

一般セッション(口頭講演) | 3 光・フォトンクス：3.6 レーザープロセッシング

📅 2024年9月18日(水) 9:00 ~ 12:00 📍 A25 (朱鷺メッセ2F)

[18a-A25-1~11] 3.6 レーザープロセッシング

梅津 郁朗(甲南大)、辻 剛志(島根大)

9:00 ~ 9:15

[18a-A25-1]

Optical absorption properties of copper during ultrashort pulse laser processing

○谷 水城¹、Ishikawa Kenichi L.²、Otohe Tomohito¹ (1.KPSI、2.The Univ. of Tokyo)

9:15 ~ 9:30

[18a-A25-2]

シリコンの励起過程における欠陥の影響

○乙部 智仁¹ (1.QST関西研)

📌 注目講演

9:30 ~ 9:45

[18a-A25-3]

誘電体ガラス基板の深紫外ナノ秒パルスレーザー加工における時間分解複素振幅イメージング

○川野 将太郎¹、戸田 圭一郎¹、櫻井 治之¹、小西 邦昭¹、井手口 拓郎¹ (1.東大院理)

9:45 ~ 10:00

[18a-A25-4]

Nd:YAGレーザーのナノ秒パルス、ロングパルスを用いた穴開け加工に対するプラズマ遮蔽の影響の観察

○辻 剛志¹、山田 一葵¹、中村 大輔² (1.島根大総理工、2.九大工)

10:00 ~ 10:15

[18a-A25-5]

二波長ダブルパルス照射による均一な周期を有するナノ周期構造の形成

○竹中 啓輔¹、橋田 昌樹²、坂上 仁志^{2,3}、岩森 暁²、佐藤 雄二¹、塚本 雅裕¹ (1.阪大接合研、2.総合科学技術研、東海大、3.核融合研)

10:15 ~ 10:30

[18a-A25-6]

引張変形した銅単結晶におけるフェムト秒レーザ誘起周期表面構造

○岡田 達也¹、岸田 崇秀¹、植木 智之¹、富田 卓朗¹ (1.徳島大理工)

10:45 ~ 11:00

[18a-A25-7]

液中レーザーアブレーションを用いたEu賦活ストロンチウムアルミネート系蛍光体微粒子の作製

○高嶋 優斗¹、中村 俊博¹ (1.法政大院理工)

11:00 ~ 11:15

[18a-A25-8]

パルスレーザーアブレーション過程で生成されたSi球状ナノ粒子のミー散乱

○谷口 光¹、青木 珠緒²、吉田 岳人³、内藤 宗幸²、梅津 郁朗² (1.甲南大自然、2.甲南大理工、3.阿南高専)

11:15 ~ 11:30

[18a-A25-9]

レーザーアブレーション法で作製されたZnO球状粒子の作製条件と光学特性

○坂手 裕紀¹、谷口 光¹、梅津 郁朗²、市田 正夫²、中村 大輔³、青木 珠緒² (1.甲南大院自然、2.甲南大理工、3.九大シス情)

11:30 ~ 11:45

[18a-A25-10]

プラズモニック球状ナノ粒子を堆積させたSiの光電流増強

○國生 泰成¹、丁 咨翔²、谷口 光¹、青木 珠緒²、梅津 郁朗² (1.甲南大自然、2.甲南大理工)

◆ 英語発表

11:45 ~ 12:00

[18a-A25-11]

Photoinjection of Fluorescent Molecules into Tobacco BY-2 Cells Adapted with a Microchip Laser

○(D)Muhammad Ridho Jatmiko¹, Naomi Tanga^{1,4}, Koichiro Kishima², Arvydas Kausas³, Yuji Sano³, Takunori Taira³, Yoichiro Hosokawa^{1,4,5} (1.Div. Mat. Sci., NAIST, 2.Pinpoint Photonics, Inc., 3.Div. Rsc. Innov. and Collabo., IMS, 4.CDG NAIST, 5.MLC NAIST)

超短パルスレーザー加工中の銅の光吸収特性

Optical absorption properties of copper during ultrashort pulse laser processing

¹量研関西, ²東大院工 ○谷 水城¹, 石川 顕一², 乙部 智仁¹

¹KPSI, ²UTokyo ○Mizuki Tani¹, Kenichi L. Ishikawa², Tomohito Otobe¹

E-mail: tani.mizuki@qst.go.jp

近年、フェムト秒レーザー加工は基礎科学と微細加工技術開発を両輪で進めるプラットフォームとなっている。加工中に発生するようなプラズマの動的な性質は Warm Dense Matter 物性の文脈でも注目を集めており[1]、高励起状態にある銅では、フェルミ面近傍で d 電子に由来するバンドから電子が sp 軌道に流れ込むだけでなく、d バンドの深さも電子温度に大きく依存することが知られている[2]。フェムト秒レーザー加工でもレーザーパルス照射中にこのように単純でない電子励起が生じて反射率や光吸収係数といった光応答も大きく変化すると考えられ、これを明らかにすることで銅のフェムト秒加工の初期過程・レーザーパラメータ依存性[3]を理解するのに役立つと期待される。そこで本研究では第一原理計算によって高励起状態にある銅の光吸収特性を調べることとした。図1に計算した銅の反射率スペクトルの電子温度依存性と常温の実験値を示す。光子エネルギー2eV 以上に対する反射率が電子温度に伴って大きく増加することがわかる。

