

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03815

研究課題名(和文)超音速で進展する2つのプラズマの衝突過程を用いた複合ナノ粒子の創成

研究課題名(英文)Formation of nanoparticle composites using a collision process of two plasmas propagating at supersonic speeds

研究代表者

梅津 郁朗 (Umezu, Ikurou)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：30203582

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では2つのターゲット(SiとGe)をレーザーアブレーションし、対向して進展する2つのプラズマを正面衝突させることによって、プラズマの進展過程の観察と、複合ナノ粒子の形成をおこなった。バックグラウンドガス圧力が2000 Pa以上では対向衝撃波の影響でプラズマは混合せず、堆積物はSiナノ粒子凝集体とGeナノ粒子凝集体が結合したものであった。500 Pa以下では、2つのプラズマは衝突後混合し、その後、対向衝撃波によって形成された流れによって広がった。その結果、堆積物は混晶ナノ粒子であった。以上のようにプラズマ衝突過程に対する対向衝撃波の効果と堆積物の複合構造の相関を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに、2つのレーザー誘起プラズマの衝突に関する研究はあったが、その混合過程に関しての明快な実験結果は存在しなかった。本研究では2種類のターゲットを用い、プラズマを分光することによって混合過程を明らかにした。その結果、対向して進展する衝撃波の影響が混合過程に大きく影響し、衝撃波の制御がナノ粒子集合体の構造に重要であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Two targets (Si and Ge) were laser ablated to form nanoparticle composites. The targets were positioned so that the two plumes collided head-on; at gas pressures above 2000 Pa, the plumes did not mix due to collisions with counter-propagating shock waves, and the structure of the deposits was a combination of Si and Ge nanoparticle aggregates. This indicates that nanoparticles aggregate in each plume and that the combination of Si nanoparticle aggregates and Ge nanoparticle aggregates is occurring. At 500 Pa, the two plumes mixed after a central collision and then spread by the flow formed by the back-propagating shock wave. The structure of the deposit was an aggregate of Si and Ge alloy nanoparticles. This indicates that the alloy nanoparticles were formed in the mixed plume and reached the substrate. These results suggest that the structure of the nanoparticle composite can be controlled by controlling the collision process of the plume.

研究分野：半導体材料

キーワード：レーザーアブレーション 衝撃波 プラズマ ナノ粒子 複合ナノ粒子 プラズマ衝突

1. 研究開始当初の背景

パルスレーザーアブレーション(以下 PLA)は極めて強い非平衡プロセスであり、これを用いたガス中でのナノ粒子生成が知られている。筆者らは本研究開始以前から2つのブルームを衝突させるダブル PLA(DPLA)法を提案しており、複合ナノ構造の作成と制御に関する研究を行ってきた。ナノ粒子生成過程の解明にはブルームの進展過程の理解が重要である。進展する2つのプラズマの衝突過程は宇宙物理や核融合の分野で先行研究例が存在するが、その素過程が十分理解されているとは言いがたかった。筆者も高ガス圧力下で対向衝撃波の影響を指摘していたものの、多様な複合ナノ粒子の生成と制御に重要な、流体的領域と分子流的領域の中間領域の現象、レーザーに遅延をかけた場合の非対称な衝突などは手つかずの状態であった。さらに、複合ナノ粒子の形成過程の解明と制御を行うためにはブルームの進展過程と形成されたナノ粒子構造の相関に関して議論する必要がある。

2. 研究の目的

上述の背景を受け、本研究ではブルーム衝突がブルーム進展過程へ与える影響と、ブルーム進展過程のナノ粒子生成への影響を明らかにしていく。しかし、明らかにすべきことは多岐にわたるため、本研究では、以下の4点を目的として研究を行った。

(1) 時間的非対称衝突の効果

二つのブルームに遅延をかけた場合には非対称な衝突となり、新規複合構造の形成が期待できる。そこで非対称衝突時のブルーム進展過程を明らかにする。

(2) 背景ガス圧力の効果

ブルームの進展に対して雰囲気ガス圧力の影響は重要であり、圧力領域によって流体領域、中間領域、分子流領域に分類することができる。そこで本研究では、これらの領域に対してブルームの進展と衝突過程に関して系統的な実験を行い、複合ナノ粒子形成に重要なブルームの衝突過程と混合過程を明らかにする。

(3) 背景ガス種の効果

ブルームの進展は背景ガス圧力ばかりではなく、背景ガス種の質量密度にも依存する。従ってガス種を変化させても圧力を制御すれば同等の進展が得られる。ただし圧力を変化させれば平均自由行程が変化する。そこで背景ガス種を変化させて、ブルームの進展をほぼ同じになるように背景ガス圧力を制御して2つのブルームを衝突させれば、衝突時のブルーム混合に対する平均自由行程の効果を観察できる。本研究では背景ガス種を変化させてブルーム衝突を観察することによって平均自由行程の効果を明らかにする。

(4) ブルーム進展過程と混合ナノ構造の相関

上述のブルーム衝突に関して得られた知見と堆積物の複合構造の相関は複合ナノ粒子創成として非常に重要である。そこで(2)の背景ガス圧力を変化させた場合の堆積物の複合構想を観察し、ブルーム衝突と堆積物の複合構造の相関を議論する。

3. 研究の方法

Si と Ge をターゲットとして図1のような装置構成で DPLA を行った。チャンバー内には He または Ar ガスを導入し圧力を一定に保った。ブルームの発光は分光器を通して ICCD カメラで観察した。ブルーム衝突に関する多くの研究では同一ターゲットから放出させたブルームを衝突させているため、混合過程を実験的に観察できていない。それに対し、本研究では異なるターゲットを用い分光しているため、混合した Si と Ge のブルームにおいて発光原子種の分離が可能で、ブルームの混合過程の観察と議論が可能となる。また、レーザーを2台使用しているため、レーザーパルスの遅延時間をパルスジェネレーターによって自由に变化させることが可能であることも特徴である。実験的に得られたブルーム進展の結果は単一ブルームの場合には古典的な点源爆発モデルと、2つのブルームを衝突させた場合には分子混合を考慮しない2次元軸対称圧縮性オイラー方程式に基づく計算機シミュレーションと比較しつつ解析を行った。堆積基板は図2に示すようにターゲットに垂直に配置し、デブリの付着を防ぐためにスリットを用いてエクリップス法で堆積させた。堆積されたナノ粒子は FE-SEM および STEM/EDS で観察を行った。

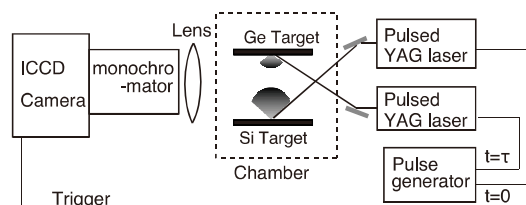


図1

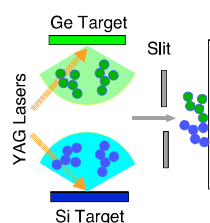


図2

4. 研究成果

(1) 時間的非対称衝突の効果

これまでに筆者らは2つのターゲットに同時にレーザーパルスを照射することによって Si プルームと Ge プルームを対照的に衝突させ、高ガス圧力下では対向衝撃波の影響によって衝突後、プルームが後退することを明らかにしてきた。2つのターゲットに遅延時間をかけ、非対称衝突させた際のプルームの相互作用は研究例が少なく、興味深い。そこで二つのレーザーに遅延をかけ、Ge ターゲットを照射した後、Si ターゲットを遅延時間 t_d で照射することによって後発の Si プルームに対して非対称衝突の効果を観察した。その結果、 $2\mu\text{s} < t_d < 50\mu\text{s}$ とした場合、Si ターゲットのみを照射した場合よりも Si プルームの進展距離が長くなることがわかった。 t_d をさらに大きくしていくと $t_d=200\mu\text{s}$ 程度では、Si プルームの進展距離は、Si ターゲットのみを照射した場合と同様となった。この Si プルームの進展ダイナミクスを、Ge プルームによる衝撃波通過後のガスの密度分布に着目して考察した。点源爆発モデルおよび計算機シミュレーションの結果と比較検討し、Ge プルームによる対向衝撃波が通り過ぎた後では Ge プルーム内部の密度が低下し、Si プルームはその中を進展する際に速度が速まると言う結論を得た。これはプルーム衝突には衝撃波通過による密度分布の変化が大きく影響していることを示す重要な結果である。

(2) 背景ガス圧力の効果

He 背景ガス圧力を変化させて Si と Ge プルームの発光強度を観察した。その様子は動画がわかりやすく、<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-022-06136-1> 中の“Supplementary Information”に動画として納められている。また、500 Pa と 2000 Pa の結果をコンタープロットにしたものを図3に示す。図中で Si は下から上に Ge は上から下に進展し、白線は衝撃波ラインである。背景ガス圧力が 300 Pa 程度の場合、Si プルームと Ge プルームはほぼ 100% が混合した。一方、2000 Pa 以上ではプルームは衝突後、後退を始め、その影響でプルーム混合はみられない。この結果は分子混合を考慮しない 2 次元軸対称圧縮性オイラー方程式に基づく計算機シミュレーションの結果と良い一致を示し、プルームは対向進展する衝撃波との衝突によって後退することが明らかになった。

500 Pa と 1000 Pa では 300 Pa と 2000 Pa の中間の振る舞いを示した。このことは連続体モデルから希薄流モデルへの遷移領域での衝突の振る舞いを観察できたことになる。300 Pa であっても完全な希薄流体とは言えずプルーム同士の相互作用がみられた。プルームは衝突直後にターゲット間中央部の約 1mm の領域に集中し、ここでほぼ 100% の混合が起きる。その後、衝撃波によって誘起された流れに乗って周辺部まで拡散していく。このように混合の過程を実験的に明らかにすることが出来た。

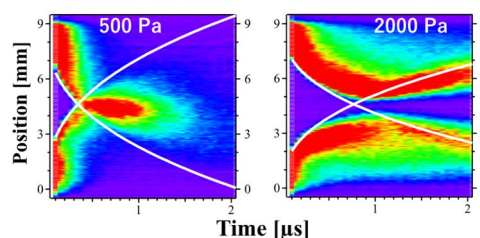


図3

(3) 背景ガス種の効果

背景ガスの平均自由行程のプルーム衝突過程への影響を明らかにするために、Ar を背景ガスとして He の場合と比較した。Ar のガス圧力を調整し、He ガスの質量密度を同じにしたところ、点源爆発のモデルに示されるようにプルームは He ガス中とほぼ同等の進展を示した。しかし、進展が同等にもかかわらず、衝突後のプルームの混合は Ar を背景ガスとした方が顕著であった。これは数密度の影響で Ar の方が平均自由行程が長いためと考えられる。すなわち、混合度合いは背景ガスの平均自由行程で制御可能であることを明らかにした。

(4) プルーム進展過程と混合ナノ構造の相関

図2に示す方法で堆積させた堆積物に対して STEM/EDS 観察を行った。得られた画像の一例を図4に示す。図中で赤が Si、緑が Ge からの信号である。プルームが混合する 500 Pa では、予想どおり Si と Ge の混晶ナノ結晶が形成された。それに対して 6000 Pa では、Si ナノ粒子凝集体と Ge ナノ粒子凝集体が結合した構造を示した。Si プルームと Ge プルームの混合がみられなかったことから、Si プルーム中で Si ナノ結晶凝集体が、Ge プルーム中で Ge ナノ結晶凝集体が形成され、その後、Si ナノ結晶凝集体と Ge ナノ結晶凝集体が結合することを示す。

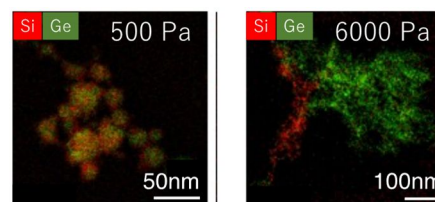


図4

(5) まとめ

以上のように、対向して進展する2つのプルームの衝突過程を明らかにし、衝撃波の衝突が混合過程に重要であることを示した。また、プルームの衝突過程と形成されるナノ結晶集合体の相関を明らかにした。これらの結果からプルーム衝突後のナノ結晶及びナノ結晶集合体の形成過程に対するモデルを構築した。本研究ではプルームの観察しやすい Si と Ge に関して実験を行ったが、材料が変化しても同様の結果が期待される。従って、本研究で得られた結果は、ナノ結晶複合体の形成と構造制御へ広く応用可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Higo Akira, Katayama Keita, Fukuoka Hiroshi, Yoshida Takehito, Aoki Tamao, Yaga Minoru, Umezu Ikurou	4. 巻 126
2. 論文標題 Expansion of laser-induced plume after the passage of a counter shock wave through a background gas	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00339-020-03476-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keita Katayama, Toshiki Kinoshita, Ren Okada, Hiroshi Fukuoka, Takehito Yoshida, Minoru Yaga, Tamao Aoki, Matsumoto, Ikurou Umezu	4. 巻 128
2. 論文標題 Mixing of laser induced plumes colliding in a background gas	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 1007 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00339-022-06136-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件（うち招待講演 1件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 伊東 佑真、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 レーザーアブレーション過程で放出された液滴の挙動
3. 学会等名 2023年第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊東 佑真、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 ガス中パルスレーザーアブレーション過程で放出されたサブミクロン球状粒子の単分散化
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第43回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sakira Uno, Hiroshi Fukuoka, Atsushi Suda and Ikurou Umezu
2. 発表標題 Study on Collision Process of Opposing Unsteady Supersonic Jets and Shock Waves
3. 学会等名 9th Asian Joint Workshop on Thermophysics and Fluid Science (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊東 佑真、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 パルスレーザーアブレーション過程で形成されたサブミクロン球状 Ag 粒子の慣性効果を用いた粒径分布制御
3. 学会等名 応用物理学会 2022年第83回秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keita Katayama, Ren Okada, Takahiro Nakamura, Yakehito Yoshida, Tamao Aoki-Matsumoto, Ikurou Umezu
2. 発表標題 Formation of nanoparticle complexes by double pulsed-laser-ablation
3. 学会等名 COLA 2021/2022 16th International Conference on Laser Ablation (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊東 佑真、岡田 幸樹、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 ダブルパルスレーザーアブレーションでの球状サブミクロン粒子複合体の形成
3. 学会等名 2021年 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梅津郁朗
2. 発表標題 パルスレーザーアブレーション法による非平衡ナノ構造形成
3. 学会等名 電気学会 電子・情報・システム部門 (C部門) 電子材料研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊東佑真, 吉田岳人, 青木珠緒, 梅津郁朗
2. 発表標題 パルスレーザーアブレーション過程で形成された球状サブミクロン粒子の慣性インパクターを用いた収集
3. 学会等名 電気学会 電子・情報・システム部門 (C部門) 電子材料研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ikurou Umez, Yuma Ito, Keita Katayama, Takehito Yoshida, Hiroshi Fukuoka
2. 発表標題 Formation of nanometer- and micrometer-sized fine particle complexes by pulsed laser ablation
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊東 佑真、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 Heガス中でのパルスレーザーアブレーション過程で形成された球状サブミクロン粒子の粒径分布制御
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡田 蓮、片山 慶太、青木 珠緒、福岡 寛、吉田 岳人、梅津 郁朗
2. 発表標題 パルスレーザー誘起ブルームの衝突過程で生成される複合ナノ粒子の構造と雰囲気ガス圧力の相関
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村岸尚志, 福岡寛, 廣和樹, 矢尾匡永, 梅津郁朗
2. 発表標題 対向する非定常超音速噴流および衝撃波の衝突過程に関する研究
3. 学会等名 2020年度衝撃波シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田 蓮、片山 慶太、中村 貴宏、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 ダブルパルスレーザーアブレーション法におけるブルームの混合とナノ粒子の複合構造
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 片山慶太, 福岡寛, 青木珠緒, 吉田岳人, 梅津郁朗
2. 発表標題 ナノ粒子生成のためのパルスレーザー誘起プラズマの進展制御
3. 学会等名 電気学会 電子材料研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川本 兼司、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 パルスレーザーメルトン法 (PLM) によって硫黄を過飽和ドープしたSi結晶の少数キャリア濃度
3. 学会等名 2020年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 肥後 輝、片山 慶太、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 対向衝撃波通過後のパルスレーザー誘起ブルームのダイナミクス
3. 学会等名 2020年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田 蓮、片山 慶太、肥後 輝、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 衝突するパルスレーザー誘起ブルームの混合過程に対する雰囲気ガス種の効果
3. 学会等名 2020年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 片山 慶太、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 パルスレーザーアブレーション過程で複合ナノ粒子の凝集に対する衝撃波の効果
3. 学会等名 2020年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村岸 尚志、片山 慶太、福岡 寛、矢尾 匡永、梅津 郁朗
2. 発表標題 対向する非定常超音速噴流と衝撃波の衝突過程
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田 蓮、片山 慶太、肥後 輝、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗
2. 発表標題 パルスレーザー誘起ブルームの衝突過程に対する雰囲気ガス種の影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Higo, K. Katayama, W. Nakamura, H. Fukuoka, T. Yoshida, T. Aoki and I. Umezu
2. 発表標題 Expansion of laser-induced plume after the counter shock wave pass-through the background gas
3. 学会等名 The 15th International Conference on Laser Ablation (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Katayama, W. Nakamura, H. Fukuoka, T. Yoshida, T. Aoki, I. Umezu
2. 発表標題 Effects of counter shock wave on plume expansion dynamics and aggregated structure of nanoparticles during double pulsed-laser-ablation
3. 学会等名 The 15th International Conference on Laser Ablation (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kawamoto, H. Hayase, T. Nakai, T. Aoki, I. Umezu
2. 発表標題 Possible origin of large mid-infrared absorption band emerged by pulsed laser melting of heavily sulfur implanted-layer
3. 学会等名 The 15th International Conference on Laser Ablation (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Araki, T. Imai, T. Yoshida, I. Umezu, Y. Hosokawa, M. Haraguchi
2. 発表標題 Ag-nanoparticle-included TiO2 nanostructures formed by pulsed laser ablation applied to visible-light-operating photocatalysts
3. 学会等名 The 15th International Conference on Laser Ablation (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉田 岳人 (Yoshida Takehito) (20370033)	阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・教授 (56101)	
研究分担者	福岡 寛 (Fukuoka Hiroshi) (40582648)	奈良工業高等専門学校・機械工学科・准教授 (54601)	
研究分担者	青木 珠緒 (松本珠緒) (Aoki Tamao) (80283034)	甲南大学・理工学部・教授 (34506)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------