

レーザープロセッシングによるサファイア中アルミニウムナノ粒子の生成

静岡大学 電子工学研究所
教授 ミゼイクス ビガンタス
(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012215)

キーワード : laser material processing, extreme pressure and temperature conditions

1. 研究の目的と背景

近年、フェムト秒レーザーパルスを通明な誘電体に集光すると、集光域において絶縁破壊が誘起されることが発見された。このとき、集光域では、 $T \sim 10^5 \text{K}$ のホットエレクトロン-イオンプラズマが発生し、TPa (テラパスカル, 10^{15}Pa) の強い衝撃波を生み出す。このようにフェムト秒という非常に短い時間かつ高温高压という極端な環境下において、結晶質からアモルファスや圧縮された超密度結晶相など、もともとの材料は様々に変質する。パルス照射後は、変質物質は急冷効果により速やかに凝固するため、生成した変質物質を後で評価することもできる[1,2]。

本生成技術は、従来の高压生成技術 (ダイヤモンドアンビルセルによる圧縮や、ガス銃あるいは爆発によって誘起される衝撃圧縮) と全く異なる[1]。本技術は、フェムト秒レーザーパルスによってサファイア中に生成される強い加熱と圧縮波を利用する。フェムト秒レーザーパルスをバルク誘電体に集光すると (図 1(a)), 絶縁破壊を誘起し、 $T \sim 10^5 \text{K}$ のホットエレクトロン-イオンプラズマが焦点域の 100nm よりも小さな領域に発生する。結果、TPa (テラパスカル, 10^{15}Pa) の強

い衝撃波が生み出され、加熱と衝撃波により熱せられた Al_2O_3 は、部分的に Al イオンと O イオンとに分解し、周囲の冷たい媒質に衝突し、圧縮される (図 1(b))。Al リッチな領域は bcc 格子の Al ナノ粒子に結晶化する (図 1(c))。格子定数は 2.866\AA であり、平均ナノ粒子径は 18nm である [研究業績 1]。熱せられた Al_2O_3 と bcc-Al ナノ結晶は、急冷効果のため、レーザーパルス照射後 1 ナノ秒以内に強い圧縮状態のもと凝固する。このように bcc-Al ナノ粒子は、独自手法であるフェムト秒レーザーパルス集光法によって容易に生成可能である。

フェムト秒レーザーパルス集光法は、極端な高圧力と高温環境を局所的に生成する。本手法は、サファイアだけでなく、その他の物質においても有用と考える。材料を原始的構成要素へ分解し、新しい圧縮相を形成する過程は、原子質量が大きく異なる物質において起きやすい。従って、そのような原子質量が大きく異なるような物質が、極端な高圧力と高温環境下にて、どのように圧縮ナノ粒子を生成するかを調べることは非常に重要な課題である。例えば、シリカガラス (SiO_2)、酸化ゲルマニウム (GeO_2)、かんらん石 ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) 等が候補材料として挙げられる。これらの物質は、Si, Ge, Mg, Fe の圧縮ナノ粒子を生成すると考えられる。このような考えのもと、かんらん石[3]は、Fe 原子という高い原子量を有し、高温高压力下においてかんらん石から Fe 原子の分解がされやすいため、特に興味深く重要な材料と言える。さらに、かんらん石は、地球の深層やその他の惑星、隕石等[4]に豊富に存在するため、高压下での挙動を調べることは、天文物質の圧力誘起変性過程の理解に役立つ。

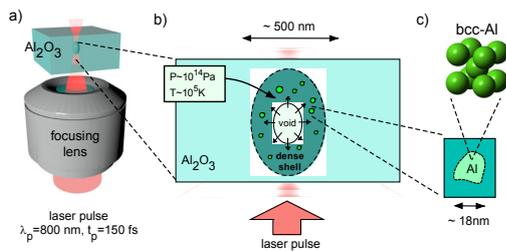


Fig. 1 (a) Synthesis of bcc-Al nanocrystals in sapphire, (b) formation of a void, (c) nanocrystals of bcc-Al.

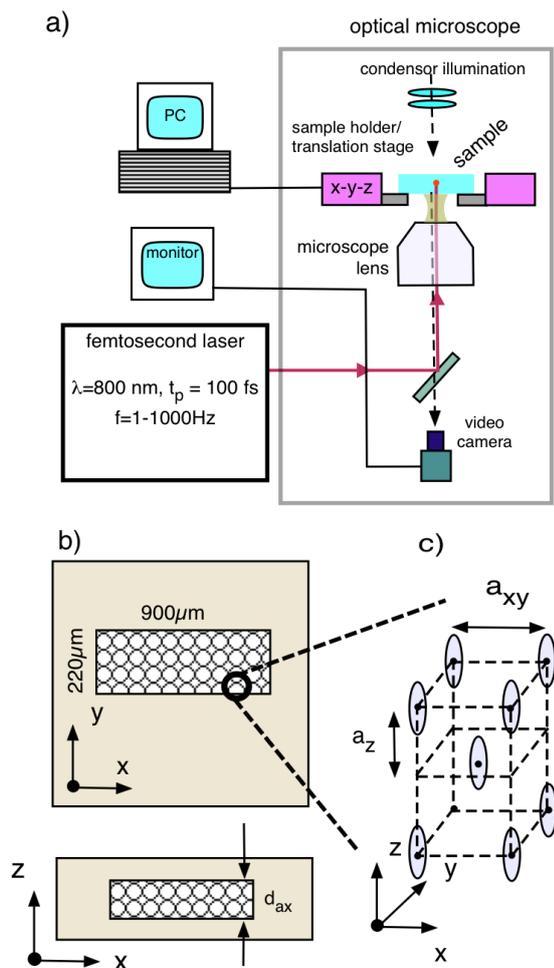


Fig. 2 (a) Experimental setup for modification of materials by laser induced microexplosions, (b) schematic image of a sample region perforated by periodic arrays of voids using single laser shots, (c) periodic lattice of voids.

本研究では、このような研究背景のもと、かんらん石を変性するため、フェムト秒レーザーパルスによるマイクロ衝撃を適用する。物質変性は、光学顕微鏡およびX線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 分光法により調べた。物質変性は、かんらん石に対してレーザーが照射された領域において、高温高圧下にて観測された。今回得られた研究成果は、直接Feナノ粒子の存在を示すものではないが、レーザー照射領域において明らかに特殊な状態の原子の存在を示した。

2. 実験方法

フェムト秒レーザー加工装置を図2(a)に示す。光源と

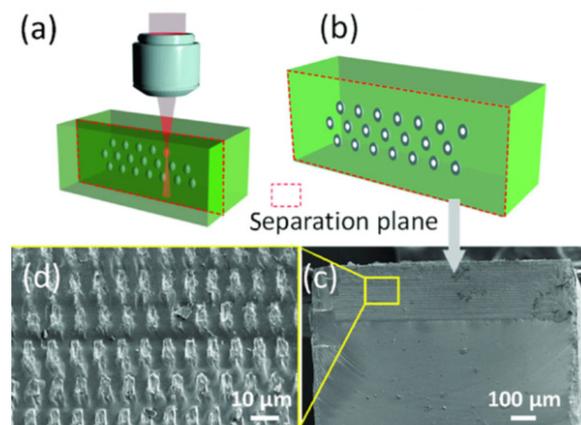


Fig. 3 (a,b) illustration of void array formation inside the olivine crystal by laser irradiation, (c,d) SEM images of cleaved sample edge.

して、パルス幅130 fs、波長800 nmフェムト秒レーザー (Spitfire, Spectra Physics Inc.) を用いた。パルスエネルギーは0.75 μJとし、油浸対物レンズ (N.A.=1.3) を用いて試料内に集光した。集光スポットサイズは、横軸方向0.75 μm ($d = 1.22\lambda \cdot N.A.$)、縦軸方向1.1 μm ($z = 1/N.A. \cdot N.A.^2$) であり、回折限界値と同等である。

かんらん石試料 (San Carlos, USA) は、レーザープロセッシングに適するよう、表面研磨した。

試料に図2(b)に示すような周期パターンを描画した。領域 (220 x 900) μm²、周期 ($a_{xy} = 8-10 \mu\text{m}$, $a_z = 10-15 \mu\text{m}$) のパターンとした。パターン領域は、ひび割れを防ぐため、端から15 μm離れた。レーザー加工後、試料に空孔が作製されている様子を確認した (図3)。図3(a), (b)に示すように、空孔を同一面上に複数作製し、ナイフエッジを近傍に当てることにより用意に空孔面内が破断される。破断面を光学顕微鏡およびSEMにて観察した。図3(c), (d)は、破断面のSEM像を示す。空孔がアレイ状に配列している様子が分かる。レーザー照射による化学的、構造的変化について、シンクロトロンX線分光、ラマン散乱分光、NEXAFS分光により調べた。