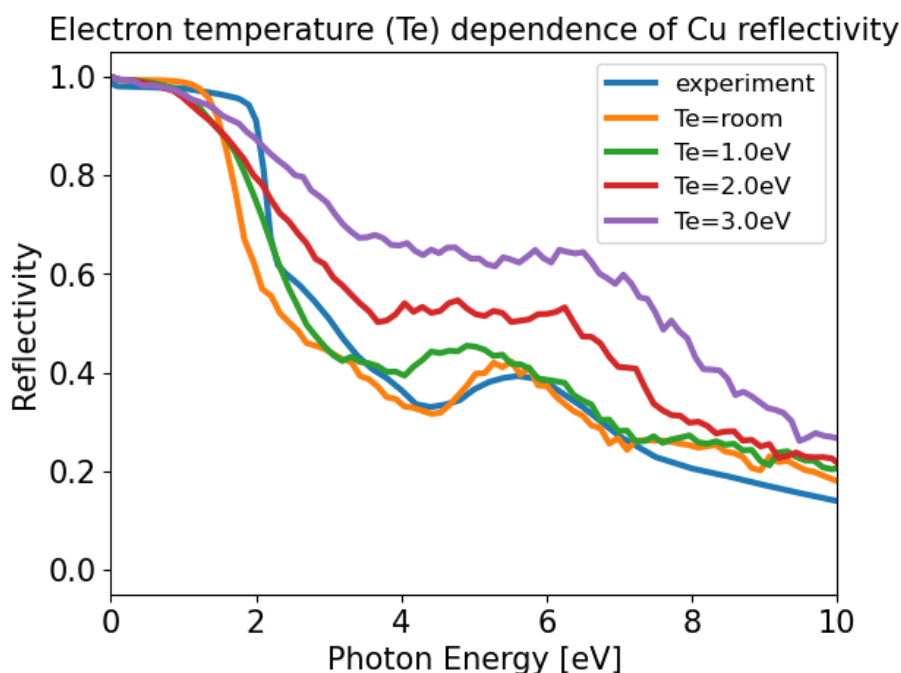


図1：銅の電子温度ごとの反射率スペクトル(実験値は文献[4]から引用)

参考文献

- [1] R. Shikne, H. Yoneda and S. Chaurasia, Phys. Scr. **98**, 045813 (2023)
- [2] N. Jourdain, et al., Phys. Rev. B **101**, 125127 (2020).
- [3] T. Endo, S. Tani, H. Sakurai, and Y. Kobayashi, Opt. Express **31**, 36027 (2023)
- [4] H.-J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, JOSA **65**, 742 (1975)

シリコンの励起過程における欠陥の影響

Effect of defects states in laser excitation of silicon

QST 関西研 乙部 智仁

KPSI QST Tomohito Otohe

E-mail: otohe.tomhito@qst.go.jp

ギャップのある物質の効率的レーザー加工手法としてフェムト秒パルスレーザーが利用されている。その特性の理解には様々なシミュレーションが用いられて研究が進んでいる。しかしシミュレーションは完全な結晶を対象にしたものがほとんどであり、欠陥の影響を非線形領域に渡り評価した例はない。本研究では第一原理シミュレーションコード「SALMON」[1]を用いてシリコン中の点欠陥による線形及び非線形光吸収過程の計算を行い、欠陥が作る色中心などの影響を調べた。

図1はシリコン 512 個を含むスーパーセルに酸素原子を添加した時のレーザー励起特性を示したものである。レーザーの波長は 1.2eV、パルス幅は FWHM 20fs 程度とした。レーザー強度は入射強度をシリコンの誘電率から換算したものである。黒の実線は完全なシリコン結晶の励起特性

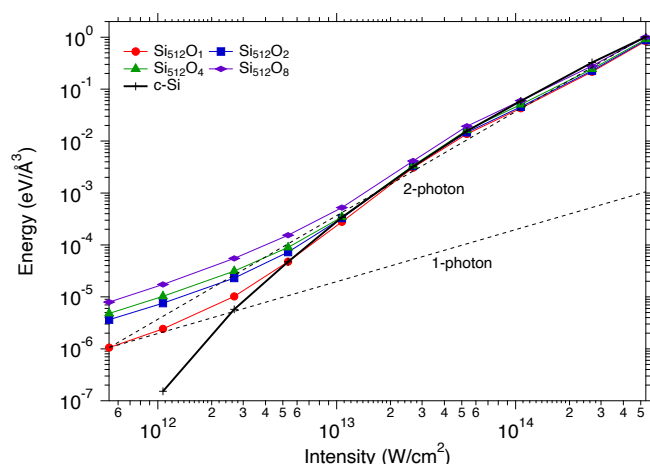


図1 格子間酸素がある時のシリコンの励起特性

である。比較的レーザー強度の低い領域では1及び2光子が起きており結晶 Si に比べて大幅に励起効率が上がっている。一方、高強度領域では欠陥の有無に関わらず励起効率は同じである。このことから低強度では欠陥由来の低エネルギー励起が支配的である一方、高強度ではより高いエネルギー領域への励起が起き、結晶 Si との差異がなくなること

を示している。結晶シリコンのギャップとレーザー波長から計算される Keldysh parameter[2] が1となる強度は $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ と図の範囲より高強度であるため、トンネル励起というよりバンドギャップを超える多光子過程から既に色中心の影響は無視できることが分かる。

講演ではシリコン欠陥の結果及び長いパルスでの過飽和吸収の出現などを紹介し、欠陥による励起効率向上とその限界について報告する。

本研究成果は、理化学研究所のスーパーコンピュータ「富岳」を利用して得られたものです。

[1] M. Noda, et al., Comp. Phys. Comm., **235**, 356-365, (2019)

[2] L. V. Keldysh, Sov. Phys. JETP **20**, 1307 (1965)

誘電体ガラス基板の深紫外ナノ秒パルスレーザー加工における 時間分解複素振幅イメージング

Time-Resolved Complex Optical Field Imaging of Deep-UV Nanosecond Pulsed Laser Processing of Dielectrics

東大院理

○川野 将太郎、戸田 圭一郎、櫻井 治之、小西 邦昭、井手口 拓郎

Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo

°Shotaro Kawano, Keiichiro Toda, Haruyuki Sakurai, Kuniaki Konishi, Takuro Ideguchi

E-mail: s-kawano518@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

非接触で自由形状造形を可能とする高強度ナノ秒パルスレーザー加工は、高いスループットで微細構造を作製できるため、産業での応用が拡大している。一方で、高強度光パルスによる物質アブレーションの過程は、多くの物理現象が広大な時空間スケールで重層的に生じる複雑系であり[1]、その全容は解明されていない。これまで、透明な誘電体材料の加工において、ポンププローブ法を用いた透過率時間変化の観測を通して、加工後ナノ秒以降の時間領域で生じる形状変化を伴う構造的破壊過程の観察がなされてきた [2-4]。一方で、形状変化を伴わない熱拡散や構造変化のダイナミクスの定量観測はこれまでにほとんど報告されていない。その原因として考えられるのは、誘電体のナノ秒パルスレーザー加工は、局所的な欠陥準位を起点とするクラックを生じさせる非再現的なものであるため、ポンププローブ法の適用が難しいためであると考えられる。

本研究では、比較的再現性の高いとされる単一光子吸収による加工を実現できる誘電体材料と加工パルス光の組み合わせを選択し、ポンププローブ法に基づく時間分解デジタルホログラフィ (Time-Resolved Digital Holography, TRDH)を用いた時間分解複素振幅イメージングを行った。波長 300 nm 付近に吸収端を持つ BK7 ガラス基板表面に、LD 励起固体レーザーから出力される波長 266 nm、パルス幅 6.5 ns の深紫外ナノ秒ポンプ光パルスを直径 20 μm の領域に集光することで加工を行った。プローブパルス光 (波長 532 nm、パルス幅 1 ns) を、過去に報告したナノ秒時間分解 TRDH 計測システム[5]と同様の手法でポンプパルス光に電氣的に同期し、時間遅延発生器により両者の出力タイミングを制御した。このシステムを用いて、ナノ秒からサブミリ秒の時間領域での各時間遅延における振幅透過率画像と位相遅れ画像(Optical-Phase-Delay, OPD)を 1 ns の時間分解能で計測し、加工に伴う機械的破壊や熱緩和過程を観察することに成功した。

アブレーション閾値近傍のフルエンスで加工した場合の時間分解 OPD 画像及び透過率画像を Fig.1 に示す。OPD 画像には、加工パルス光照射中に生成する励起電子による負の信号や照射終了時の急冷による符号変化、その後の熱拡散過程を反映した変化が見られる。また透過率画像には回折パターンの時間変化が見られており、これはクラック形成過程を反映したものであると考えられる。本研究の結果は、ナノ秒パルスレーザー加工中の熱・構造変化のダイナミクスの解明に貢献するものである。

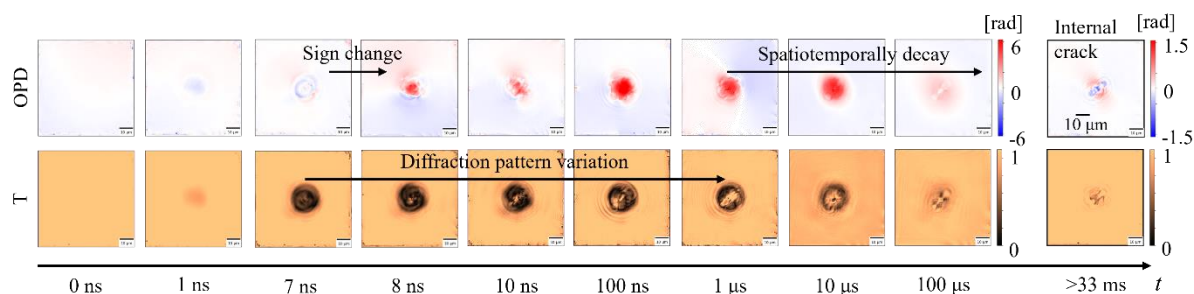


Fig. 1 Time-resolved OPD and amplitude transmittance (T) images of a crack structure in a BK7 glass substrate processed with 24-J/cm², 6.5-ns single deep-UV pulses. The right most panels show images of the internal crack after the processing.

[1] R. Viskup, High Energy and Short Pulse Lasers (2016).

[2] R. N. Raman *et al.*, Opt. Eng. **50**, 013602 (2011).

[3] S. G. Demos *et al.*, Laser Photon. Rev. **7**, 444 (2013).

[4] J. Meng *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B **38**, 3622 (2021).

[5] 川野将太郎他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、20p-B205-1、2023 年 9 月。

Nd:YAG レーザーのナノ秒パルス, ロングパルスを用いた 穴開け加工に対するプラズマ遮蔽の影響の観察

Observation of influences of plasma shielding for laser drilling using nanosecond pulses and long pulses of a Nd:YAG laser

島根大総理工¹, 九大院工² ○辻 剛志¹, 山田 一葵¹, 中村 大輔²

Shimane Univ.¹, NEXTA², Kyushu Univ.³ ○Takeshi Tsuji^{1,2}, Itsuki Yamada¹, Daisuke Nakamura³

E-mail: tktsuji@riko.shimane-u.ac.jp

〈序〉 レーザー加工において、加工のエネルギー効率を向上することは最重要課題の一つである。以前の研究で我々は、汎用的な Nd:YAG レーザーのロングパルスを用いると、ナノ秒パルスよりも低エネルギーで高い速度で合金箔の穴開け加工が可能であることを見出した[1]。また、このような高効率化の要因として、ロングパルスではナノ秒パルスに比べてプラズマの発生量が少なく、プラズマ遮蔽の影響が小さいこと、を推定した。今回は、このようなプラズマ遮蔽の実測を試みた結果を報告する。

〈実験〉 XY 自動ステージ上に載せた Ni 板 (厚さ 1 mm) に対して、Nd:YAG レーザー (波長 1064nm, 強度 5~10 mJ) を集光して照射した。プラズマ遮蔽の観測は、ダイオードレーザー (波長 1064 nm, ビーム径約 1 mm, 強度 5~10 mW) をプローブ光としてアブレーションスポット上高さ約 0.5 mm の部分に横方向から通過させ、透過光強度をフォトダイオードおよびオシロスコープ (帯域 300 MHz) でモニターして行った。

〈結果と考察〉 図 1 に強度 10 mJ/pulse のナノ秒パルス (パルス幅 8 ns, 上段) とロングパルス (下段) を Ni 板に照射した際に観察されたプローブ光強度の時間変化を示す。検出器の時間分解能の制限内ではあるが、ナノ秒パルスに重なってプローブ光のディップが観察されている。プラズマの発光の時間変化を観測すると、レーザー照射後約 10 ns をピークとして、約 60 ns の寿命を持つものであったことから、このディップはプラズマ遮蔽によるものであると推定される。一方、ロングパルスの場合もディップが観察されているが、ナノ秒パルス照射の場合にも数 100 μ s のスケールで起こるディップが観察されることを考慮すると、この遮蔽は、衝撃波や蒸発物によるものが高まっている可能性が高い。定量的な遮蔽率の比較については、現在解析を進めているところである。

[1] T. Tsuji, S. Yamamoto, S. Ikemoto, H. Hara, M. Ohta, D. Nakamura, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 120 (2022) 4139.

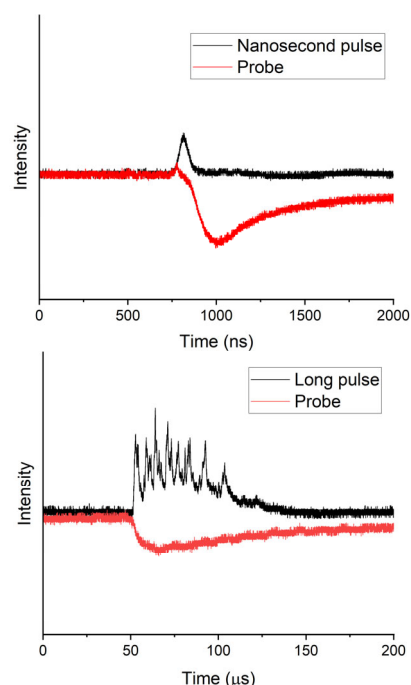


図1: レーザー強度 10 mJ/pulse のナノ秒パルス (上段), ロングパルス (下段) を Ni 板に照射した場合のプローブ光強度の時間変化とレーザー光の時間プロファイル

二波長ダブルパルス照射による均一な周期を有するナノ周期構造の形成

Uniform LIPSS formation with two-color double pulse laser irradiation

○竹中啓輔¹, 橋田昌樹², 坂上仁志^{2,3}, 岩森暁², 佐藤雄二¹, 塚本雅裕¹

JWRI, Osaka Univ.¹, Research Institute of Science and Technology, Tokai Univ.², NIFS³

E-mail: keisuke.takenaka.jwri@osaka-u.ac.jp

1. はじめに

アブレーション閾値フルーエンス付近のフェムト秒レーザーパルスを金属表面に複数パルス照射すると、偏光方向に依存した波長以下の周期を有するナノ周期構造(Laser-induced periodic surface structures, LIPSS)が形成されることが知られている。LIPSS 表面では生体適合性の向上、摩擦低減、光学的な制御が可能であることが知られており、それら作用を効率よく発現させるためには構造が均一であることが重要である。レーザーの照射条件と LIPSS の周期・方向の関係についての研究は行われてきたが、構造の均一性に関する報告は少ない。そこで我々は先行研究において基本波と第二高調波を組み合わせた二波長ダブルパルス照射を行うと均一な周期を有する LIPSS が形成できることを明らかにした。均一な LIPSS を形成するためには偏光とパルス間隔が重要であることがわかったが、均一化のメカニズムについてはわかっていない。そこで本研究では 3 次元粒子解析コード(FISCOF3)を用いたシミュレーションを用いた解析を行うことで均一化のメカニズムを解明することを目的とする。

2. シミュレーション方法

シミュレーション模式図を Fig. 1 に示す。ターゲットとして水素プラズマを置き、その前にアブレーションプラズマを模したプラズマを置いた。初期プラズマ密度は水素プラズマを 10 Ncr, アブレーションプラズマを模したプラズマを 0.1 Ncr とした。Ncr は基本波(800 nm)レーザーの臨界密度である。初期のプラズマの電子温度は 1 keV, イオン温度は 0.1 keV の Maxwell-Boltzmann 分布とした。基本波と第二高調波は偏光を直交させ、それぞれのレーザー強度は共に $1.56 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ とし、遅延時間は 0 ps とし同時に入射した。

3. 結果

Fig. 2 に二波長ダブルパルス照射によって形成された $t = 500 \text{ fs}$ での電子密度のボリュームレンダリング画像を示す。矢印は偏光方向を示す。電子密度分布が周期的になっており、実験結果と同様に基本波の偏光に対して垂直な電子密度構造となっていることがわかる。均一化のメカニズムに関する検討結果の詳細は講演にて述べる。

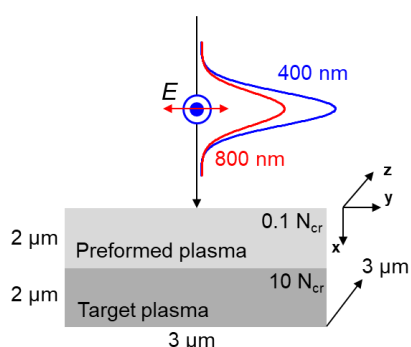


Fig. 1 Schematic diagram of 3D Particle-In-Cell simulation.

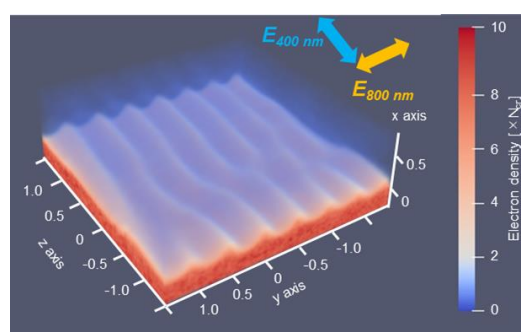


Fig. 2 Volume-rendered images of the electron density at $t = 500 \text{ fs}$ for two-color double-pulse irradiation.

謝辞

本研究の一部は、H30-R9 年度文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP) 基礎基盤研究「先端ビームによる微細構造物形成過程解明のためのオペランド計測」JPMXS0118070187 の支援を受けて行われた。

引張変形した銅単結晶におけるフェムト秒レーザ誘起周期表面構造

Femtosecond laser-induced periodic surface structures on copper single crystals deformed in tension

徳島大理工 ○岡田 達也, (M2)岸田 崇秀, 植木 智之, 富田 卓朗

Tokushima Univ., ○Tatsuya Okada, Takahide Kishida, Tomoyuki Ueki, Takuro Tomita

E-mail: tatsuya-okada@tokushima-u.ac.jp

固体表面にフェムト秒レーザを照射することによりレーザ波長よりも短い周期をもつレーザ誘起周期表面構造 (LIPSS) が形成する現象は、半導体や金属、セラミックスなど様々な材料について報告されている。金属材料の場合、塑性変形により内部の転位密度を増加させることができるので、半導体やセラミックスと比べ、転位密度と光励起の関係を議論することが容易である。本研究においては引張変形により加工硬化させた純銅単結晶試験片に対してフェムト秒レーザをライン照射した。レーザ照射ラインに沿って形成した LIPSS の特徴について報告する。

3種類の単結晶試験片を準備した。試験片表面は{110}面である。試験片1は未変形試験片、試験片2および3は長手方向が<110>方向および<111>方向であり、それぞれ34%および21%の引張ひずみを与えた。フェムト秒レーザは波長 800nm, パルス幅 130fs, 繰り返し周波数 1kHz である。試料ステージを速度 50μm/s で移動させることによりライン照射を行った。照射ラインの方向は全ての試験片で<110>方向に統一した。レーザの電場方向は照射ラインに垂直とした。

試験片2においては、Fig. 1 (a) に示すように、明瞭なすべり線が観察された。これに対して試験片3の表面は Fig. 1 (b) に示すように全面が一様なすべり凹凸で覆われた。

平坦な表面をもつ試験片1, 異なる表面形状を示す試験片2および3のいずれにおいても、照射ラインに垂直に、レーザ波長の60%に相当する周期480nmのLIPSSが連続的に形成した。試験片2において見られたLIPSSのSEM写真をFig. 2に示す。パルスエネルギーを変化させて観察した結果、LIPSS形成の閾値フルエンスは0.41~0.49J/cm²の間にあることが分かった。一方、LIPSSの形成率 (LIPSSの形成長さ/照射ライン長) は試験片により異なり、試験片の硬さが大きい、すなわち転位密度が高いほど形成率は高い傾向を示した。

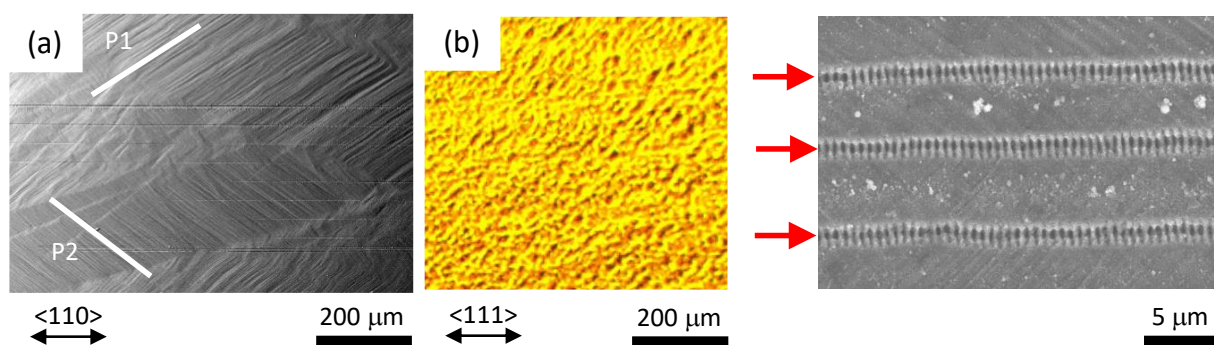


Fig. 1 (a) SEM image of slip lines on Sample 2 (deformed along <110> direction by 34 %). P1 and P2 indicate the traces of activated slip planes. (b) Optical image of slip pattern on Sample 3 (deformed along <111> direction by 21 %).

Fig. 2 SEM image of LIPSS formed along laser-irradiated lines (red arrows in the figure) on Sample 2.

液中レーザーアブレーションを用いた Eu 賦活ストロンチウム アルミネート系蛍光体微粒子の作製

Preparation of Eu doped Strontium Aluminate Phosphor Microparticles by Laser Ablation in Liquid

法政大院理工, [○](M1) 高嶋 優斗, 中村 俊博

Hosei Univ., [○]Yuto Takashima, Toshihiro Nakamura

E-mail: nakamura@hosei.ac.jp

1. はじめに:

液中レーザーアブレーションは簡易かつ簡便に微粒子を生成可能な手法であり、金属や半導体など様々な材料系で研究が行われている^[1]。酸化物やフッ化物を母体とした無機蛍光体においても、液中レーザーアブレーションによる微粒子が作製され、微粒子化にともなう後方散乱低減^[2]による発光デバイスへの寄与が注目されている。本研究では、代表的な蓄光材料と知られており^[3]、母体組成比や価数を制御することで比較的容易に発光波長の異なる蛍光体を作製することができる^[4]、Eu 賦活ストロンチウムアルミネート蛍光体の微粒子作製を検討する。特に、Eu 賦活濃度によるアブレーション効果への影響を調べることを目的とし、生成された蛍光体微粒子の特性評価を行った。

2. 試料作製

アブレーションターゲットである Eu^{3+} ストロンチウム蛍光体材料は、 SrCO_3 、 Al_2O_3 、 Eu_2O_3 と溶融剤である H_3BO_3 粉末を混合し、3 時間大気雰囲気下で熱処理を行い作製した。Eu 賦活濃度を 1~25% の範囲で変化させた。試料を石英セルに分散したエタノール中で攪拌させながら YAG:Nd パルスレーザー (波長 355 nm, 周波数 15 Hz, パルス幅 5 nm, 照射パワー 40 mW) を焦点距離 12 cm のレンズで集光したレーザー光を 3 時間照射し、微粒子が分散した上澄み液を回収し試料とした。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 は微粒子分散液に紫外光を照射した様子を示す。図よりターゲットに賦活した Eu 濃度の増加に伴い赤色発光が明るくなっていることがわかる。Fig. 2 挿入図に試料の発光スペクトルを示す。 Eu^{3+} の 4f 電子の内殻遷移に伴うシャープ

な発光線が確認され、ターゲット材料と同様のスペクトル形状であることも確認できたことから回収された微粒子はターゲットと同じ組成をもつ Eu^{3+} 賦活ストロンチウムアルミネート蛍光体であることがわかる。Fig. 2 は Eu 濃度に対して発光ピーク強度をプロットしたものである。比較のためターゲット材料のピーク強度もあわせてプロットした。図より微粒子の発光強度の増加量は、ターゲット材料に比べて大きいことが確認できる。このことは Eu 賦活濃度が高い試料ほど微粒子の生成収量が高いことを示唆している。



Fig. 1: Picture of the microparticle samples dispersed in ethanol under UV illumination.

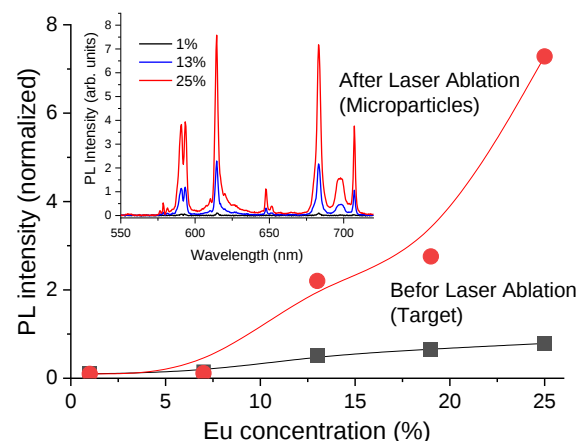


Fig. 1: Photoluminescence (PL) peak intensity of microparticles and target phosphors as a function of doped Eu concentrations. Inset shows the corresponding PL spectra.

参考文献

- [1] D. Zhang et al.: *Chem. Rev.* 2017, **117**, 3990, [2] H. Wang et al.: *Appl. Phys. Express* 2015, **8**, 115001, [3] J. Xu and S. Tanabe: *J. Lumin.* 2019, **205**, 581, [4] D. Dutczak et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17**, 15236

パルスレーザーアブレーション過程で生成された 球状 Si ナノ粒子のミー散乱

Mie Scattering Properties of Spherical Si Nanoparticles Produced
by Pulsed Laser Ablation Process

甲南大¹, 阿南高専²

◦(M2) 谷口 光¹, 青木 珠緒¹, 吉田 岳人² 内藤 宗幸¹, 梅津 郁朗¹

Konan Univ.¹, NIT. Anan College²

◦Hikaru Taniguchi¹, Tamao Aoki¹ Takehito Yoshida² and Muneyuki Naitou¹ and Ikurou Umezui¹

E-mail: m2321006@s.konan-u.ac.jp

Si 球状ナノ粒子はミー散乱によって可視光領域で色づき、その色は粒径によって変化することが知られている。我々は、雰囲気ガス中での PLA(Pulsed Laser ablation) 法においてパイプとガスの流れを利用すれば、球状ナノ粒子を堆積させることができることを報告してきた。本研究では、この方法で Si の球状ナノ粒子を作製し、光学顕微鏡の暗視野像でミー散乱を観察した。作製された試料の光学顕微鏡像の一例を Fig.1 に示す。Fig.1 には同一の粒子を走査型電子顕微鏡(SE-SEM)を用いて観察した粒径も記述してある。ミー散乱理論によれば粒径 120、150、210nm では散乱ピークは約 480、500、700nm である。このように観察された色はミー散乱理論の粒径依存性とよく一致している。255nm の粒径に関しては高次の散乱ピークを持つ為、単色にはならないものと考えられる。Fig.1 では粒径依存性を調べる為、粒径分布が大きい試料を選んで測定した。そこで粒径分布が小さくなる条件でレーザーパワーを変化させて堆積し、散乱による発色を観察した結果を Fig.2、3 に示す。レーザーパワー30mW では平均粒径が 180nm であり、Fig.2 の様に堆積中心付近は赤色に色づいた。またレーザーパワー20mW では平均粒径が 100nm であり、Fig.3 の様に青色に色づいた。ミー散乱理論では粒径 180nm、100nm ではそれぞれ散乱ピークは 700nm、480nm であり、観察結果とよく一致している。堆積中心付近の 100nm 程度の領域下の粒径分布を SEM で調べるには複数回の測定が必要であるが、ミー散乱の測定を用いれば正確な粒径を求めることは出来ないものの、一度に広範囲でのおおよその粒径の判断が可能である。これらの結果はミー散乱の観察は SEM よりも簡便に広い領域の粒径分布を一度に観察するのに有用であることを示す。

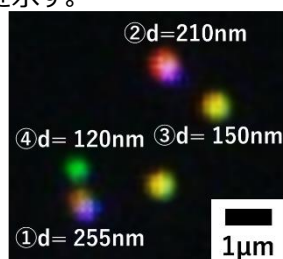


Fig. 1
Dark field image of
optical microscope

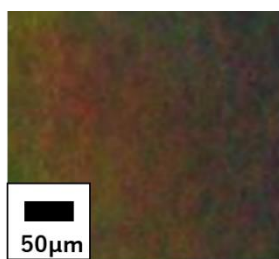


Fig. 2
Dark field image with average
particle size of about 180nm

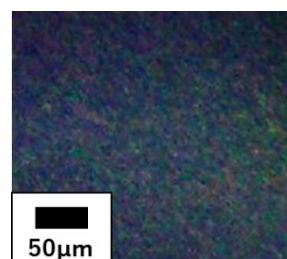


Fig. 3
Dark field image with average
particle size of about 100nm

レーザーアブレーション法で作製された ZnO 球状粒子の 作製条件と光学特性

PL properties of ZnO spherical particles prepared by laser ablation with different conditions

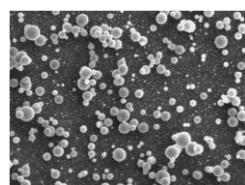
甲南大院自然¹, 甲南大理工², 九大シス情³ ○(M2)坂手 裕紀¹, (M2)谷口 光¹, 梅津 郁朗²,
市田 正夫², 中村 大輔³, 青木 珠緒²

Grad. Sch. Nat. Sci., Konan Univ.¹, Dept. Phys., Konan Univ.²,
Grad. Sch. ISEE, Kyusyu Univ.³, °Yuki Sakate¹, Hikaru Taniguchi¹, Daisuke Nakamura³,
Ikuro Umezu², Masao Ichida², Tamao Aoki²

E-mail: m2321007@s.konan-u.ac.jp

ZnO 球状粒子は近年、レーザー素子などの紫外の発光デバイス材料として注目され、精力的に研究が進められている。甲南大グループでは、ナノ秒 (NS) パルスレーザーによるガス中レーザーアブレーションで Si や Ag の粒径制御された球状ナノ粒子を作製する方法を確立している。前回は、この手法で ZnO 球状ナノ粒子を作製し (以下 NS 試料), その光学特性から結晶性の評価を行った結果について報告した。束縛励起子 (BE) 発光の特性より、球状ナノ粒子はバルクと同等の結晶構造をもち均一性が高いと考えられた。また、平均粒径が 300nm 程度と大きい試料では欠陥発光の強度が大きく、多結晶化して粒界で欠陥が多いことが示唆された。一方、九大グループではロングパルス (LP) レーザーを用いて高フルエンスで大気中において球状マイクロ粒子 (以下 LP 試料) を作製し、レーザー発振が観測されるなど、大粒径であっても良好な光学特性があることを示している[1]。そこで今回は異なる作製条件の NS 試料に加えて LP 試料の光学特性を比較することにより、より良質な試料の作製条件について検討を行った。

NS 試料はフルエンスを約 10J/cm² とし、He ガスの流速、パイプ位置を変化させて作製した。図 1 に NS 試料の SEM 画像の一例を示す。作製された試料に対して 10K および室温において発光測定を行った。励起子発光に対する欠陥発光の強度比は試料の欠陥の多寡の指標となる。室温における自由励起子発光強度 I_{FE} に対する点欠陥発光 (D 発光) 強度 I_D の比 I_D/I_{FE} と 10K における束縛励起子発光強度 I_{BE} に対する線欠陥発光 (Y 発光) 強度 I_Y の比 I_Y/I_{BE} は試料により大きく変化した。図 2 に I_D/I_{FE} と I_Y/I_{BE} の相関を示す。両者には正の相関が見られ、線欠陥の周りに点欠陥ができやすい可能性があることが示唆された。また、図中の LP 試料は D 発光が極めて弱いことがわかる。この試料は高フルエンスで作製されていることに着目し、フルエンスを上げて NS 試料を作製した。得られた NS 試料の室温 PL を I_{FE} で規格化して図 3 に示す。フルエンスが大きい試料では D 発光の相対強度が小さいことから点欠陥が少ないことがわかる。当日は 10K での BE 発光の結果も含めて、詳細を報告する。



Gas velocity : 4.3 m/s
Laser fluence : 10 J/cm²

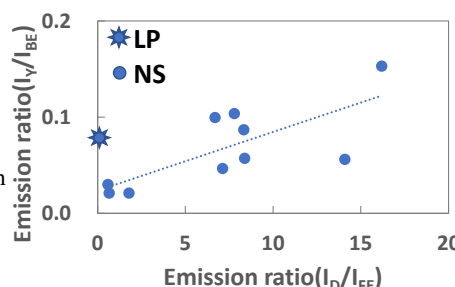


Fig.2 Correlation between luminescence intensity ratios, I_Y/I_{BE} and I_D/I_{FE} .

