

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21760532

研究課題名(和文) 光誘起転位構造を利用した透明材料への金属ナノ細線の作製

研究課題名(英文) Fabrication of metal nanotube inside transparent materials using optically-formed dislocations

研究代表者 兼平真悟 (KANEHIRA SHINGO)

京都大学・学際融合教育研究推進センター・特定専門業務職員

研究者番号：30437248

研究成果の概要(和文)：

サファイヤ内部にフェムト秒レーザー光を集光照射し、サファイヤに形成する欠陥の形態を確認した。欠陥を導入したサファイヤ単結晶を 1200～1500℃で熱処理を行い、欠陥の回復状態の変化を調査した。導入するイオンを含んだ酸化物内部に欠陥を導入したサファイヤ単結晶を埋め込み、熱処理することで欠陥内部にイオンの拡散を促進した。

研究成果の概要(英文)：

Sapphire single crystals were irradiated with femtosecond laser pulses to form defects inside and the defects were characterized using various methods in detail. The single crystals containing defects were annealed at 1200～1500℃ in air and their morphology change was observed. In addition, the sapphire sample containing defects were embedded inside the chromium oxide powder compact and annealed to promote the diffusion from the surface into inside.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：力学・電子・電磁・光・熱物性

1. 研究開始当初の背景

格子欠陥は、材料の力学特性や発光特性などを制御する上で、非常に重要な役割を果たすことが知られている。例えば、ガラスの発光現象は、励起された電子が欠陥にトラップされ、緩和する過程で発光することで説明できる。又、セラミックスや金属の破壊は、結晶内部や粒界に存在する欠陥が起因となり進行する場合が多い。つまり、バルク結晶全体の性質を支配するのは、結晶内に存在するわずか数パーセント以下の量存在する欠陥

や不純物であるといえる。材料合成プロセスにおいて、欠陥の存在は材料の性質を決める上で非常に大きな位置を占めることになる。それは、材料内部の欠陥を自在に制御できれば、結晶全体の性質を自由に制御できる可能性があることを示している。本研究では、格子欠陥の制御法の一つとして、フェムト秒レーザーと呼ばれるレーザー光を利用する。

フェムト秒レーザーは、パルス幅が極端に短いレーザー光であり、低い電場エネルギーで局所領域に大きな光エネルギーを注入することができる。レーザー照射時に発生する

衝撃波が駆動力となり、屈折率変化領域やマイクロボイドが照射領域に形成する。レーザー照射条件を調整することで、光ダメージの性質を制御することが可能である。

2. 研究の目的

本研究では、フェムト秒レーザーを利用して固体内部の格子欠陥を制御し、さらに熱処理などのプロセスを併用し、外部から欠陥領域にイオン注入を行うことを目的とする。局所領域に目的とするイオンを注入できれば、バルク全体の性質を大幅に変化させて制御することができる。

3. 研究の方法

格子欠陥を導入するサンプルとして、サファイヤ (Al_2O_3) 単結晶を選択した。サファイヤの a(11-20) 面を鏡面研磨したサンプルに対し、フェムト秒レーザーを対物レンズ (20×, 50×, 100×) を用いて集光照射した。レーザーの照射領域は、光学顕微鏡を用いてクラックの進行方向を解析し、クラックの形成メカニズムに関して調査した。次に、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて照射領域を原子レベルで観察し、格子欠陥の種類やダメージ領域の結晶性に関してさらに詳細な調査を行った。

イオン注入の実験を行うため、上の知見を元にレーザー照射を行い、サファイヤ内部に格子欠陥を導入した。そして、大気炉内部にサンプルを挿入し、1200~1500°Cにて熱処理を施し、欠陥の熱処理による形状変化を確認した。熱処理時間に関しては、1~20hの間で変化させて行い、同様に形状変化の調査を行った。熱処理後のサンプルは、同様に光学顕微鏡やTEMを用いて形状変化の様子を確認した。本実験を行うことで、格子欠陥内にイオン注入を行う際の熱処理条に関して、およその検討をつけることができる。

