

(研究題目) レーザープラズマ軟X線分光法による非平衡IV族超微粒子材料創製の研究  
Study on Non-equilibrium Synthesis of IV-element Mesoscopic Particles by Laser  
Soft X-ray Spectroscopy

(研究者)

(代表研究者) 村上 浩一 筑波大学物質工学系・助教授

K. Murakami, Research Associate, Institute of Materials Science, Univ. of Tsukuba

(協同研究者) 依田 修、宮下 敦巳 日本原子力研究所高崎研究所

O. Yoda and A. Miyashita, Japan Atomic Energy Research Institute

We have performed time/space resolved X-ray absorption spectroscopy with a time-resolution of 10 ns to study laser ablated Si and C particles and their clustering process in a time scale ranging from 0 ns to 120 ns. The main ablated particles accompanied with supersonic helium gas jet are found to be atom and ions in the initial time region. This indicates that clustering will take place later than 120 ns.

### 研究目的

熱平衡から大きく離れたレーザーアブレーション法という新しい機能材料作製法により、SiとC (IV族元素) の固体から超微粒子を作製し、その動的機構 (ダイナミクス) をレーザープラズマ軟X線吸収分光法によって調べる。本研究で用いるレーザープラズマ軟X線吸収分光法は、強力なパルスレーザー照射で生成された金属プラズマから発生する10 nsパルスの高輝度軟X線を光源として行う時間および空間分解型の吸収分光測定であり、単発計測が可能なが大きな特徴である。これにより、SiおよびCのレーザーアブレーションで生じる粒子を調べ、自由空間での時間的変化を追跡する。いつ、どの位置で、どのような過程で超微粒子が形成されるかをこのダイナミクスの研究から明らかにし、最終的に堆積した超微粒子の薄膜の物性との相関を調べるのが大きな目的である。

### 研究経過および成果

レーザーアブレーションのような高速の単発現象によって超微粒子が生成される過程を原子、分子レベルから時間分解測定で追跡するために、時間・空間分解型のレーザープラズマ軟X線吸収分光法を開発してきた。初期の研究では、この手法により、Siのパルスレーザーアニール時にナノ秒時間領域において生成される過渡的溶融Si状態のX線吸収スペクトル (L吸収端) が観測できることを初めて明らかにした。本研究では、レーザーアブレーション時にSi及びCのアブレーション粒子のX線吸収スペクトル (リドベルグ線とLまたはK吸収端) が時間的、空間的にどう変化するかということ調べることから研究を始めた。そのために、アブレーションレーザーと軟X線発生用レーザーとの時間差を0 nsから120 nsまで変化させ、また空間的には約150  $\mu\text{m}$ の分解能で表面 ( $d=0$ ) から約2 mmの距離までの各位置に於ける測定を行った。得られた結果を以下に示す。

(1) Siのレーザーアブレーション。

1. まずエネルギー分解能をSiの吸収端100 eV付近で約0.7 eVまで改善した。
2. 0-120 nsの時間範囲で生成されているアブレーション粒子はSi原子と+イオン ( $\text{Si}^+ - \text{Si}^{4+}$ ) が主である。
3. 照射レーザー密度の高い場合 ( $20 \text{ J/cm}^2$ )、時間遅れ0 nsでは  $\text{Si}^{4+}$  と  $\text{Si}^{3+}$  が主に生成されており、時間遅れ120 nsでは再結合によって  $\text{Si}^{2+}$  と  $\text{Si}^+$  に変化する。

4. しかし、そのほかにもSiでは122、127、132、140 eV付近に同定できなかったブロードな吸収線が見られた。これは、Siクラスターによる吸収である可能性が強いと思われる。
5. 照射レーザー密度の低い場合 ( $5 \text{ J/cm}^2$ )、時間遅れ0 nsではSi原子とSi<sup>+</sup>が主に生成されており、さらにSiドロプレットの発生もSi表面付近で観測される。
6. 空間的分布に関しては、イオン価数の高いSiイオンほど遠くまで分布しており、平均速度が大きいことが分かる。
7. Siの実験から、これまで実験報告のないSi原子とSi<sup>n+</sup> (n=1, 2, 3, 4)イオンのSi-L<sub>II, III</sub>吸収端の値が初めて求められた。

(II) Cのレーザーアブレーション。

1. エネルギー分解能をCの吸収端300 eV付近で1.7 eVまで改善した。
2. 0-120 nsの時間範囲で生成されているアブレーション粒子はC原子と+イオン (C<sup>+</sup>-C<sup>2+</sup>)、C<sup>-</sup>の負イオンが主である。
3. 空間的分布についてもSiと同様、イオン価数の高い+イオンほど遠くまで分布しているが、C<sup>-</sup>イオンは表面付近に生成されている。
4. このほかに、Cについても286 eV付近にC<sub>2</sub>分子またはC<sub>3</sub>クラスターと思われる明瞭な吸収線が観測される。