3. 実験結果と考察

フェムト秒レーザーパルス集光法によって得られる局所的圧力のピーク値は、 $2.8 \times 10^{13} \text{Pa}$ (28TPa) と見積も

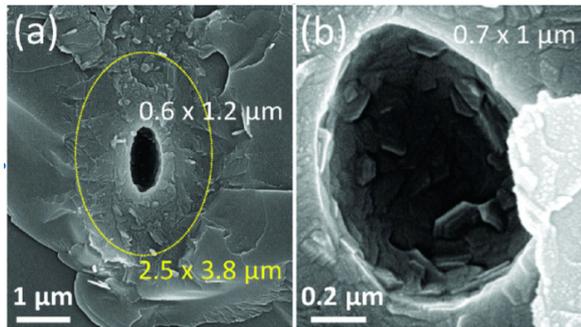


Fig. 4 (a) SEM image of void in olivine seen from the cleaved side. Area compressed by the shock wave is emphasized by a yellow line, (b) close-up image of the inner part of void showing nanocrystals formed on the walls of void.

られた[5]. このような極端に高圧力な下で生成されるかんらん石の物質変性の詳細について、図 4(a)の SEM 像に示す。空孔の径は、横方向が約 0.6 μm であり、縦方向が約 1.2 μm であった。空孔の周囲の衝撃波によって変質した領域は、横方向が約 2.5 μm であり、縦方向が約 3.8 μm であった。空孔とその周囲の変質領域との体積比より、およそ 2%の領域が、衝撃波によって圧縮、高密度化されると見積もった。図 4(b)より、空孔内壁部にナノ粒子の生成が観察された。この結果が、フェムト秒レーザーパルス集光法によってかんらん石から生成された直接的証拠である。

次に、シンクロトロン XPS, NEXAFS 分光, ラマン分光により、レーザー照射にて変質した領域を解析した。これらの解析手法を用いて、ナノ結晶や周囲の圧縮された領域を含むレーザー照射による変質領域全体の特性を調べることができる。本報告書では、XPS およびラマン分光結果について割愛するが、結果については、我々の論文から確認できる[6]。ここでは、NEXAFS の解析結果について報告する。

図 5 は、かんらん石の空孔が高密度に存在する領域と低密度に存在する領域を比較した NEXAFS スペクトルを示す。さらに、参照信号としてレーザーが照射されていない領域のスペクトルを示す。Fe 原子 L_2 および L_3 のスペクトル端部において明らかにレーザー照射領域において Fe イオン密度が増大している結果が示された。

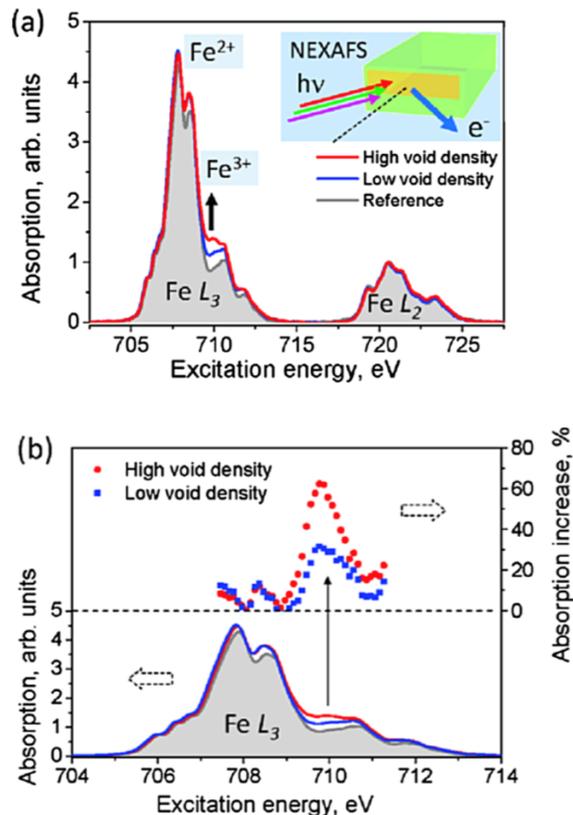


Fig. 5 (a) Fe L_2 and L_3 edge NEXAFS spectra from reference area, and laser fabricated areas with high and low void densities, with geometry of experiment shown in the inset, (b) Fe L_3 edge spectra (bottom) and relative absorption increase for low (squares) and high (circles) void densities (top).