次に、レーザー照射中にサンプルを直線的に動かし、ダメージ領域をライン状に形成した。 Cr_2O_3 粉末内に格子欠陥含有サファイヤを埋め込み、一軸成形プレス器を用いてタブレット状に成形した。成形後のサンプルは、大気中にて加熱処理しイオンの注入を行った。作製後のサンプルは、顕微発光測定装置を用いて Cr^{3+} イオンの拡散の有無を確認した。

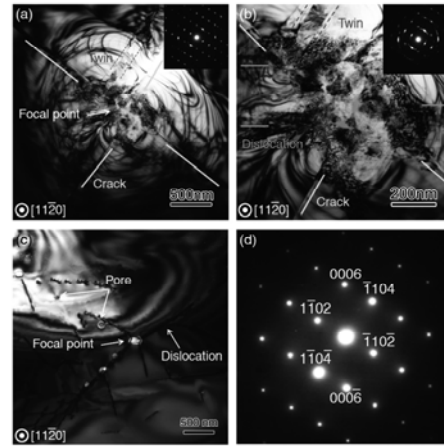
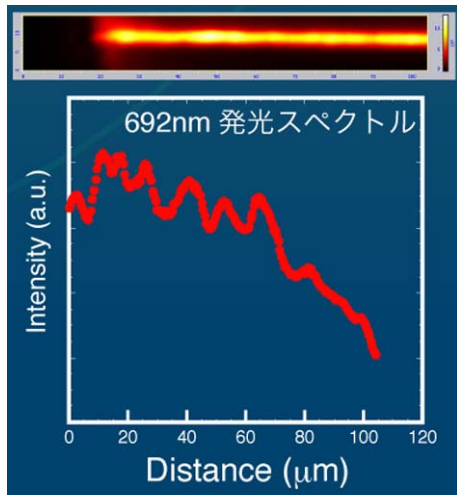


FIG. 1. (Color) Brightfield TEM image of sapphire at the focal point (a) after laser irradiation, (b) its magnified image, and (c) after heat treatment subsequent to the laser irradiation. (d) SAD obtained at the center of the photomodified area after the heat treatment.

4. 研究成果

図 1(a) に、レーザー照射後のサファイヤ基板の TEM 像を示す。照射中心領域では、結晶相がアモルファス構造に相転移しており、同時にアモルファス領域の内部には、多結晶領域もアイランド状に存在することが分かった。レーザー照射直後には、照射中心領域の温度が急上昇し、熔融状態にまで達するが、照射時間は短時間であるため急速に温度は降下し、高温状態の構造を維持したまま凍結する。 Al_2O_3 は正四面体からなる 4 配位をとり、 SiO_2 と同じくアモルファス構造を取りうる。そのため、レーザー照射により高温状態に達した時に、結晶相であるコランダムからアモルファスへ相変態したものだと考えられる。アイランド状に見られる多結晶領域は、冷却過程で一部が結晶化したものだと推定される。

クラックは、常に r 面 (11-02) や m 面 (11-00) に沿って走ることが分かった。これは、表面破壊エネルギーが最も小さい面であることに依存している。写真で黒く見える領域は転位であり、構造が激しく乱れている様子が分かる。Fig. 1(b) は、さらに中心領域を拡大した TEM 写真であり、右端は回折スポットを示している。回折スポットはより幅広い領域から得られた Fig. 1(a) の回折スポットに比べて同心円状に乱れており、中心付近の結晶格子が大きくひずんでいることを示している。上部には twin も確認され、非常に複雑な欠陥構造を有している。



レーザー照射によりダメージを受けたサンプルを、1500°C/10hの条件で熱処理した後の透過顕微鏡写真を Fig. 1(c) に示す。中心部のアモルファス領域は元の単結晶に回復しており、複雑な転位構造はクラックに沿っ

Fig. 2. Spectrum of Cr^{3+} luminescence at the photo-damaged area after annealing inside sapphire single crystal

