

液中レーザー溶融法による サブミクロン球状金属粒子作製

越 崎 直 人* 辻 剛 志**
石 川 善 恵***

1. はじめに

最近われわれのグループは、原料ナノ粒子分散液への非集光レーザー照射によりさまざまな物質のサブミクロン球状粒子作製が可能であることを見出した。このようなサブミクロン球状粒子は過去のレーザープロセスに関する論文でも電子顕微鏡写真で散見されるが、ほとんどの場合目的のナノ粒子以外の不要な副生成物でしかなかった。しかしわれわれが開発した手法では、サブミクロン球状粒子が生成物の多数を占めており、レーザーを用いたナノ粒子合成法として知られる液中レーザーアブレーション法とは本質的に異なる特徴が徐々に明らかになってきた。そこでわれわれはこの手法を「液中レーザー溶融法」と名付けて、さまざまなアプローチからこの手法の研究に取り組んできている。

サブミクロン球状粒子はポリマーやガラスなどのアモルファス物質のものが市販されているが、金属や酸化物のような結晶性物質では安定結晶面が生成しやすいため球状になりにくいことからほとんど報告例がなかった。しかし、液中レーザー溶融法を利用すると酸化チタンや酸化亜鉛のような結晶性酸化物のサブミクロン球状粒子の作製が可能であり、その合成法の詳細に関しては既に論文や総説などで取りあげている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。この手法は原料粒子の光吸収による加熱・溶融という現象を利用していることから非常に汎用的であり、金属のサブミクロン球状粒子も原料に光吸収があれば同様に作製可能である。本稿では、液中レーザー溶融法の特徴とこの手法を利用して金属のサブミクロン球状粒子を作製したいくつかの例を取りあげながら、本手法において重要な役割を果た

す原料粒子の凝集・分散の状態や液相組成の役割などについて概説する。

2. 液中レーザー溶融法の特徴

液中レーザー溶融法は、他の手法では作製困難な結晶性サブミクロン球状粒子の合成が可能であり、以下に挙げるようないくつかの重要な特徴がある。

(1) 粒子サイズが原料より大きくなる

ナノ粒子生成に用いられる液中レーザーアブレーション法

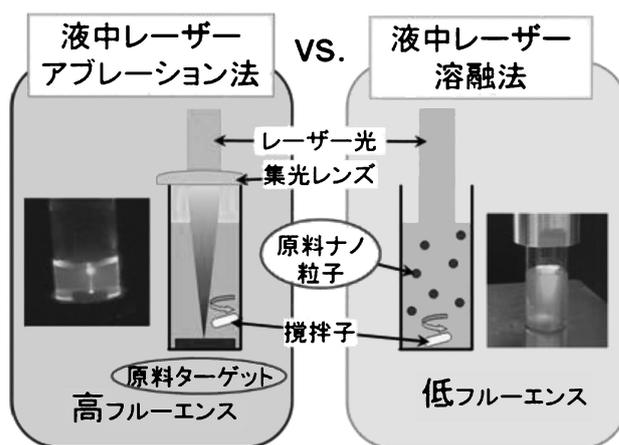


図1 液中レーザーアブレーション法と液中レーザー溶融法の比較。

* 北海道大学大学院工学研究院教授；量子理工学専攻(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

** 島根大学総合理工学部准教授；物質科学科

*** 鈷産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 フィジカルナノプロセスグループ；主任研究員
Fabrication of Submicron Spherical Metal Particles by Laser Melting in Liquid; Naoto Koshizaki*, Takeshi Tsuji**, Yoshie Ishikawa***
(*Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo. **Department of Materials Science, Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Matsue. ***Nanosystem Research Institute, AIST, Tsukuba)

Keywords: laser melting in liquid, submicron spherical particles, space-selective heating, time-selective heating

2014年1月5日受理[doi:10.2320/materia.53.87]

(図1左)では通常、金属板、焼結体ペレット、単結晶のようなバルク体が原料ターゲットとして用いられるが、粉体を原料に用いることも可能である。実際、ミクロンサイズの大きなフレーク状粉体にレーザー光を照射することでアブレーションを引き起こし、多量の貴金属ナノ粒子を作製する方法⁽⁷⁾や、ナノ粒子が作製しにくい物質の微細化など⁽⁸⁾⁽⁹⁾が報告されている。いずれも粒子サイズは小さくなる方向にある。しかし一般的に言って、粒子原料の場合には生成物との区別が難しいため、バルクターゲットが主に使われてきた。

これに対し液中レーザー溶融法(図1右)では、ナノ粒子を原料としてサイズが1桁以上大きく丸い形態の粒子が得られる。このような変化は従来の液中レーザーアブレーション法ではなかった現象である。粒子生成プロセスが働いたかどうかは原料と生成物のサイズや形態の違いから明確に把握できる点が大きな特徴である。もちろん、このような現象が起こるためには多数の原料粒子の凝集・融合・溶融が必要となる。

粒子ターゲットの利点の一つは、粒子と液相との界面が熱拡散の障壁となってエネルギーが粒子に蓄積されやすくなることである。バルクターゲット(特に金属の場合)ではレーザーによって供給されるエネルギーが熱に変わったとしても、その熱がターゲット全体に急速に拡散してしまうことになり、温度上昇が粒子の場合よりも起こりにくい。

(2) 低フルーエンス

液中レーザー溶融法では液中レーザーアブレーション法で使われる値より2桁程度小さいレーザーフルーエンスが使われ、多くの場合非集光で照射する。通常のナノ秒パルスレーザーにおいて非集光照射を行うと 10^{12} W/m²以下のエネルギー密度にしかならず、このような条件下では液中レーザーアブレーション法でしばしば問題となる多光子吸収や電子放出は支配的にはなり得ないと考えられる⁽¹⁰⁾。むしろ、粒子によって吸収された光エネルギーが熱に変換され、粒子の加熱・溶融などを引き起こす過程が支配的になると考えられる⁽¹¹⁾。さらに、非集光照射により反応空間を大きくすることができ、生成量拡大に大きく貢献することになる。

(3) 空間選択的加熱

液中レーザー溶融法では、照射したレーザー光はほとんど全てが光学吸収を起こす空間的に隔たった原料ナノ粒子のみに選択的に吸収されるため(図2左)、各粒子の温度が原料物質の融点にまで加熱されたとしても、投入されたエネルギーは1粒子あたりpJオーダーでしかない。実際、実験の後には数°C程度の液温上昇が観測される程度である。電気炉加熱やガラス容器中での加熱のような一般的な加熱方法では、対象となる反応物を加熱するために周辺の媒体も加熱していることを考えれば、液相レーザー溶融法において目的の溶融反応に使われるエネルギーの利用効率は高いと考えられる。

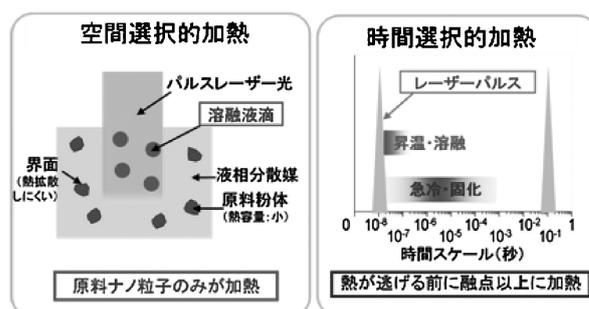


図2 液中レーザー溶融法における空間的・時間的選択加熱。

(4) 時間選択的加熱

本法ではナノ秒のパルスレーザーを使ってターゲット粒子を短時間で加熱する(図2右)。10 ns程度の時間に粒子溶融に必要なエネルギーが投入されるが、熱拡散速度の時間スケールは 10^{-4} ~ 10^{-6} 秒であることから、ほとんどの熱が液相側に散逸する前にエネルギー供給は終了する。また、レーザーのパルス周波数が10 Hz程度であることから、次のレーザーパルスまでの間に粒子は完全に冷却してしまう。長時間のレーザー光照射を行っても実際は加熱・冷却をパルス回数分だけ単純に繰り返していると考えられる。

(5) 広い材料汎用性

液中レーザー溶融法では、液中に分散した原料ナノ粒子が比較的弱いレーザー光を吸収して、粒子の温度が融点を越えることでサブミクロン球状粒子が得られることから、レーザー光を吸収するさまざまな物質のサブミクロン球状粒子が容易に作製できることがわかってきた⁽³⁾⁻⁽⁵⁾⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。実際、金属ではAu, Ag, Cu, Feなど、酸化物ではCu₂O, FeO, WO₃, TiO₂など、半導体ではSi, GaPなどで作製可能であることを実験的に確かめている。

また、対象物質に光学吸収がない場合でも、カーボンナノ粒子を光学吸収のアシスト材として利用することで、球状粒子化が可能であることも検証している⁽¹⁵⁾。以下に、金属の結晶性サブミクロン球状粒子の作製例をいくつか紹介する。

3. 金のサブミクロン球状粒子合成と表面安定化剤の効果⁽¹⁶⁾

金のナノ粒子は凝集しやすいことがよく知られ、これを防ぐためのさまざまな表面安定化剤が多く研究されてきている。クエン酸は最もよく検討されている表面安定化剤であり、市販の金ナノ粒子分散液にも実際に使われている。金ナノ粒子を原料としてサイズの大きなサブミクロン球状粒子を生成させるには、ナノ粒子の凝集状態の変化によりどのように球状粒子が生成するかを明らかにすることが重要である。以下にこのような視点で行った研究を紹介する。

(1) 原料の金ナノ粒子の作製

金のサブミクロン球状粒子の合成実験には、既報の液中レーザーアブレーション法による金ナノ粒子作製法を利用して原料を作製した⁽¹⁷⁾。実際には、金板を蒸留水あるいはクエン酸ナトリウム水溶液の入ったガラスセル中に固定し、これに波長 1064 nm のナノ秒パルス Nd:YAG レーザー(パルス幅 10 ns, 繰り返し周波数 10 Hz)からの集光レーザービーム(フルエンス $36 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)を照射時間10~20分で照射した。このようにして得られた金の原料ナノコロイド溶液に波長 532 nm のナノ秒パルスレーザー(パルス幅 8 ns, 繰り返し周波数 10 Hz, 典型的なフルエンス $60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)を非集光照射して金サブミクロン球状粒子作製を試みた。

(2) 水中とクエン酸溶液中での比較

純水中の金ナノコロイド原料溶液への非集光照射 ($60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)を行った場合、金のプラズモンピーク位置は長波長側にシフトしながら、徐々に吸収がなくなった。このことは粒子が徐々に大きくなりかつ沈殿していくことを示していた。実際には、照射10分後の SEM 像からサブミクロン球状粒子が形成したことが確認された。液中レーザーアブレーション法で作られたナノ粒子は安定化剤なしでも比較的安定と言われているが、実際には凝集が避けられないことをこの実験結果は示していた。一方、金ナノ粒子の典型的な安定化剤であるクエン酸三ナトリウム 1 mM を安定化剤として用いると、原料ナノ粒子の沈殿は抑制されるが、この原料に対して非集光レーザー照射を行ってもサブミクロン球状粒子がほとんど生成しないことがわかった。

これらの事実から、サブミクロン球状粒子はレーザー照射により加熱された分散ナノ粒子同士の衝突によって生成するのではなく、レーザー照射前に凝集しているナノ粒子からサブミクロン球状粒子が形成するものと考えられた⁽²⁾。言い換えるとナノ粒子の凝集がサブミクロン球状粒子の生成には必要であることを示していた。

(3) クエン酸濃度の効果

クエン酸の濃度を 1 mM から 0.005 mM へと変化させることで原料ナノ粒子の凝集状態を制御して、得られる粒子の形態変化を観察した。図 3 は 0.05 mM で90分間照射と 0.01 mM で60分間レーザー照射 ($60 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)した時の生成物の TEM 写真である。0.05 mM ではサブミクロン球状粒子は生成しないが 0.01 mM 以下ではサブミクロン球状粒子が観測されるようになる。

(4) レーザーの照射時間依存性

図 4 はクエン酸濃度を図 3 よりもさらに希薄な 0.005 mM に固定して、レーザー照射時間を変化させたときの生成粒子の SEM 写真による形態変化をまとめたものである。5分までのレーザー照射では原料からの形態変化は認められなかったが、照射 9 分経過あたりから急激にサブミクロン球状粒