図 5(a)より、708.5 -710.5 eV エネルギー帯において明らかな吸収の差が見受けられた。空孔密度が高いと吸収も高いことが示された。図 5(b)より、空孔密度が高くなることにより、吸収が 30%増えて、60%に達していることが分かった。その他の励起エネルギー帯においては、スペクトルは変わらなかった。スペクトルに対して選択的に変化していることから、化学的変化が主な要因であると考えられる。一方で、レーザー照射領域の形態的な構造の変化（表面、ナノ結晶、圧縮形状）は、スペクトルにあまり寄与しないことが分かった。NEXAFS 分光によるスペクトル変化は、生成 Fe に帯する Fe^{3+} イオン濃度比が高いことを意味する。Aken らによって提案された方法[7]を用いて、 Fe^{3+}/Fe 比を計算した。708.5 -710.5 eV エネルギー帯の L_3 の Fe^{3+}/Fe 比と 719.7 -721.7 eV エネルギー帯の L_3 の Fe^{3+}/Fe 比のから計算した。Regan らの報告[8]によると、 Fe^0 の吸収は、

Fe²⁺の吸収に似たエネルギーにて生じる。Fe²⁺のスペクトルが、Fe²⁺とFe⁰が混合した状態と想定し、照射領域におけるFe³⁺/Fe比は約9%と見積もった。空孔密度が低い試料と高い試料のFe³⁺の増大比は、それぞれ67%, 111%であった。この結果から、バルク材が完全に変質したと想定すると、Fe³⁺イオン濃度は約30倍に増大したことになる。

図5の708 eVにおいて、Fe²⁺イオン濃度がやや減少している点に注目すると、以下の式が導出される。



図5の710 eVにおける大きなスペクトル変化は、過去に報告されたシリカガラスやサファイア結晶と同様[1, 2, 9], フェムト秒レーザーパルス集光によって、相分離が示されていると考えられる。Feは、かんらん石の組成で最も重い元素であり、マイクロ爆発によって他のイオンから空間的に分離され、空孔の内壁部にFeが豊富なナノサイズの領域が生成される。

4. 総括

フェムト秒レーザーパルス集光法による材料の変質は、高温高压下における物質のふるまいを知る手法として新しい可能性を示す方法である。本手法の最も魅力的な点は、大規模で高価な装置を必要とせず、光学ベンチ上にて実施可能な点である。単純な手法であるにもかかわらず、サファイアからbccアルミナノ粒子を生成し、かんらん石から鉄ナノ粒子を生成する等、様々な物質に対して適用可能である。フェムト秒レーザーパルス集光法により、かんらん石内に鉄の豊富な領域が生成される点が、本研究の主要な新規結果である。新しく生成された物質は、熱電変換効率の向上等に利用できる。さらに、かんらん石において重いイオンと軽いイオンが空間的に分離される新しいメカニズムは、初期の地球の核のイオンリッチな形成シナリオの可能性を示唆する等、本手法により生成された新物質は、物理学や宇宙学の根源的な疑問と深い知見を与える。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成24年度一般的研究開発助成(AF-2012215)からの研究費により行われた。

参考文献

- 1) A. Vailionis, E. G. Gamaly, V. Mizeikis, W. Yang, A. V. Rode, S. Juodkakis; *Nat. Commun.*, **2**, 445 (2011).
- 2) E. G. Gamaly, A. Vailionis, V. Mizeikis, W. Yang, A. V. Rode, S. Juodkakis, *High Energy Density Phys.*, **8**, 13 (2012).
- 3) R. Smyth, D. J. Frost, F. Nestola, C. M. Holl, G. Bromiley, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L15301 (2006).
- 4) W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 2nd ed., Longman, London (1992).
- 5) E. E. Gamaly, S. Juodkakis, K. Nishimura, H. Misawa, B. Luther-Davies, L. Hallo, *Phys. Rev. B*, **73**, 214101 (2006).
- 6) R. Buividas, G. Gervinskas, A. Tadich, B.C.C. Cowie, V. Mizeikis, A. Vailionis, D. de Ligny, E.G. Gamaly, A. Rode, S. Juodkakis, *Adv. Eng. Mater.*, **16**, 767 (2014).
- 7) P. A. van Aken, B. Liebscher, V. J. Styrsa, *Phys. Chem. Minerals*, **25**, 323 (1998).
- 8) T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, *Phys. Rev. B*, **64**, 214422 (2001).
- 9) S. Juodkakis, S. Kohara, Y. Ohishi, N. Hirao, A. Vailionis, V. Mizeikis, *J. Optics*, **12**, 124007 (2010).
- 10) T. Kurihara, T. Mikouchi, A. Yamaguchi, T. Sekine, M. Miyamoto, *Lunar Planet. Inst. Sci. Conf. Abstr.*, **41**, 1655 (2010).