でのみ存在している。クラックは消失しており、そのかわり直径 100nm 以下のボイドに変化している様子が確認できる。Fig. 1(d) は、熱処理後のレーザーダメージ部の電子線回折スポットを示している。サファイヤ単結晶に由来する、回折スポットが明確に確認できる。つまり、本現象は熱処理によりクラックが元の結晶に近い状態まで回復していることを示しており、一般的にクラックヒーリングと呼ばれている。しかし、本現象は 1200°C 以上でないと現れないことを確認している。サファイヤは、1200°C で脆性から延性に遷移することが知られており、本現象とも密接な関係があるものと思われる。

Cr_2O_3 粉末埋め込みサンプルをアニール処理した後の Cr^{3+} 発光スペクトル (波長: 692nm) を Fig. 2 に示す。横軸は表面からの距離、縦軸は発光強度を示している。表面から 100 μm 内部に入った領域においても、 Cr^{3+} に起因する発光強度が得られており、レーザー照射領域に効果的に Cr^{3+} イオンが注入されている様子が分かる。Fig. 2 の上部には、波長 692nm のスペクトルのマッピング図を示しており、特定のスペクトルがどの部分に存在するかを色の強弱で示している。黒→赤→黄→白と変化するにつれて、発光強度は大きくなる。Fig. 2 は、レーザーを照射した領域でのみ発光していることを表しており、特定領域へのイオンの注入が可能である。今後は、他のイオンでの注入の可否、拡散係数等を詳細に調査していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

C. Moon, S. Kanehira, K. Miura, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, and K. Hirao, "Morphology change from nano crack into periodic pore array formed by femtosecond laser pulses", J. Appl. Phys., 109, 13517 (2011).

M. Nishimura, S. Kanehira, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Silicon Precipitation via Photoinduced Reaction Using Femtosecond Laser", J. Nanosci. Nanotechnol., (in printing).

S. Kanehira, C. Moon, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Miura, and K. Hirao, "Defect doping and characterization in oxide single crystals using femtosecond laser", 2010 MRS fall meeting proceedings (in printing)

M. Nishimura, S. Kanehira, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Formation of Silicon and Silicon-Based Semiconductor Materials via Photoinduced Reaction Using Femtosecond Laser", 2010 MRS fall meeting proceedings (in printing)

M. Nishimura, S. Kanehira, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, "Silicon Precipitation In Glass Via Photoinduced Reaction", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (in printing).

[学会発表] (計 8 件)

S. Kanehira, et al., Formation mechanism and applications of laser induced elemental distribution in glasses (Invite) International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (XVII ISNOG) in China.

兼平真悟

「レーザー光を用いた透明材料における欠陥構造制御」第 17 回レーザー夏の学校 (招待ポスター)

西村将和, 兼平真悟, 坂倉政明, 下間靖彦, 三浦清貴, 平尾一之

「光誘起反応によるガラス/多層膜接合体への Fe-Si 結晶析出と制御」第 51 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (東京)

清水雅弘, 保田直美, 坂倉政明, 兼平真悟, 西正之, 下間靖彦, 三浦清貴, 平尾一之

「レーザーによるガラス内部の元素移動制御」第 51 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (東京)

M. Nishimura, S. Kanehira, et al.,
“Silicon Precipitation in Glass via Photoinduced Reaction Using Femtosecond Laser”, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3) in Osaka, Japan.

S. Kanehira, M. Nishimura, K. Miura, and K. Hirao, “Phase transformation at interface using femtosecond laser irradiation”, Visual-JW2010, in Osaka, Japan. (Invite)

S. Kanehira, et al., “Defect Doping and Characterization in Oxide Single Crystals Using Femtosecond Laser”, 2010 MRS fall meeting, in Boston, USA.

M. Nishimura, S. Kanehira, et al., “Formation of Silicon and Silicon-Based Semiconductor Materials via Photoinduced Reaction Using Femtosecond Laser”, 2010 MRS fall meeting, in Boston, USA.

〔図書〕 (計 1 件)

「マイクロ・ナノ領域の超精密技術」
日本学術振興会将来加工技術 第 136 委員会
編 (分担執筆) pp. 87~96.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兼平 真悟 (KANEHIRA SHINGO)

(京都大学・学際融合教育研究推進センター・特定専門業務職員 研究者番号：
30437248

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし