

平成 14 年度

修士論文

レーザーアブレーションによって生成した
クラスターの飛行時間分析

Time of Flight Analysis of Clusters
Produced by Laser Ablation

高知工科大学大学院

工学研究科基盤工学専攻（博士課程前期）知能機械システムコース

森下 祥代

Contents

第1章	はじめに	1
1.1	研究の背景	1
1.2	クラスターとは	1
1.2.1	シリコンクラスター	2
1.3	レーザーアブレーションとは	2
1.3.1	YAG レーザー	3
1.3.2	レーザーアブレーションとその応用	3
第2章	実験の原理	4
2.1	理論	4
2.1.1	質量分析法	4
	TOF(Time of Flight)MS の原理	
第3章	実験装置の開発と実験手順	7
3.1	実験装置	7
3.1.1	TOF 質量分析装置	7
	クラスターイオン源部	9
	イオン加速部	10
	イオン検出部	12
3.1.2	Delay Pulser(電源)	14
3.2	実験手順	16
第4章	実験の結果と考察	17
4.1	装置の性能テスト	17
4.1.1	実験方法	17
4.1.2	結果および考察	17
4.2	加速電場を変えた場合の効果	23
4.2.1	実験方法	23
4.2.2	結果および考察	24
4.3	第二高調波と第三高調波の影響	28
4.3.1	実験方法	28
4.3.2	結果および考察	28

第5章 まとめ	31
謝辞	32
参考文献	33

第1章 はじめに

1.1 研究の背景

最近，半導体の材料として用いられている，炭素(C)，ケイ素(Si)といった4族元素のクラスターの研究が活発に行われている．特に，Si単結晶は，間接遷移型のバンド構造と1.1eVのエネルギーギャップを有するため，弱い近赤外発光を示すのみで，可視光域での発光が困難である．このため，電子から光子への変換効率が悪く，光デバイスとしての応用がこれまでなされていない．しかし，ナノサイズのクラスターにすることで，可視光域で発光することが最近報告され，光デバイスへの応用が現実のものとなりつつある．しかし，クラスターについてはサイズと発光波長との関係など未知のことが多い．この関係を調べるために，クラスターサイズの選別が必要となるので，本実験では，レーザーと質量分析とを組み合わせた実験手段を用い，理論の力を借りてこれらの目的を達成する．レーザーアブレーション法を用いてクラスターを生成し，クラスターの質量分布を調べることにした．質量分析法として，TOF(Time of Flight：飛行時間)法を用いた．

1.2 クラスターとは

クラスターとは，原子や分子などの粒子が数個～数千個集まった集合体で，その物理・化学的性質が原子とも，固体とも異なる新物質相である．また，クラスターは気相に孤立した原子・分子と凝縮相の中間にある第4の相に位置する為，イオンや自由分子では見られないクラスター特有の物性が予想される．その構造や物性，反応性を調べることにより，解明が困難とされている，凝集系における特に本実験で用いるIV族物質のシリコン(Si)とグラファイト(C)は，半導体としての重要性和光物性への応用からクラスターに関する研究が現在活発に行われている．

クラスターを生成する方法として，以下のものが上げられる．

- 気体ノズル噴出法
- レーザーアブレーション法
- イオンスパッタリング法
- 放電法

近年特にクラスターの生成と物性解析が可能になったのは，レーザーアブレーションの特徴と長所が巧みに生かされた結果である．この生成法の開発により，クラスターの新素材としての応用が始まりつつある．

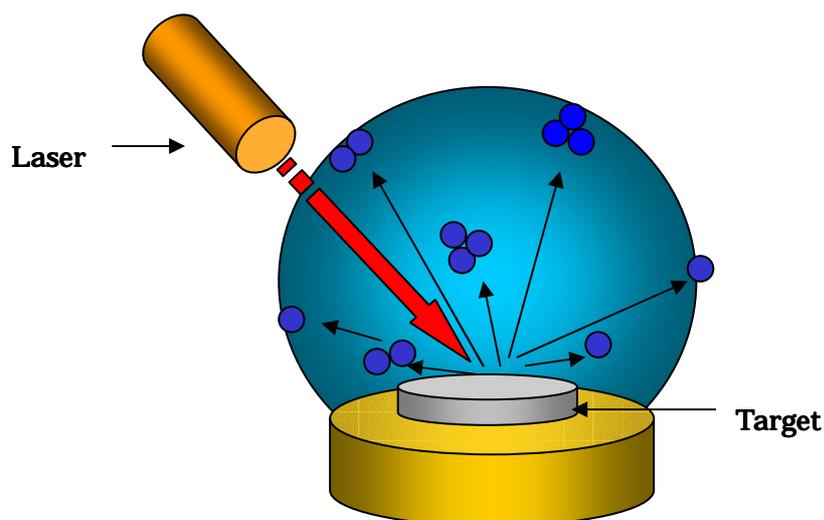
1.2.1 シリコンクラスター

現在の半導体産業は、地球上に豊富に存在しているシリコンを中心に発達をしてきた。また一方通信の方では、光ファイバーを中心に発展しようとしている。これらは今までは別々に進展してきたが、ブロードバンドという共通の目的のため、これら二つが歩みよりを始めている。

シリコン半導体は電子を使って情報処理を行うが、光ファイバーは光子によって情報を送る。そこで、シリコン半導体と光ファイバーの間では、物性の異なる電子と光子を変換する必要がでてきた。しかし、シリコンは先に述べたように、その構造からそのままでは発光させることはできない。そこで、シリコンを量子サイズのナノサイズのクラスターにすることにより、シリコンを光らせようとする研究が始まっている。特に量子サイズ効果が顕著に現れる 1nm から 10nm の大きさのものが、可視発光を示すナノクラスターであると言われている。本研究では、クリーンでパルス的なレーザーアブレーション法を用いて、可視発光のシリコンナノクラスターを生成し、発光波長のサイズ依存性を調べることを最終的な目標としている。

1.3 レーザーアブレーションとは

レーザーアブレーションとは、レーザー光を固体に照射すると、固体表面が瞬間的に高温蒸気化し、その結果、中性原子、分子、正負のイオン、クラスター、電子、光子が爆発的に放出される現象をいう。



1.3.1 YAG レーザー

本実験で用いるレーザーは YAG レーザーである。Nd³⁺ (ネオジウムイオン)を活性イオンとして含む YAG(yttrium aluminum garnet)結晶を媒質として用いるレーザーである。YAG レーザーは高出力・高効率でかつ多様な発振動作が可能のため、現在最も多用されている固体レーザーである。また、他のレーザーに比べて、レーザー遷移断面積が 1 桁以上大きく、低励起入力で高利得が得られるため、連続発振や高速繰り返しパルス発振ができる。

レーザーアブレーションの光源としては、基本波長 1064nm の Q switch YAG レーザーと、Q switch された、1064nm の光を非線光学結晶により第二高調波の 532nm あるいは第三高調波 355nm、第四高調波 266nm に波長変換した高調波の YAG が用いられている。

1.3.2 レーザーアブレーションとその応用

本研究では、レーザーアブレーション法を用いて超微粒子の生成を行う

レーザーアブレーションでは超微粒子の生成、微細加工、薄膜形成、元素分析、レーザー核融合などの分野に応用されている。

第2章 実験の原理

2.1 理論

2.1.1 質量分析法

質量分析とは物質を何らかの方法でイオン化し生成したイオン質量と強度を測定したものを質量スペクトルという。正イオンに関するものが正イオンスペクトル，負イオンに関するものが負イオンスペクトルである。質量スペクトルの解析を行うことにより，次のようなことが分かる。

■ 構造解析

イオンの質量を正確に測定することにより，そのイオンの元素の組成を決定することができる。つまり，少量の試料量で物質の元素分析が可能となる。また質量スペクトルは物質がイオン化をすることによって生成されるイオンの質量であり，この反応は分子構造を強く反映するので，質量スペクトルに基づき分子構造を決定することが可能である。

■ 同定対比の測定

質量スペクトルにみられる同位体ピークを測定し，解析することにより同位体の存在比を決定できる。

質量分析を行う上で重要なのは，質量スペクトルを得ることや得られた質量スペクトルを解析すること，そして，目的とする物質の質量スペクトルを得るための生成法の3点が挙げられる。

最近の質量分析は分子構造や化学反応の情報を得ることも可能であり，質量分析に注目が集まっている。

飛行時間型質量分析計(time of flight mass spectrometer : TOF)

飛行時間質量分析法は，“等しい並進エネルギーをもつ粒子の速さは質量の平方根に比例する”という極めて簡単な原理に基づいている。クラスターをイオン化し，生成したクラスターイオンを一定の電場で加速して電場のない空間を飛行させる。ある距離を飛行して検出器に到達するイオンの強度をその飛行時間を測定し，質量スペクトルを得る。この方法では，各イオンパルスごとに全クラスターイオンの質量スペクトルが得られるため，イオン源の変動が大きい場合でも，クラスターイオンの強度分布を精度良く測定することができる。また，原理的に質量によらず均一な透過率を得ることができる。

飛行時間質量分析法の分解能を決定する要因には次の二つがある．

- イオン化領域が空間的に限られた大きさを持つため，イオン化領域の異なる場所で生成したイオンは，検出器に異なる時間に到達する．
- 中性粒子はボルツマン分布に由来する並進エネルギー幅をもっているため，このエネルギー幅は生成イオンの並進エネルギーとなり，イオンが検出器に到達するまでの飛行時間の広がりを与える．