次に、高圧のHeガスのパルスを実験粒子に吹き付け、超微粒子形成の促進を試み、吸収スペクトルの変化を調べた。この手法により、最終的には種々の超微粒子が効率良く形成されることが知られている。その結果、Si表面から距離が1 mmまでの領域では、0-120 nsの時間領域においてほとんどスペクトルに変化がみられなかった。即ち、超微粒子に対応した新しい吸収線は現れおらず、また前述のSiの122 - 140 eVのブロードな吸収線の増加とCのC<sub>2</sub>又はC<sub>3</sub>の吸収線の増加も見られなかった。しかし、1.5 mm以上離れた場所においては吸収スペクトルの変化が観測された。例えば、Si<sup>+</sup>とSi<sup>2+</sup>イオンに対応する吸収強度の変化が見られ、明らかにSi<sup>2+</sup>吸収線が増加し、Si<sup>+</sup>が減少する。これは、Si粒子とHe原子の衝突過程でイオンの価数が変化することによるものではなく、高圧のブルーム先端に押し集められたHeガスの高圧領域が発生し、その結果、ブルームの膨脹が押さえられ、Si原子と各Siイオンの空間分布が変化するためと考えられる。これらの結果より、超微粒子の形成は120 nsまでの時間領域では起こっていないことが明らかになり、重要な結論が得られた。CのレーザーアブレーションとパルスHeガスの吹き付けの実験でも、時間遅れ120 nsにおけるC粒子の空間分布 (C原子とC<sup>+</sup>の分布) の変化が表面から2 mmの位置で明瞭に観測されたが、超微粒子の形成促進は見られなかった。

以上の研究結果より、[1] Heガス吹き付けを伴ったレーザーアブレーション時の超微粒子形成はレーザーアブレーションの120 nsまでの初期過程では起こっていないこと、したがって

[2] 動的過程を本実験手法で追跡するためには、120 ns以上から約1 msまでの間の一層遅い時間領域に着目して調べる必要があることが判明した。現在、レーザーを別に1台用意し、広い時間領域での測定の準備を行っており、また、堆積Si層のAFM測定を試みている。

発表論文リスト

1. "A Laboratory Scale Apparatus for the Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy Using Laser Plasma as an X-Ray Source"  
O. Yoda, A. Miyashita, K. Murakami, T. Ohyanagi, S. Aoki and N. Yamaguchi;  
Jpn. J. Appl. Phys. 32, Suppl. 32-2, 255-257 (1993).
2. "Laser Solid-Phase-Epitaxy of Amorphous Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Layer on Si"  
Y. Sogo, K. Murakami and K. Masuda;  
Proc. MRS Symp. vol. 279, 731-736 (1993).
3. "Dynamics and Control of Laser Ablation of Oxide Superconductors and Semiconductors" (Invited Paper)  
K. Murakami;  
Proc. Intern. Workshop on Dynamic Response to Pulsed Heating (Los Alamos, 1993) (in press).
4. "Effects of Collision Processes between Laser Ablated Fragments and Ambient Gases"  
K. Masuda, O. Eryu, K. Murakami and K. Yamaoka;  
Proc. Intern. Conf. on Laser Ablation (Knoxville, 1993),  
AIP Conf. Proc. vol. 288 (1993) pp. 398-400.
5. "Laser-Plasma Soft X-Ray Absorption Spectroscopy of Laser-Ablated Si and C Particles" (Invited Paper)  
K. Murakami, T. Ohyanagi, A. Miyashita and O. Yoda;  
Proc. Intern. Conf. on Laser Ablation,  
AIP Conf. Proc. vol. 288 (1993) pp. 375-384.
6. "Time-and-Space Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy of Laser Ablated Si Particles"  
T. Ohyanagi, A. Miyashita, K. Murakami and O. Yoda;  
Jpn. J. Appl. Phys. vol. 33 (1994) 2586-2592.
7. "Dynamic Behaviors of Laser Ablated Si Particles"  
T. Ohyanagi, A. Miyashita, K. Murakami and O. Yoda;  
Proc. Intern. Conf. TEARA (Mito, 1994) in press.
8. "Diagnosis of Laser Ablated Carbon Particles Measured by Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy"  
A. Miyashita, T. Ohyanagi, O. Yoda and K. Murakami;  
Proc. Intern. Conf. TEARA (Mito, 1994) in press.
9. "Shallow Donor Clusters in InP"  
K. Murakami, T. Ohyanagi and K. Masuda;  
Jpn. J. Appl. Phys. vol. 33 (1994) 4513-4520.