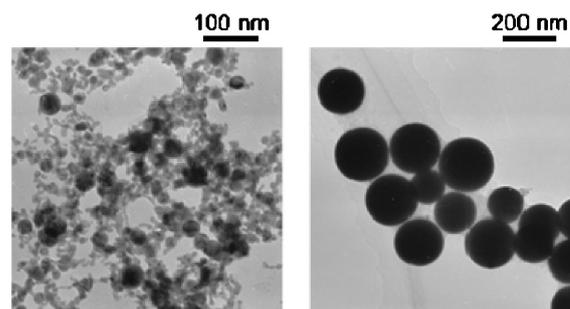


図 3 金ナノ粒子が分散した異なる濃度のクエン酸中でレーザー照射によって得られた粒子の TEM 写真。(左)0.05 mM, 90分間。(右)0.01 mM, 60分間。

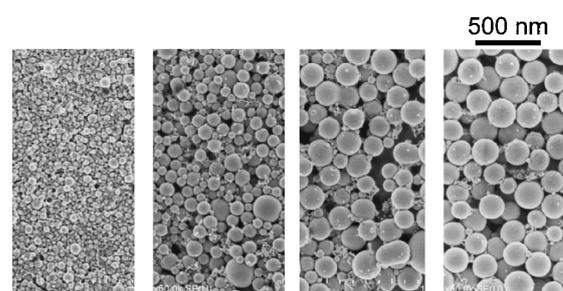


図 4 金ナノ粒子が分散したクエン酸水溶液 (0.005 mM) へのレーザー照射によって得られた粒子の SEM 写真。左から 5, 9, 11, 14分間のレーザー照射後の試料。

子が生成し始め、徐々にサイズの揃った粒子に変化していく様子がわかる。実際この変化と対応して液相の吸収スペクトルの形も変化し、照射 5 分経過後でも認められたプラズモン吸収ピークが、サブミクロン球状粒子生成とともに、急激に小さくなっていく様子が観測された。

このようにクエン酸濃度 0.005 mM では、サブミクロン球状粒子が生成し始めるまでに約 5 分の誘導時間があるところが特徴的である。このような誘導時間は純水の場合は観測されないことから、クエン酸の存在が誘導時間に大きな役割を果たしている。クエン酸は金ナノ粒子の表面に吸着していると考えられるが、パルスレーザーの照射により、金の融点近くまでの加熱・冷却を繰り返している間に金ナノ粒子から脱着あるいは分解が進むと考えられる。誘導時間が経過すると金ナノ粒子は凝集し始め、この際に照射されたレーザー光により凝集金ナノ粒子が溶融しサブミクロン球状粒子が形成されるものと考えられた。このようなモデルが正しいとすると、クエン酸水溶液濃度が大きければ誘導時間は大きくなると考えられるが、実際 0.01 mM の場合では誘導時間が 27 分と大きくなることが実験的に確認されている。

以上のように、金ナノ粒子の液中での凝集状態を制御することにより、サブミクロン球状粒子を精度よく作製できることがわかった。

4. 酸化物からの還元によるサブミクロン球状金属粒子の作製

液中レーザー溶融法を利用して、銅や鉄のような活性な金属のサブミクロン球状粒子を作製するには銅や鉄のナノ粒子が原料として必要になると考えられるが、これらの粒子は極めて活性であることから危険物に指定されており、入手は困難である。液中レーザー溶融法では、単に原料粒子の溶融によりサブミクロン球状粒子を作製するだけでなく、ナノ粒子粉体の高温化学反応を利用することが可能である。銅や鉄の酸化物ナノ粒子は容易に入手することが可能であり、これらを原料として有機溶媒中に分散してレーザー光を照射すると、有機溶媒が還元雰囲気として働き、銅や鉄のサブミクロン球状粒子を生成させることが可能である。このような実験結果の例としてCuO ナノ粒子原料から銅のサブミクロン球状粒子を作製した例を紹介する⁽³⁾。

(1) サブミクロン球状粒子の反応合成

アセトン中に分散させた原料の酸化銅ナノ粒子(図5上)にパルスレーザー光を照射して粒子だけを1000°C以上の高温に加熱・溶融させると、融解した原料が急冷することでサブミクロン球状粒子(図5下)が生成した。照射前後の粒子のX線回折スペクトルから原料のCuOからCu₂OやCuを含む相に変化(還元)していることがわかった。このような変化は照射するレーザー光のフルーエンスに強く依存した。

(2) サブミクロン球状粒子サイズのフルーエンス依存性

図6は異なるフルーエンスのレーザー光を照射したときに生成する粒子サイズのフルーエンス依存性を示したものである。フルーエンスが小さい場合は原料の粒子サイズとほとんど変わらないが、あるしきい値を超えると粒子サイズがサブ

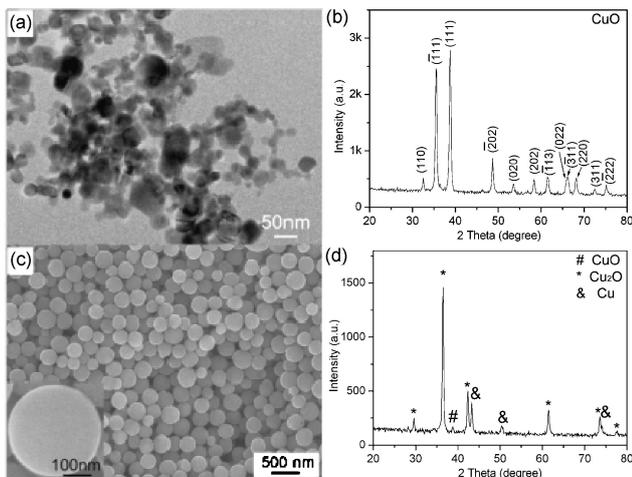


図5 CuO ナノ粒子原料のTEM写真(上)とレーザー光照射により生成したサブミクロン球状粒子のSEM写真(下), および対応するXRDスペクトル。レーザー照射条件は $\lambda = 355 \text{ nm}$, $66 \text{ mJ pulse}^{-1}\text{cm}^{-2}$, 30分, アセトン中。

ミクロンサイズに増加し球状粒子が生成するようになる。これは、原料ナノ粒子の温度が融点を超えて溶融液滴が瞬間的に生成しているためと考えられる。さらにフルーエンスを増加させると粒子温度が沸点を超えて瞬時に気化蒸発するようになり、生成した粒子のサイズが急激に小さくなる。このような高いフルーエンスは、ナノ粒子合成のための液中レーザーアブレーション法で用いられるエネルギー範囲と考えられる。このように、投入するエネルギーに応じて原料粒子の固体状態、液体状態、気体状態を反映した粒子が生成物として得られると考えられた。

(3) サブミクロン球状粒子組成のフルーエンス依存性

さらに、本手法のもう一つの大きな特徴は、サブミクロン球状粒子が生成するフルーエンス範囲で、高温化学反応が引き起こされるという点である。酸化銅(CuO)ナノ粒子を原料としてアセトン中で非集光レーザー照射を行うと、図7のように生成物はフルーエンスによってCuOからCu₂O, Cuへと徐々に変化した。レーザー光が照射されると原料粒子の温度は融点を超えて1300~1700°Cに短時間で到達する。このような高温の粒子に接しているアセトン分子は熱分解を起こし、炭素、水素、一酸化炭素、メタン、エチレンなどの分子が生成し、これらの物質はCuOを還元することが可能であることが熱力学的に予測される。これらの分子による高温還

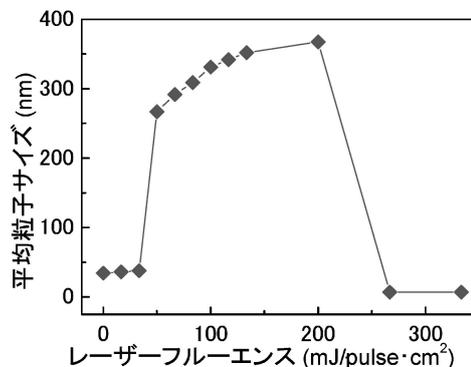


図6 照射したレーザーのフルーエンスと生成粒子サイズとの関係。

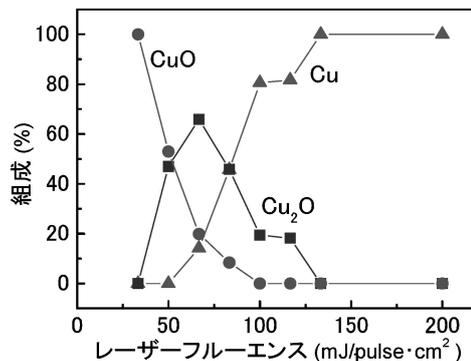


図7 照射したレーザーのフルーエンスと生成粒子組成との関係。

元反応により生成物の組成が変化したものと考えられる。

以上のように、本手法を用いることで、金属酸化物の高温還元反応を室温大気圧環境下の液体中で実現できることがわかった。このような変化はアセトン以外の有機溶媒を使った場合でも同様の現象を引き起こすことがわかっている。一方、液体として水を用いた場合は、Cu 金属の球状粒子は全く得られず、CuO の高温熱分解相である Cu₂O あるいはこれが再酸化した CuO が観測されるだけである⁽¹⁸⁾。

このようにして得られた銅のサブミクロン球状粒子は比表面積がナノ粒子よりも小さいことから、ナノ粒子分散液と比べて液中に保存した状態ではるかに長い時間銅色を保って安定に存在することもわかっている。

5. 混合コロイド溶液からのサブミクロン球状合金粒子の合成

液中レーザー溶融法では、ナノ粒子原料を液中に分散してレーザー光を照射するだけでサブミクロン球状粒子が得られるが、2種類のナノ粒子原料を液中で混合してレーザー光を照射すれば、ナノ粒子同士の相互作用があれば2成分から構成されるサブミクロン球状合金粒子やサブミクロン球状複合粒子の生成が期待される。ここでは金-酸化鉄および金-酸化コバルトの2成分原料粒子系を有機溶媒中に分散してレーザー照射することで、Au-Fe あるいは Au-Co の2成分系サブミクロン球状粒子の作製を試みた実験結果について紹介する。

(1) 金-酸化鉄混合コロイド溶液の場合⁽¹⁹⁾

塩化鉄の加水分解により作製した平均粒径 5 nm の酸化鉄(マグネタイト Fe₃O₄)ナノ粒子原料と3章と同様に液中レーザーアブレーション法により作製した平均粒径 20 nm の金ナノ粒子を原料として用いた。これらを混合したコロイド溶液(アルコールなどの有機溶媒溶液)は図8(a)のように強く凝集していた。レーザー照射によりサブミクロン球状粒子が徐々に生成し始め、1時間の照射で450 nm 径の平滑な表面をもった球状粒子のみが図8(b)、(c)のように生成した。形態が球状であることから、レーザー照射時に粒子の温度がマグネタイトの融点1600°Cと金の融点1064°Cを超えていることが示唆された。図8(c)のTEM写真から球状粒子の内部

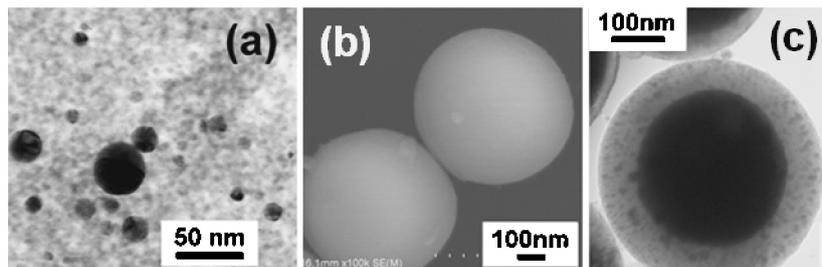


図8 (a) レーザー照射前の金とマグネタイトナノ粒子分散混合溶液を乾燥させて得た粒子のTEM写真、およびレーザー照射後に得られた粒子の(b) SEM写真と(c) TEM写真。

はコア直径 300 nm、シェル厚さ 75 nm のコア-シェル構造であることがわかる。このような形態の変化に対応して粒子の色が変化し、金のプラズモン吸収に起因する赤い色が消失した。単一粒子のEDS分析結果からFe-Au-O多成分複合粒子の生成が確認され、コア相はAuリッチ、シェル相はFeリッチであることもわかった。

このような複合粒子の構造を解明するため、Auは溶解しないがFe成分(金属鉄、酸化鉄)は溶解する塩酸による処理を複合粒子に施した。塩酸処理前は図8(b)のようになめらかな表面をもつ球状粒子であったが、処理後は図9のように非常にポーラスな構造に変化した。酸処理後の孤立粒子のAu:Fe原子比はEDS分析から粒子の中心部と表面でほぼ等しく90:10であり、均一な組成ではあるがFeが若干残っていた。レーザー照射後で塩酸処理前の粒子はXRDパターンから金(Au)、金-鉄(Au-Fe)固溶合金相、ウスタイト(FeO)の混合相であり、その重量比は45:36:19だった。一方、塩酸処理後の均一相は、主成分はAuであるが、fcc Au-Fe合金相が観測されその重量比はAu:(Au-Fe)=80:20だった。

このような結果から、レーザー照射後のコア-シェル構造生成は、低融点のAuがレーザーパルスにより溶融-固化を繰り返す間に、マグネタイトが有機溶媒によって還元されて生成する金属Fe成分がAu中に取り込まれる一方、金属Feまで還元されなかったウスタイトはAuの中に取り込まれずに粒子表面に析出する過程を経るものと考えられた。

(2) 金-酸化コバルト混合コロイド溶液の場合⁽²⁰⁾

同様の実験を、金コロイド溶液と市販の酸化コバルトナノ粒子を原料にしてエタノール中でレーザー照射を行った。金-酸化鉄の場合と同様に比較的容易にサブミクロン球状粒

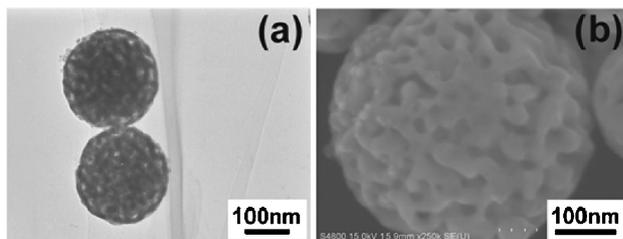


図9 塩酸処理後のAu/Fe_xO_y複合粒子の(a) TEM写真と(b) SEM写真。

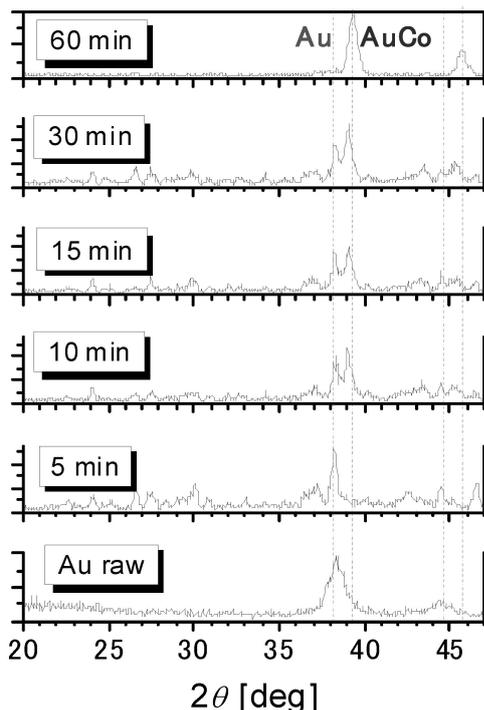


図10 液中レーザー溶融法により得られた AuCo サブミクロン球状粒子の XRD パターンのレーザー照射時間依存性. 一番下が Au ナノ粒子原料.

子が得られた. この際のレーザー照射時間に伴う XRD スペクトルの変化を図10に示す. 照射時間の増加に伴い, Au の回折ピークが徐々に小さくなるが, 一方 Au-Co 固溶合金のピークが大きくなった. Au-Co 二元系合金は共晶型であり, 通常的手法では合金を作りにくい系として知られているが, 本手法により合金を作らない組合せでも固溶合金ができることがわかった.

液中レーザー溶融法は, 多くの場合その反応過程はある程度熱力学的に説明できることが還元反応や炭化反応を起こす系で確認されてきているが, この例では非固溶性の合金の組み合わせでも合金が生成することを示している. 本プロセスでは急冷プロセスという側面ももっているため, 非平衡反応性が導入される可能性もあるが, その詳細はまだ明らかになっていないため, 今後の研究が必要である.

いずれにせよこれらの結果は, 液中レーザー溶融法により 2 成分の混合コロイド溶液から簡単に複合サブミクロン球状粒子を作製できること, 化学処理を使うことによりポーラスな構造を制御したサブミクロン球状粒子を作製できること, 非固溶性の合金粒子の作製も可能であること, などを示しており, これまでになかったユニークな複合構造サブミクロン球状粒子作製法としての応用が期待できる.

6. 液中分散原料粒子の溶融に必要なレーザーフルーエンス⁽²¹⁾

上記のように液体中に分散したナノ粒子への空間的・時間

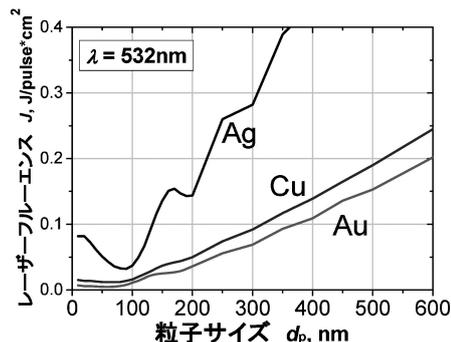


図11 液中レーザー溶融法により粒子溶融に必要なレーザーフルーエンスの粒子サイズ依存性. 波長が 532 nm のレーザー光を用いた場合の Au, Ag, Cu の計算値.

的選択加熱により, 低フルーエンスレーザー光の 1 パルス照射によって 1 個の粒子に対して供給されるエネルギーは全て粒子の加熱・溶融に使われるものと考えられる. ある物質の粒子を室温からある温度まで加熱するために必要なモルエンタルピーを ΔH とすると, 直径 d の球状粒子 1 個が必要な熱量 Q は

$$Q = \Delta H \cdot \frac{\pi \rho}{6M} d^3 \quad (1)$$

と表される. ここで, ρ は密度, M は式量である. ΔH は, 例えば粒子を室温から加熱して完全に溶融させて液体のみになるまでを考えると, 融点までの加熱のエンタルピーと融解のエンタルピーの和になる.

一方, レーザー光のエネルギーのうち粒子に吸収されて粒子加熱に使われ得るエネルギーは

$$Q(\lambda, d) = J \cdot \sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}(\lambda, d) \cdot (\pi d^2/4) \quad (2)$$

ここで, $\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}(\lambda, d)$ は有効光吸収断面積 (= 光吸収断面積/幾何学的断面積) で, レーザーの波長 λ と球状粒子径 d , その物質の屈折率 n と消光係数 k が決まれば, 球状粒子の Mie 理論⁽²²⁾⁽²³⁾により計算が可能である. この 2 つの式を等しいと置くことで 1 パルスのレーザー照射でサイズ d の粒子を溶融させるために必要なフルーエンスが得られる.

$$J = \frac{2\rho\Delta H}{3M} \cdot \frac{d}{\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}(\lambda, d)} \quad (3)$$

図11は, 波長 532 nm の光に対しての Au, Ag, Cu の n や k の文献値⁽²⁴⁾から, その完全溶融を引き起こすために必要なフルーエンスの粒子サイズ依存性を計算した例である. 粒子サイズ d が大きくなると $\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}(\lambda, d)$ は一定値に近づくため J は d に比例して大きくなる. すなわち, 大きい粒子ほど融解しにくくなる. Ag では 100 nm 前後の粒子が最も溶融しやすく, Au はプラズモン吸収波長に近いいため, 最も小さなフルーエンスで溶融する.

レーザー照射時間を長くすると粒子サイズは徐々に大きくなるが, これは粒子同士の融合によるものと考えられる. しかし, 粒子が大きくなり過ぎると供給されるレーザーエネルギーでは粒子が溶融しなくなり, 融合が起こらなくなる. 本