これらの要因による分解能の低下する．しかし，これらは次のような方法が用いることによって分解能を向上させることが可能である．

- リフレクトロン法
- 二段加速法

以下，図，式を用いて，本研究で用いた TOF 質量分析器の原理を説明する．

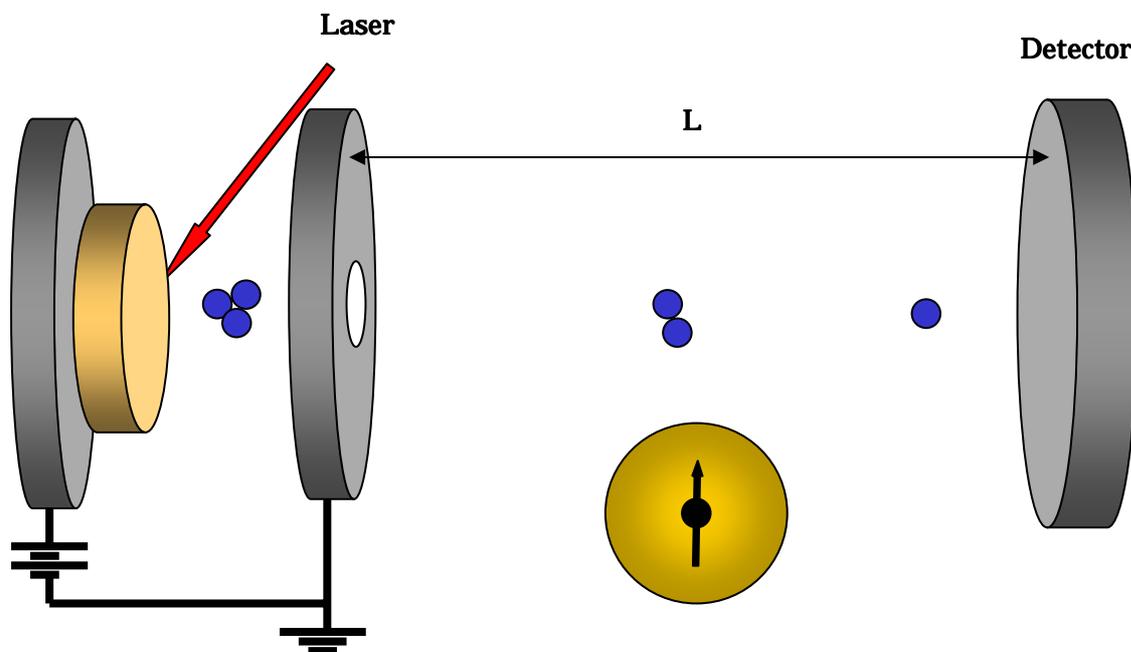


図 2 . 1 Time of Flight 型質量分析器の原理図

図 2 . 1 のように TOF 法は，イオンを電場により加速した後，電場の無い空間を飛行させ，イオン検出器で検出，測定を行い，機知の飛行距離 L とイオンの飛行時間 t によって質量 m を算出する．

質量 m クラスタを電場 V で加速すると、加速後の運動エネルギーは次のように表される。

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV$$

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}$$

そのクラスタが一定距離を飛行するのに要する時間は次のように表される。

$$T = \frac{L}{v} = L\sqrt{\frac{m}{2eV}}$$

よって、飛行時間は質量の平方根に比例をする。

第3章 実験装置の開発と実験方法

3.1 TOF 質量分析装置

本実験で用いた Time of Flight 質量分析装置の略図とその写真を図 3-1, 3-2 に示す。
また, 実験で使用した YAG レーザーの写真を図 3-3 に載せる。

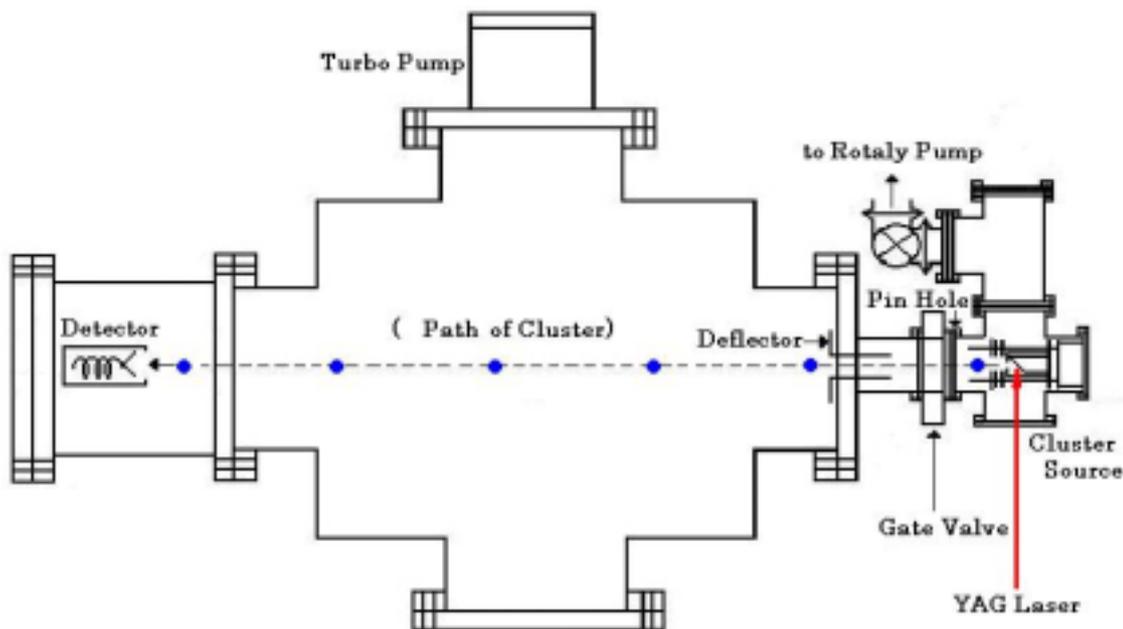


図 3-1 Time of Flight 質量分析装置の概略図



図 3-2 Time of Flight 質量分析装置の写真

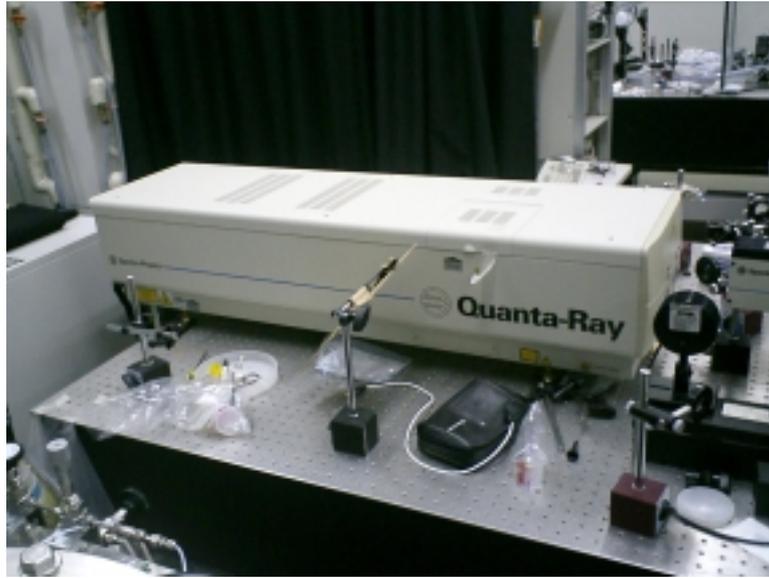


図 3-2 Nd : YAG レーザー光の写真
第二高調波(532nm ; 30Hz ; 10ns 幅)

本実験で開発した質量分析器は、大別して次の 3 つの部分から成る。

- クラスタイオン源部...質量分析の対象となるクラスターを生成する。
- イオン加速部...イオン源で生成したクラスターを加速電場により加速し、イオン検出部に送る。
- イオン検出部...イオンを検出する。

そのほかにも、系全体を真空に保つ排気系(ロータリーポンプ、ターボポンプ)を直列につないであり、高真空に保っている。また、データ処理や分析計の制御にデジタルオシロスコープやコンピュータによって測定・分析を行っている。

また、クラスタイオン源部とイオン加速部の間にはゲートバルブを取りつけているので、クラスタイオン源部だけを開けて、サンプルを取りかえることが可能となっている。

クラスターイオン源部

図 3-3 , 3-4 に今回製作したクラスター源部の略図とその写真を載せる .

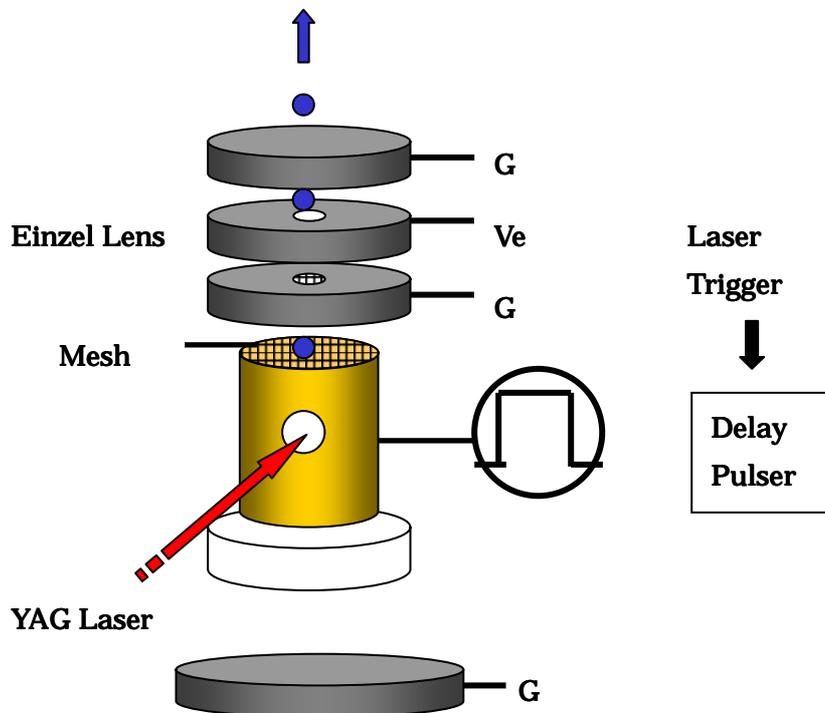


図 3-3 クラスター源部の概略図



図 3-4 クラスター源部の写真

3.1.2 クラスタ加速部

図 3-5, 3-6 に今回製作したクラスタ加速部の略略図とその一部である Deflector の写真を載せる。

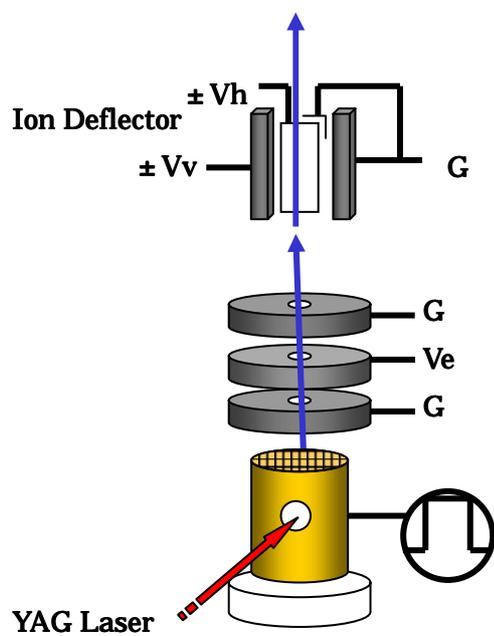


図 3.5 クラスタ加速部の概略図

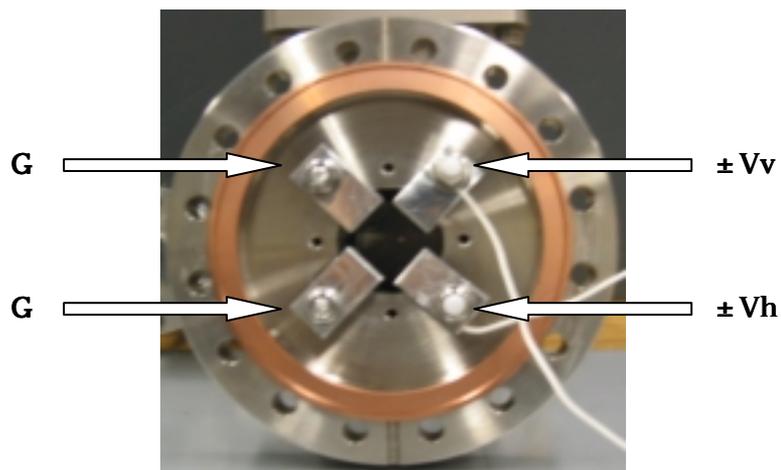


図 3.6 Deflector の写真

図 3.5 のアインツェルレンズ (Einzel Lens) はイオンを収束させ、捕集効率を上げることができる。これは、電場のゆがみを利用し、適当な電圧をかけ、イオンの広がりを平行に直したり、イオン検出器に焦点を合わせることができる。通常、イオン源の加速領域のあとに設置するが、焦点距離を長めに設計しないと分解能が低下することがある。

また、図 3.6 のイオンディフレクター (Ion Deflector) は、イオンの飛行方向を変えるために用いている。イオンの方向がイオン検出器の方向に向かっていない場合、効率良くシグナルを取り出すことができない。そこで、クラスターイオンの鉛直方向の運動エネルギーを取り除くため、ディフレクターを用いる。イオンディフレクターは、向かい合った 2 方向の電極板によって操作できるようにし、この間をイオンが通過する時、電場の力を受け、イオンの方向が変わる。

3.1.3 イオン検出部

図3.7, 3.8に今回製作したイオン検出部の原理図とその写真を載せる。

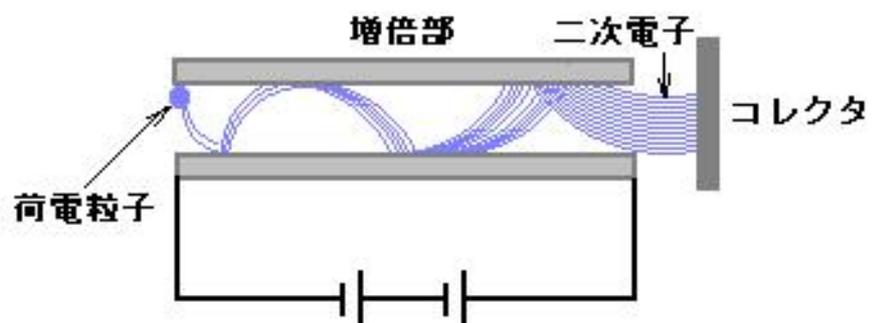


図3.6 イオン検出器の動作原理

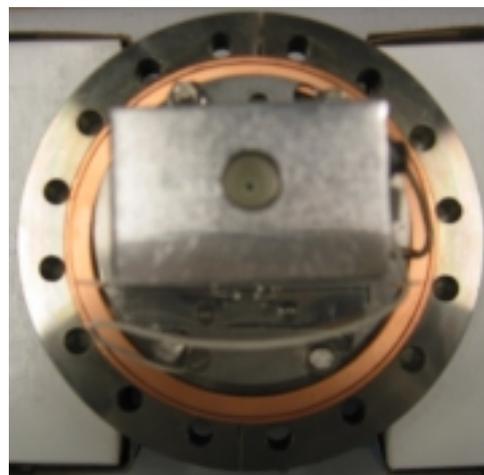
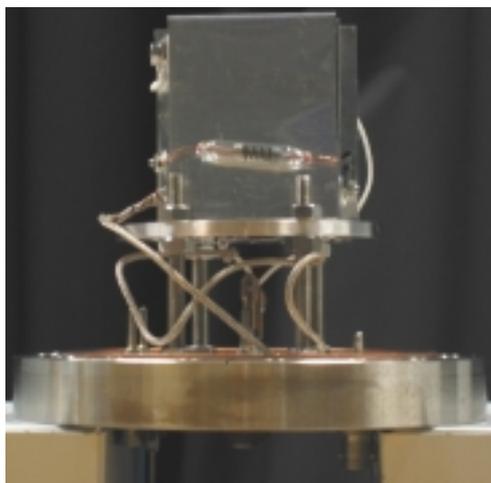


図3.7 イオン検出器の写真

イオン検出器の動作原理を下記に示す．

- 1．増倍管の両端に直流電圧を印加する．
(加速電界を形成させるため)
- 2．荷電粒子が増倍部に導かれ，入射すると，増倍管内面に衝突し，数個の二次電子を放出する．
- 3．二次電子は電場に加速され，増倍管内面に衝突放出を繰り返し，最終的に出力信号として取り出す．

3.1.2 Delay Pulser (電源)

原理及び製作方法

本実験では、生成したクラスターイオンを効率よくイオン検出器に加速するため、YAGレーザーのQ switch trigger から数 μ s時間を遅らせることが可能な、数kVのパルス電圧が必要であった。そこで、Delay Pulser を製作した。

図3-9に今回製作したDelay Pulserの回路図を示す。

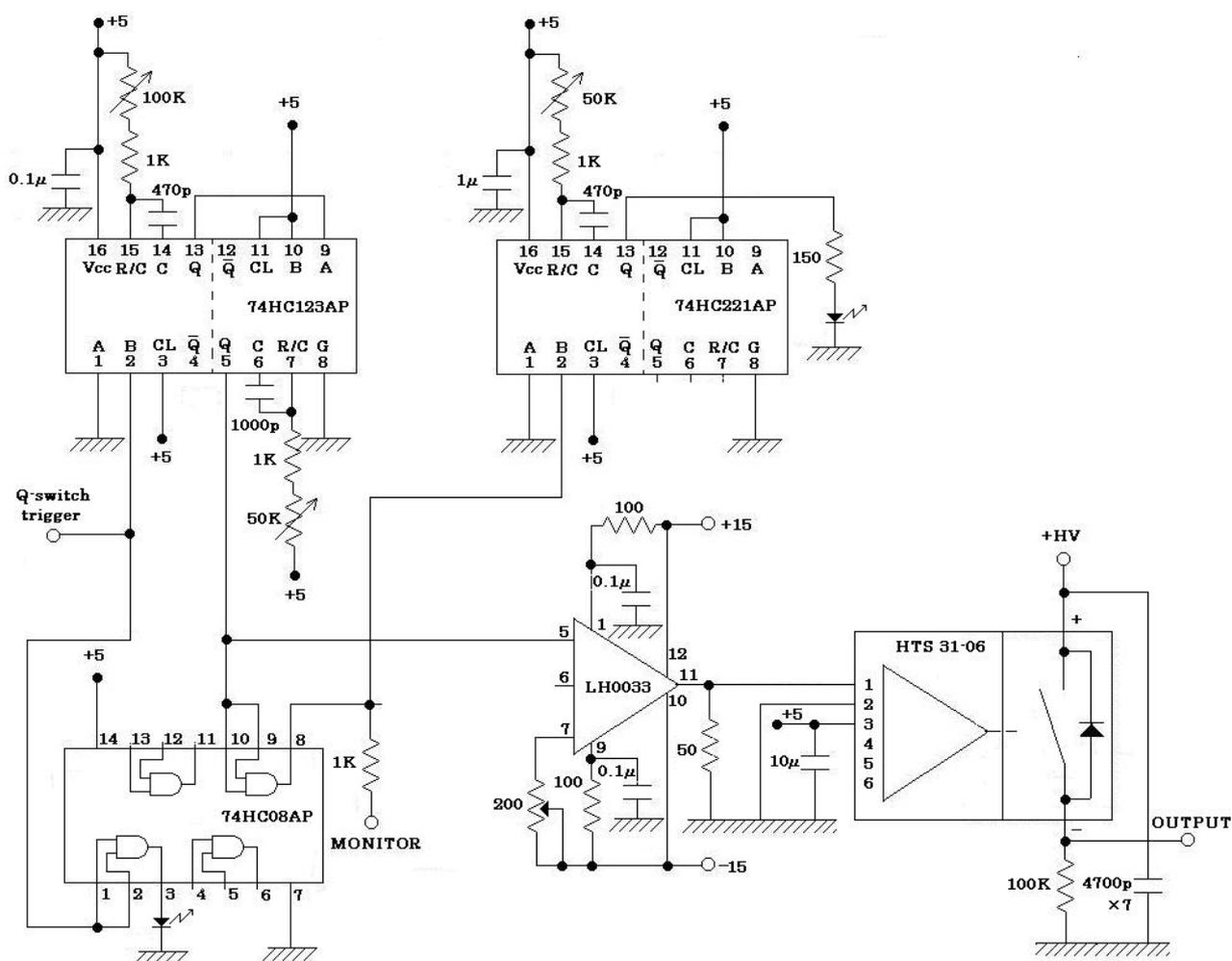


図3.9 Delay Pulserの回路

図 3.9 のデジタル IC は、2 回路の単安定マルチバイブレーターである。このデジタル IC (TC74HC123AP : TOSHIBA) である。

trigger からの数 μs 遅らせる時間幅 (Delay) は、図の可変抵抗 100 k によって、 $0.3 - 32\ \mu\text{s}$ まで時間を遅らせることができる。またパルス幅 (Width) は、図の可変抵抗 50 k によって $0.7 - 35\ \mu\text{s}$ まで変えることが可能である。

単安定マルチバイブレータは、 CR の時定数を変化させることによりパルス幅を設定することが可能である。パルス幅 T は普通、次式で表される。

$$T = CR \log 2 \cong 0.69CR$$

3.2 実験手順

- (1) 実験前にチャンバー内をロータリーポンプであらびきをし、ターボポンプで高真空に引いておく。
- (2) 高真空にするため、リークチェックを行う。
- (3) ゲートバルブを閉じ、クラスターソースの入ったチャンバーを開け、サンプルホルダーにサンプルを取りつけ、再びチャンバーを閉じ真空に引く。
- (4) YAG レーザーの電源を入れ、フラッシュランプを焚くことにより、レーザーが熱平均に達するのを待つ(暖気運転を行う)。
- (5) レーザーの Q-switch trigger をディレイパルスジェネレーターの INPUT につなぐ。
- (6) パソコン、デジタルオシロスコープ、ディレイパルスジェネレーターの電源をいれる。
- (7) オシロスコープに取りこまれた質量スペクトルを見ながら、アインツェルレンズ、イオン偏向板などパラメータを調節する。
- (8) 高圧電源の電源を入れ、ディレイパルスジェネレーターを調節する。
- (9) 必要な回数積分した質量スペクトルのデータをパソコンに取りこみ保存する。
- (10) 実験が終了後、各機器の電源を切る。

第4章 実験の結果と考察

4.1 装置の性能テスト

前章に記した開発した装置を用い、装置の性能テストを行った。

4.1.1 実験方法

高出力のパルスNd:YAGレーザー光の第二高調波(532nm; 30Hz; 10ns幅)をターゲット(C, Si)に照射することによって、ターゲット物質を瞬間的に高温高圧状態としてクラスターを生成させる(この現象をレーザーアブレーションと呼ぶ)。このようにして作られたクラスターイオンを、電場により加速し、次に電場の無い空間を飛行させる。その間、静電レンズでイオンの広がりを収束させ、ディフレクターで偏向することによってイオン検出器に効率的に到達させる条件を探す。このクラスターイオンをイオン検出器で検出し、イオンの飛行時間を測定する。この飛行時間からイオンの質量を決定する(この方法をTOF(Time of Flight)質量分析法と呼ぶ)。

4.1.2 実験結果と考察

本実験を行っていく上で、レーザーによってはじき出された、かなりの初期エネルギーを持ったイオンや中性粒子の成分が非常に大きいため、基準となるイオンが存在せず、イオンの同定が難しかった。そのような状態で分析を行い、得た結果は信頼性に劣るので、分析器の表す値と真の値との関係を求める必要がある。(この作業を校正という。)そこで本件実験では、ヨウ化セシウム(CsI)を標準試料として用いてイオンのマスピークの同定を行うことにした。この試料はCs⁺が他のものに比べ、圧倒的にでてくるからである

図4.1にこれをTargetとし、得られた質量スペクトルを示す。

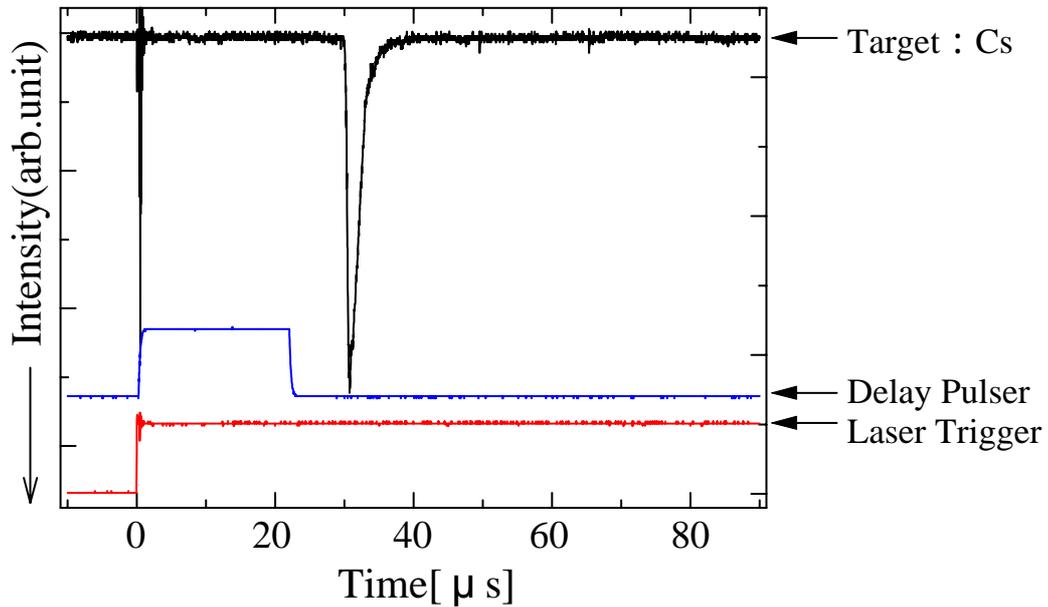


図4.1 校正に用いたCsイオンの質量スペクトル
 (Target : Cs , 真空度 : 0.6×10^{-4} Pa , レーザー強度 : 0.05W ,
 deflector1 : 11.5V , deflector2 : 90.5V ,
 加速電圧 : 1.5kV , セラトロン引き込み電圧 : -2.5kV)

このデータより、一番強いマスピークがCs⁺と考えられる。これを基準とし、時間と質量を比較することにより、イオンの同定を行っていく。Delay Pulserの加速電圧を変えたときのCsの飛行時間を測定した。また、加速電圧をパルス的にではなく、一定にかけつづけた場合も同時に測定をし、グラフにしたものが図4.2である。

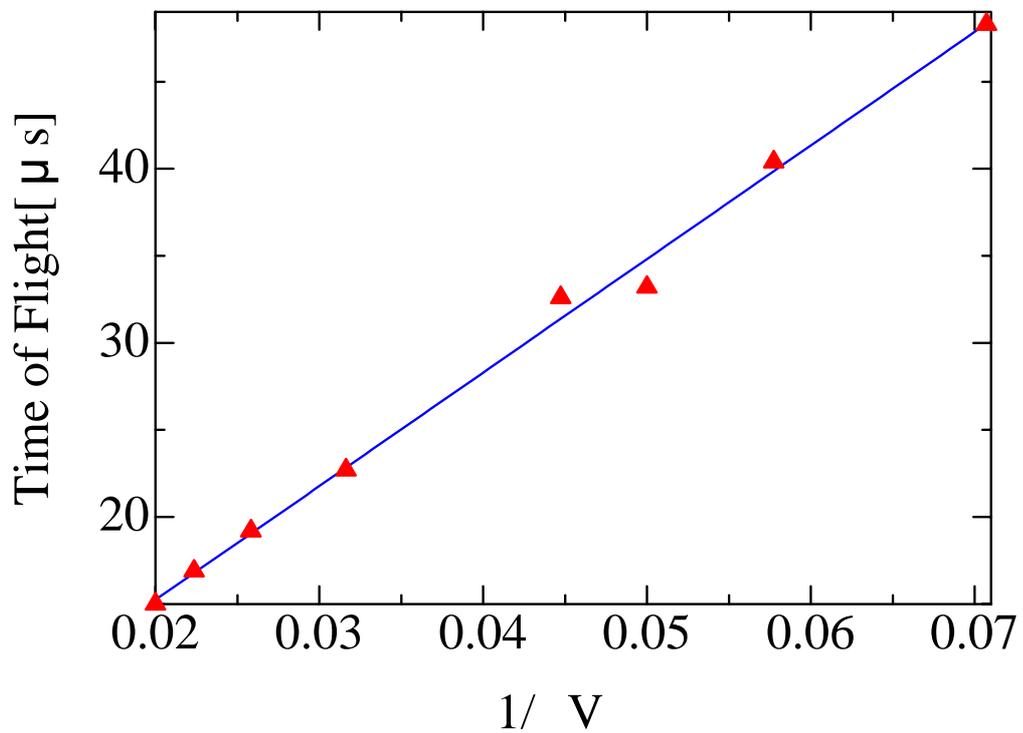


図 4.2 加速電圧($\frac{1}{\sqrt{V}}$)と飛行時間の関係

このグラフより、次式に示す関係式が決定される。

$$\therefore T = 56.4 \sqrt{\frac{M}{V}} + 2.2 [\mu s]$$

T : 飛行時間, M : 質量, V : 加速電圧

これにより求められた関係式によって、質量スペクトルのピークの決定を行う。

これを基にし、ターゲット (C, Si) とともに質量分析を行ったものが次の図 4.3 から図 4.4 である。

図4.3は、Targetをカーボン(C)とし、得られた質量スペクトルである。

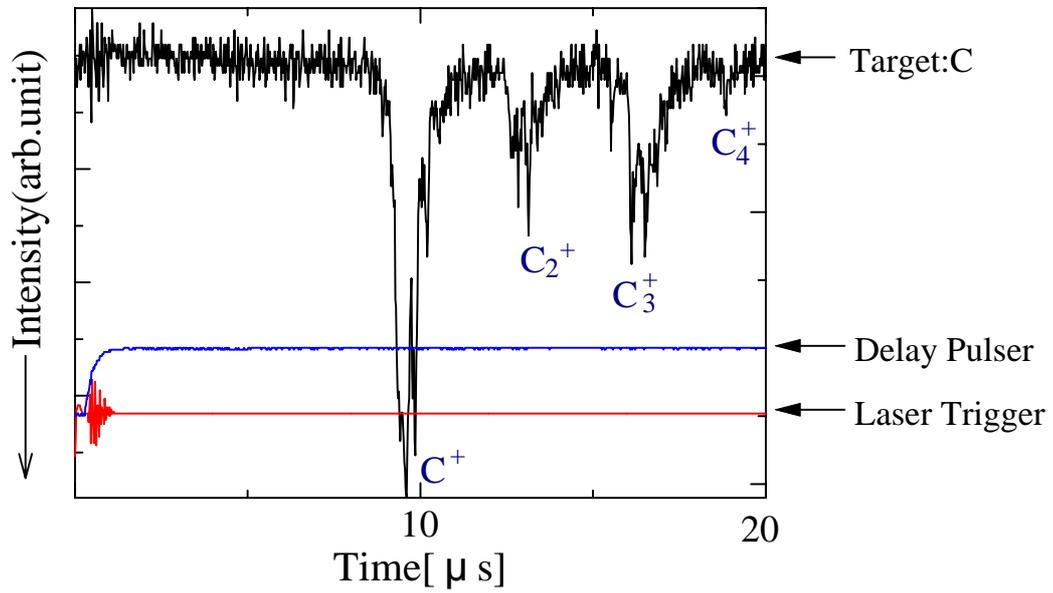


図4.3 TOFによって得られた質量スペクトル

Target : C の場合(時間幅を 2 μs レンジで測定)

(Target : C , 真空度 : 1 . 3 e-4Pa , レーザー強度 : 0 . 552W ,

加速電圧 : 1 . 5kV , セラトロン引き込み電圧 : -2 . 5kV

アインツェルレンズ : 210V)

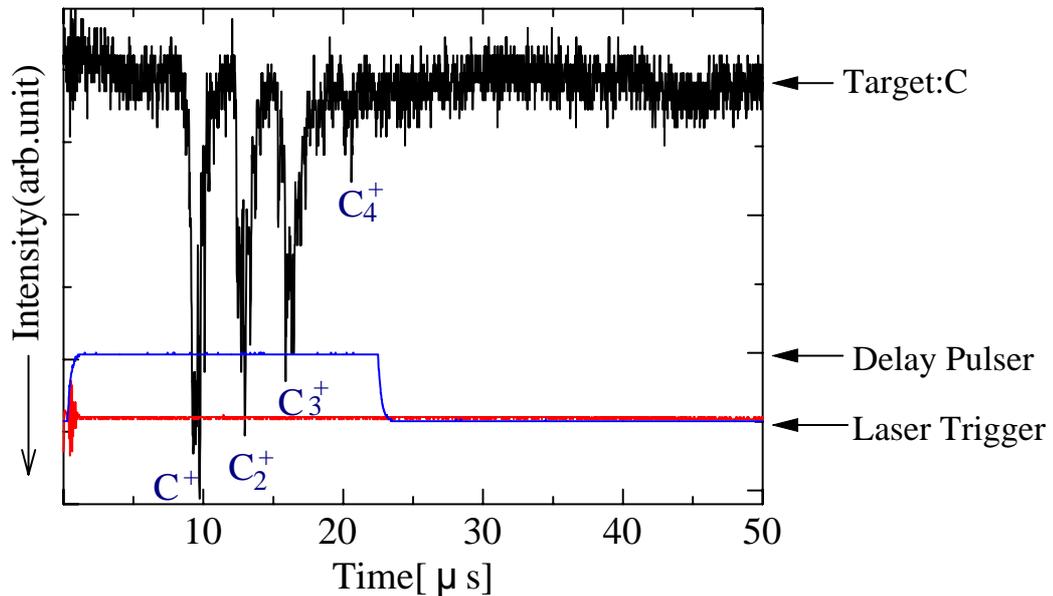


図 4.4 TOF によって得られた質量スペクトル

Target : C の場合(時間幅を 5 μs レンジで測定)

(Target : C , 真空度 : 1.3×10^{-4} Pa , レーザー強度 : 0.552W ,

加速電圧 : 1.5kV , セラトロン引き込み電圧 : -2.5kV

アインツェルレンズ : 210V)

図 4.3 のマスピークは、図 4.2 によって得られた Cs⁺ イオンの飛行時間と質量の関係式を基に比較し、計算を行った結果の質量数をもとめた。それらの質量数を考慮した場合、これらの主な 4 本のマスピークは、左からカーボン(C)の monomer, dimer, trimer, tetramer イオンが生成されることが分かる。

また図 4.4 は、High Mass 側の様子を見るため、同条件で時間幅を 5 μs レンジで測定したデータである。同様に、4 本の強いマスピークの他に、質量数の重い位置にもシグナルが出ているが、分解能が良くないので、それらのイオンの同定にはいたらなかった。

次に、Target をシリコン(Si)とし、得られた質量スペクトルを図 4.5 に示す。

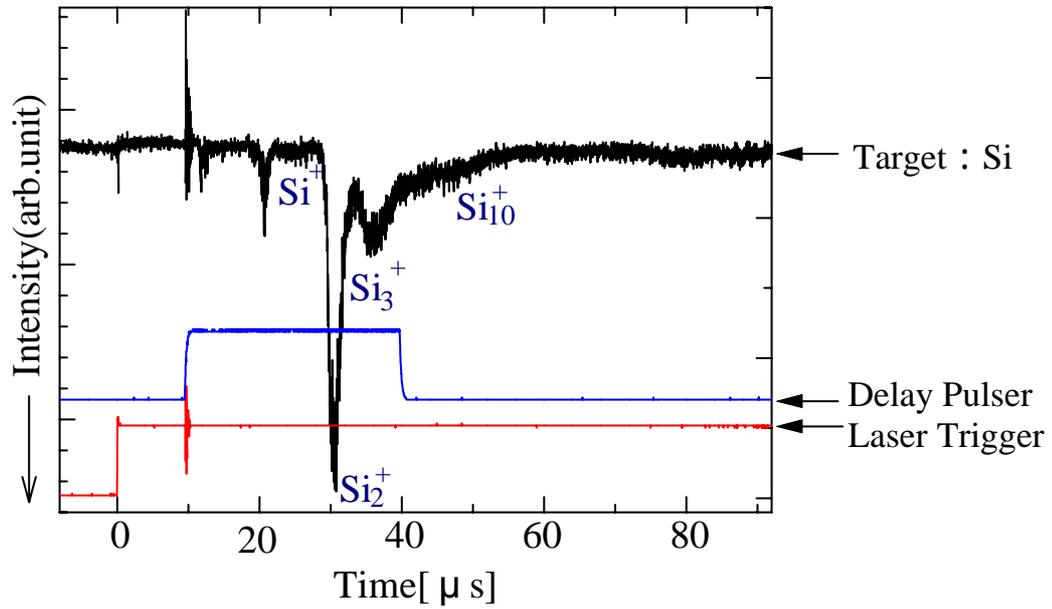


図 4.5 TOF によって得られた質量スペクトル

Target : Si の場合

(Target : Si , 真空度 : 4×10^{-5} Pa , レーザー強度 : 0.293W ,

加速電圧 : 500V , セラトロン引き込み電圧 : -2.5kV

アインツェルレンズ : 210V)

Si に関しては、安定してシグナルを観測することができず、レーザーをターゲットに照射する位置や、その他の条件により、シグナルにばらつきが見られた。これらを改良するため、加速電場を変えて実験を行った。

4.2 加速電場を変えた場合の効果

4.1でも述べたように、これまでの方法では、質量スペクトルのシグナルが安定して観測されなかった。そこで加速電場を次のように改良をし、再び質量スペクトルの測定を行った。

4.2.1 実験方法

図4.7のように今までサンプルホルダー部分をパルス電圧で加速していたところに一定電圧をかけ、図の部分にパルス電圧をかけて実験を行った。これは、YAGレーザーを照射して、しばらくプラズマ反応を促進させ、Delayをかけて引き出し効果を探るためである。

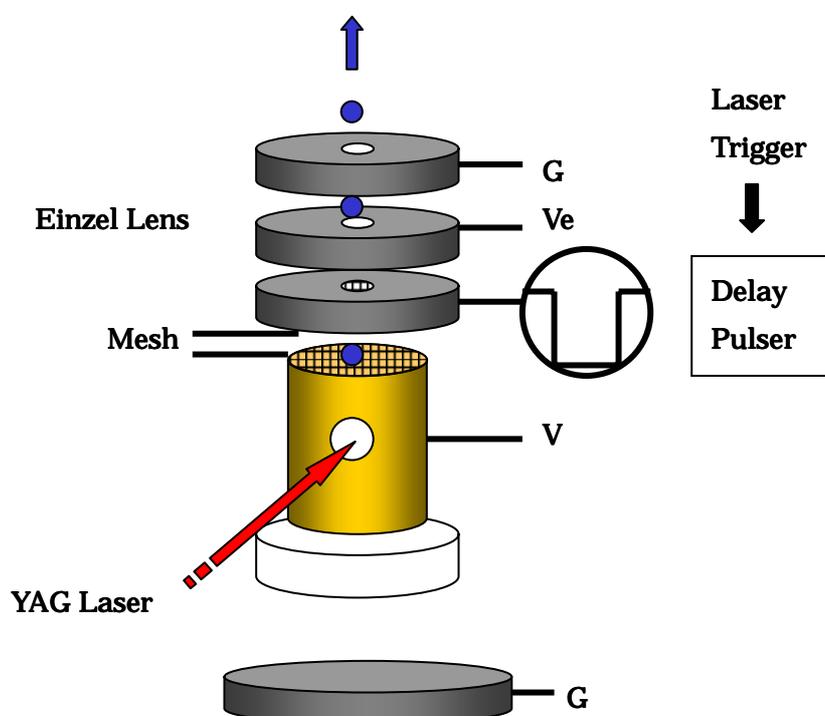


図4.7 改良後のクラスターイオン源部

また、この場合製作したDelay Pulserを改良する必要がある。そこで次の図4.7のようにDelay Pulserの回路を変更した。

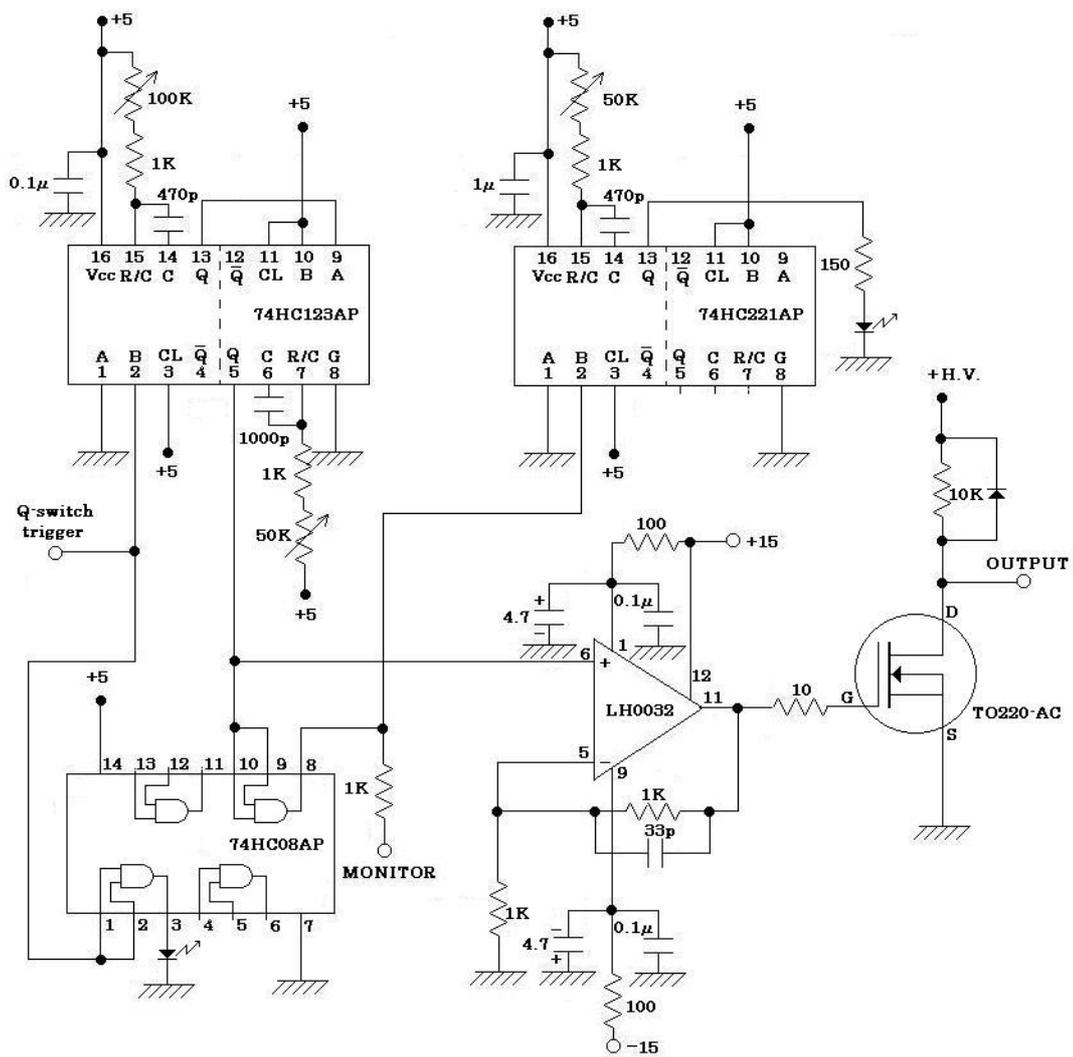


図 4.7 改良後の Delay Pulser の回路

4.2.2 実験結果と考察

加速電場を変えたことにより,4.1の方法より, Siの質量スペクトルを観測したところ,安定してシグナルが得られるようになった.

そこで,製作した Delay Pulser を用いて, Delay の効果を調べたものが図4.8である.

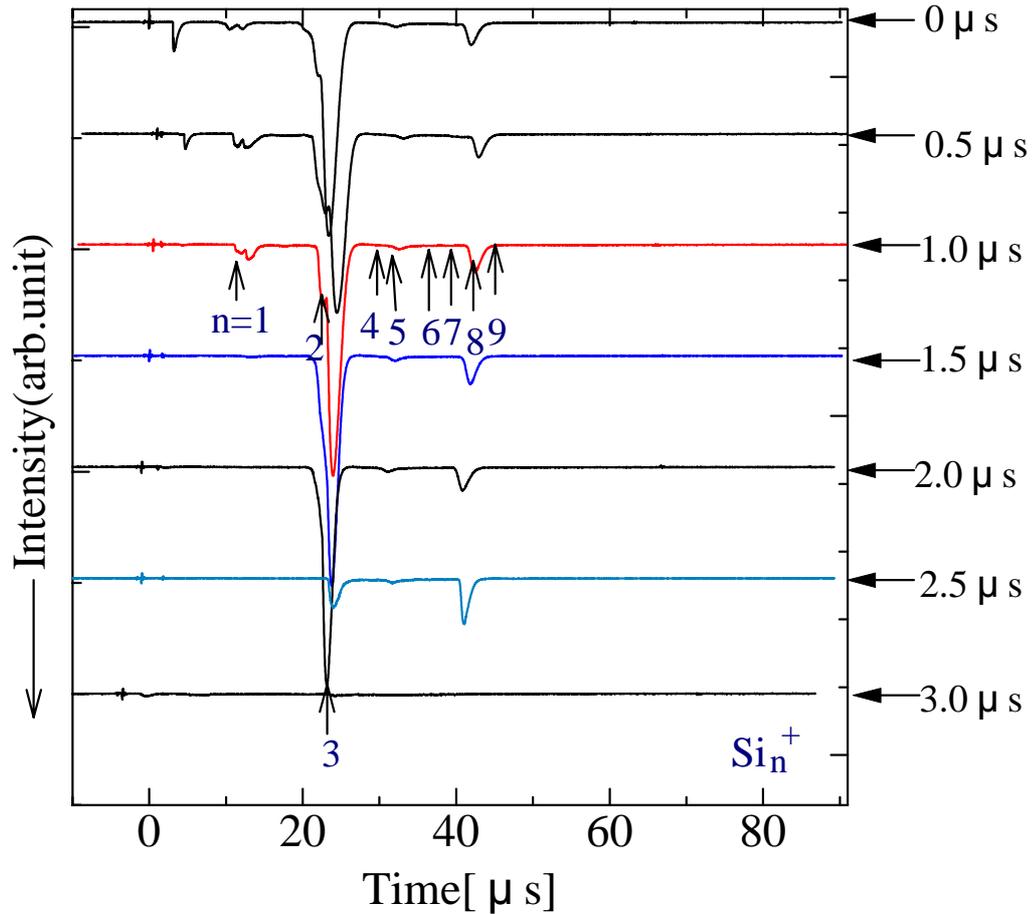


図4.8 Delay の効果

Target : Si の場合(加速電圧 500V で測定)

(Target : Si , 真空度 : 2.2×10^{-5} Pa , deflector1 : 62.8V , deflector2 : 14.8V ,

加速電圧 : 1kV , セラトロン引き込み電圧 : -2.5kV)

図4.8より, Delay時間が3μsを過ぎた頃から, マスピーークは観測されなくなる. また, Delay時間が異なれば, それぞれのクラスターのシグナルピーク強度も変わってくる.

結果を図4.9に示す. 図4.9はレーザーの強度とシグナルの関係を調べたものである. レーザー強度が強まるほど, シグナルピークが強くなっていることが分かる.

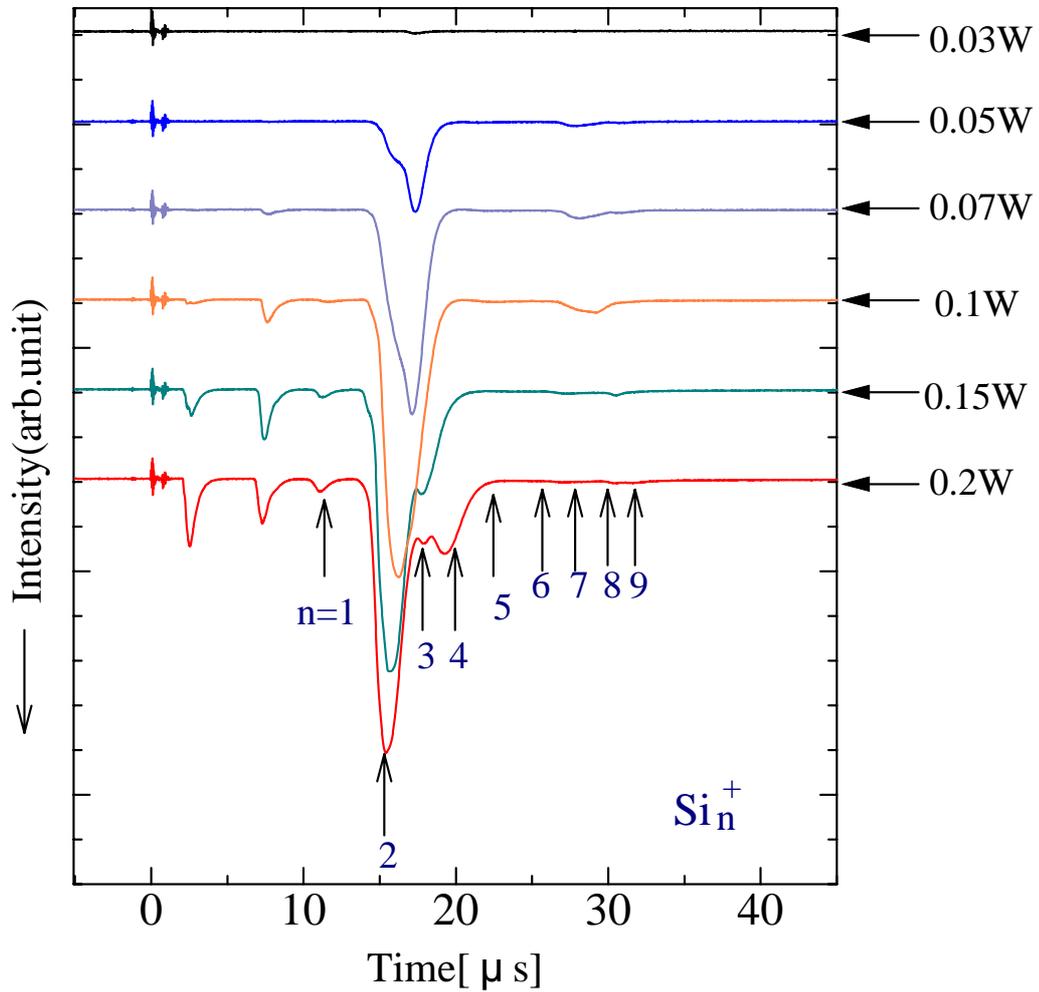


図 4 . 8 レーザー強度とシグナルの関係

Target : Si の場合(加速電圧 1kV で測定)

(Target : Si , 真空度 : 2.2×10^{-5} Pa , deflector1 : 62 . 8V , deflector2 : 14 . 8V ,

加速電圧 : 1kV , セラトロン引き込み電圧 : -2 . 5kV)

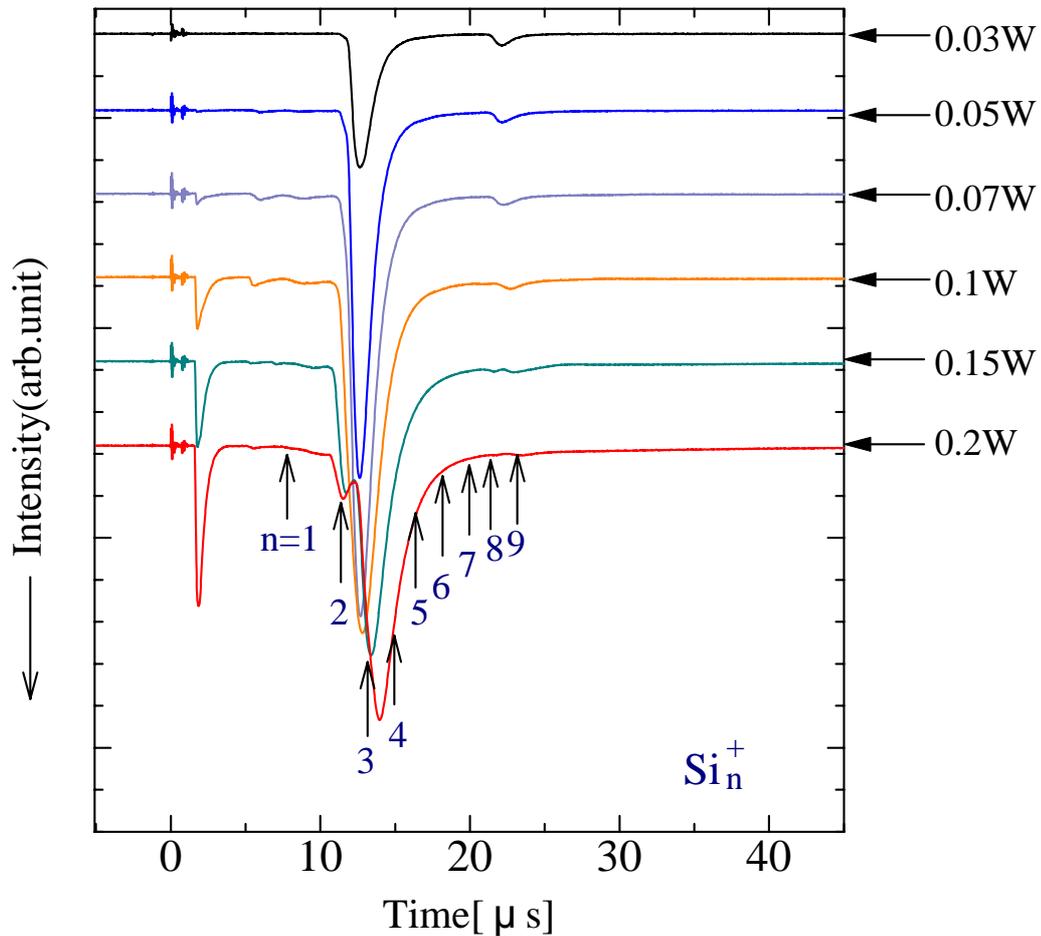


図 4.10 レーザー強度とシグナルの関係

Target : Si の場合(加速電圧 2kV で測定)

(Target : Si , 真空度 : 2.2×10^{-5} Pa , deflector1 : 72.1V , deflector2 : 0V ,

加速電圧 : 2kV , セラトロン引き込み電圧 : -2.5kV)

図 4.9 , 4.10 のデータからも分かるように , 分析装置の分解能が良くないため , 生成したシリコンクラスターのマスピーク同士が重なり合っ , クラスタイオンの特定が難しい . また , レーザー強度を強めるほど , より大きなサイズのクラスターが現れることが分かった .

