が観測される。詳細な分光測定により、Si₂ 分子に帰属できた。これから、励起光により Si ナノ微粒子から Si₂ 分子が解離すると考えられる。

Si ナノ微粒子の表面修飾

H₂ ガスや O₂ ガスを希ガスで希釈した雰囲気ガス中において、Si ターゲットをレーザーアブレーションすることにより Si ナノ微粒子を気相中で生成した。この結果、水素化または酸化した Si ナノ微粒子を生成できることが明らかとなった。以下に、水素化 Si ナノ微粒子と酸化 Si ナノ微粒子の特徴を述べる。

- 1) 水素化 Si ナノ微粒子は 550 nm 付近に PL ピークがある。
- 2) 水素化 Si ナノ微粒子の PL スペクトルには振動構造が消滅しており、Si₂ 分子の解離が抑制されている。これから、水素化 Si ナノ微粒子は光励起に対して安定であることが明らかになった。
- 3) 酸化 Si ナノ微粒子は、2.5 Torr の Ar ガスに 1 mTorr 以下の O₂ ガスを加えた雰囲気ガス中では生成することができる。しかし、O₂ ガスをわずか 1 mTorr 導入するだけで、酸化 Si ナノ微粒子からの PL 発光は消滅する。これは酸化 Si ナノ微粒子の組成が SiO₂ に近づいたために、第二レーザー光では励起できなくなったためと考えられる。

今後は、レーザーアブレーションのパルス的過程にできるという特長を活かした、パルスガス吹きつけによる表面修飾された Si ナノ微粒子の生成や不純物を取り込んだ Si ナノ微粒子の生成が期待できる。しかし、レーザーアブレーションでは単一なサイズの Si ナノ微粒子を生成することが難しい。また、Si ナノ微粒子の捕集といった問題もある。これらを解決することは容易ではないが、さらに工夫した研究によって達成できることを期待したい。