4.3 第二高調波と第三高調波の影響

これまでですべて、YAG レーザーの第二高調波によって、アブレーションを行ってきた。ここでは、YAG レーザーの第三高調波(355nm)をターゲットに照射させ、どのようなクラスタが生成されるかを観測する。

4.3.1 実験方法

YAG レーザーを第三高調波に設定し、同様にアブレーションを行う。

4.3.2 結果および考察

加速電圧を 1kV とし、レーザー強度を変化させたときの測定データが図 4.11 である。

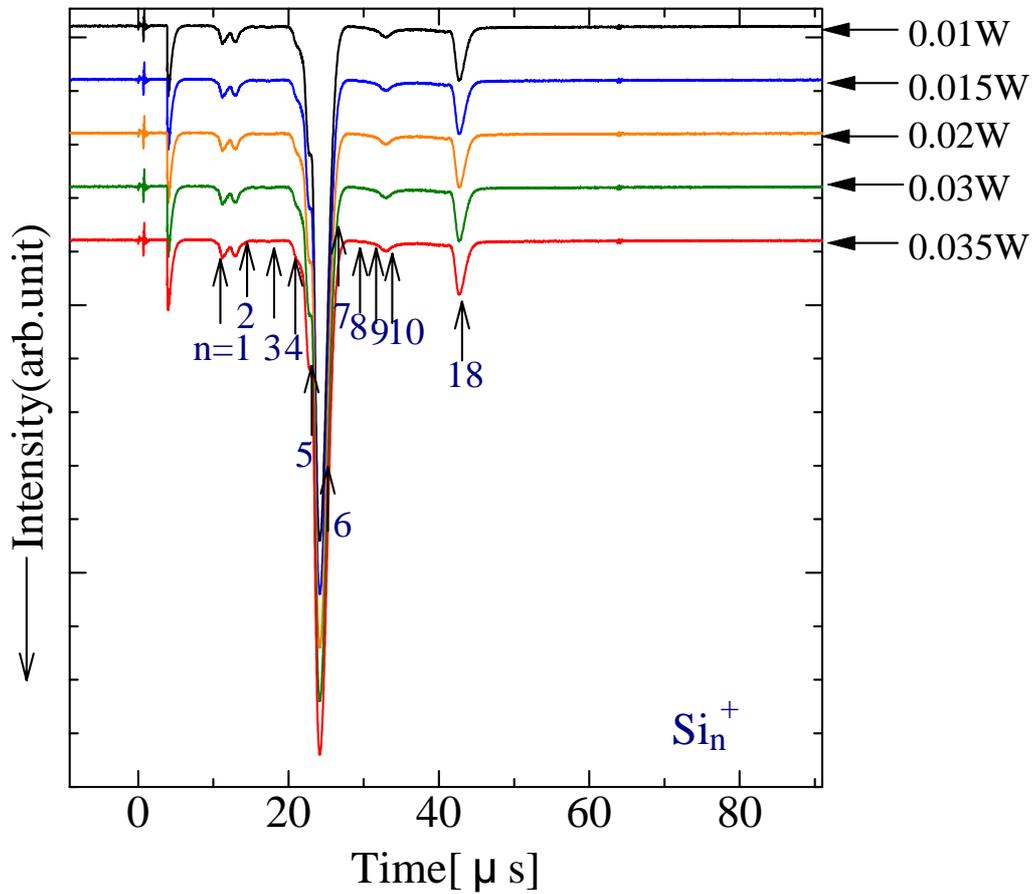


図 4.11 第三高調波を用いたレーザーアブレーション

Target : Si の場合(加速電圧 1kV で測定)

(Target : Si , 真空度 : 2.2×10^{-5} Pa , deflector1 : 62.4V , deflector2 : 63V ,

加速電圧 : 1kV , パルス電圧 : 1200V , セラトロン引き込み電圧 : -2.5kV)

図 4.11 から , 第二高調波で生成されるクラスターとはまた異なる質量数のクラスターが生成されていることが分かる .

YAG レーザーの第二高調波と第三高調波で生成されたクラスターサイズをそれぞれ比較したものを図 4.12 に示す .

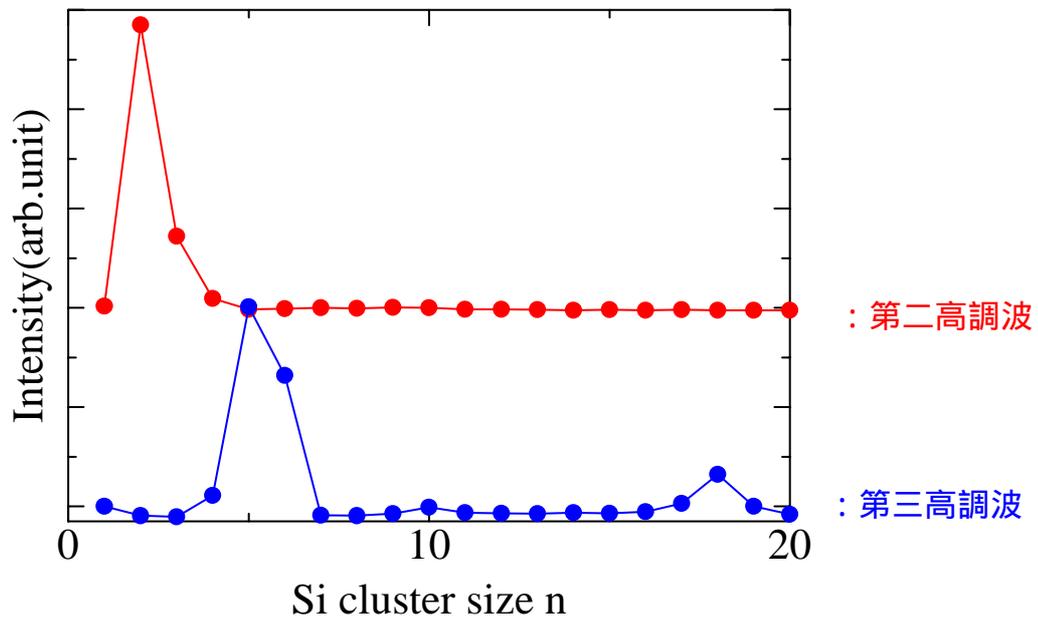


図 4.12 YAG レーザーの第二高調波と第三高調波で生成されたクラスターサイズ

Target : Si の場合(加速電圧 1kV で測定)

これらの結果から次のことが言える .

第三高調波では ,

- n=6 , 10 付近に特に強いシグナルが現れている .
- n= 1 8 付近にも束縛エネルギーの強いクラスターを観測した .

第二高調波では ,

- 現れる質量ピークは , 今のところ説明がつかない .

Bloomfield らが行った Si_n^+ イオンクラスターの光電子分光の実験では , n=6 , 10 のクラスターイオンが安定であることが報告されている . 第三高調波でもそれらの質量付近のシグナルが強く現れている . しかし , その他にも n=18 付近でも本実験では強いマスピークを観測した .

第5章 まとめ

本研究では、次のようなことを行った。

- レーザーアブレーション法による質量分析装置の開発
- クラスタ化したイオンを検出、その質量を分析
- 今回の生成方法では、 $n=18$ 以下のSi クラスタを観測

本研究では、クラスタイオンを生成し、質量分析を行う装置の開発を行った。しかし現段階では、当初の目的である、発光性を持ったクラスタの生成にはいたらなかった。

そこで今後の課題としては次のようなことが挙げられる。

- 緩衝ガスを生成時に導入することによりプラズマを冷却し、クラスタ成長を促進
- 緩衝ガスの圧力によって粒径を制御
- 成長したクラスタをイオントラップ内で捕捉し、レーザー光を照射することにより、発光を観測
- 発光波長のサイズ依存性を調べ、応用に適するクラスタを選別

謝辞

本研究を進めるにあたって、終始ご指導して下さいました木村正廣教授（現高知工科大学工学部知能機械システム工学科教授）と戸名正英助手（現高知工科大学工学部知能機械システム工学科実験講師）に深く感謝いたします。また、実験をすすめるにあたって、共同実験者である入江大樹さんをはじめ研究室の皆様には貴重な助言やご尽力をいただきました。皆様に心より感謝しております。

参考文献

- (1) 電気学会 レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会；
レーザーアブレーションとその応用（コロナ社，1999）
- (2) 物理学辞典編集委員会；物理学辞典 縮刷版（倍風館，2001），
- (3) 島津備愛編；分光化学分析のためのレーザー（学会出版センター，1993），
- (4) 梶本興亜編；クラスターの化学（倍風館，1996）
- (5) 坂本雄志；TOF 質量分析装置によるシリコンクラスターの研究
東京大学卒業論文(1999)
- (6) Maruyama , et al . , " Photionized TOF Mass Spectrometry of Atomic Cluster , " Microscale Thermophysical Engineerring , 1-1(1997) , pp . 39-46
- (7) K .Shibagaki ,N .Takada ,K .Sakaki ,and K .Kobota " Production of carbon clusters by polymers in vacuum , " Journal of Applied Physics ,91-4(2002) ,pp .2449-2454