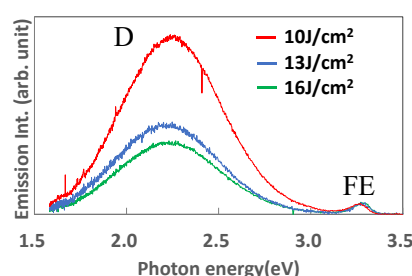


Fig.3 PL spectra at RT for samples prepared with different laser fluence.

参考文献) [1] D. Nakamura et al., *Journal of Laser Micro Nanoengineering* 8(3), pp. 296-299 (2013)

プラズモニック球状ナノ粒子を堆積させた Si の光電流増強

Photocurrent enhancement of Si deposited with plasmonic spherical nanoparticles

甲南大., [○](M1)國生 泰成, (M1)丁 咨翔, (M2)谷口 光, 青木 珠緒, 梅津 郁朗

Konan Univ., [○]Taisei Kokusho, Zixiang Ding, Hikaru Taniguchi, Tamao Aoki and Ikurou

Umezu

E-mail: m2421007@s.konan-u.ac.jp

太陽光発電素子の効率を向上させる方法の一つとして金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を利用する方法が考えられる。これまでも Si 基板に Au や Ag の島状ナノ粒子を形成した試料による光電流の増強が報告されている[1]。しかし光電流の増強の原因は必ずしも明らかではない。本研究室では雰囲気ガス中でパルスレーザーアブレーション法と慣性インパクター法を用いて粒径制御された金属球状ナノ粒子を基板上に堆積させる方法を報告している。そこで本研究では、この方法を用い Ag 球状ナノ粒子の粒径や堆積量を変化させ、局在表面プラズモン共鳴が光電流の増強に与える影響を明らかにすることを目的とする。

n 型 Si($10\sim 20[\Omega \cdot \text{cm}]$)基板上にアルミニウム平行電極を形成し、その電極間に Ag 球状ナノ粒子を堆積させた。Ag 球状ナノ粒子は He ガス中で流量を 250sccm とし、波長 355nm のレーザー光を 22mW で Ag ターゲットに照射し、パイプを通して基板に堆積させた。試料の電極間に分光された光を照射し、光電流スペクトルを測定した。

堆積物を走査型電子顕微鏡で観察した結果を Fig.1 に示す。堆積した Ag ナノ粒子は球状で約 100nm 程度の粒径を持つことがわかる。Fig.2 に Ag ナノ粒子を堆積前と堆積後の試料の光電流スペクトルを示す。Ag 球状ナノ粒子によって光電流が増加していることがわかる。Fig.2 は光源強度補正がされていないため Ag ナノ粒子堆積前の光電流スペクトルに対する Ag ナノ粒子堆積後の光電流スペクトルの比を増倍率とし Fig.3 に示す。増倍率は波長約 700nm で最大となり約 3 倍となった。文献[1]では Ag 島状ナノ粒子の粒径を 108nm としたときに増倍率は波長 800nm で最大となり、その値は約 18 倍と報告されている。文献[1]の試料は薄膜を熱処理して作製されたものであり球状でなく島状であることを考慮に入れると、類似した結果と言える。また本研究においても異なった作製条件の試料では増倍率が約 7 倍となっており最適化によって増倍率と波長は変化するものと考えられる。そこで当日は粒径と堆積量を変化させ、光電流スペクトルへの影響を報告し光電流の増加の原因を議論する。

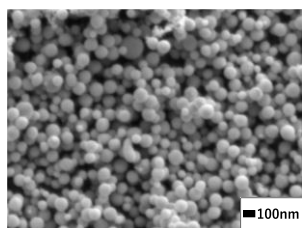


Fig. 1 SEM image of the deposited nano-particles.

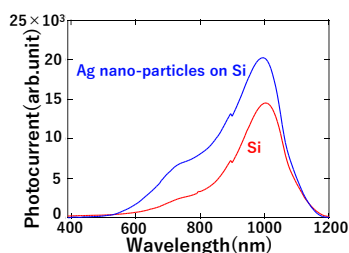


Fig. 2 Photocurrent spectra.

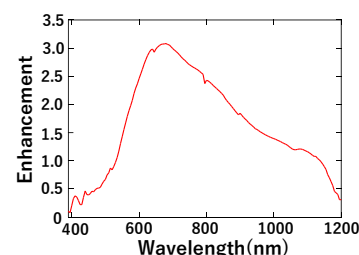


Fig. 3 Photocurrent enhancement spectrum.

[1] Howard R. Stuart, Dennis G. Hall, Appl. Phys. Lett. **73**, 3815–3817 (1998).

Photoinjection of Fluorescent Molecules into Tobacco BY-2 Cells

Adapted with a Microchip Laser

¹Div. Mat. Sci., NAIST ²Pinpoint Photonics, Inc., ³Div. Rsc. Innov. and Collabo., IMS, ⁴CDG
NAIST, ⁵MLC NAIST

[○]M. Ridho Priyo Jatmiko ¹, Naomi Tanga^{1,4}, Koichiro Kishima², Arvydas Kausas³, Yuji Sano³,
Takunori Taira³, Yoichiro Hosokawa^{1,4,5}

E-mail: muhammad_ridho.priyo.mo4@ms.naist.jp

Photoinjection is a method that utilizes laser irradiation to create pores in cell membranes. This method introduces external molecules, such as proteins, nanoparticles, or plasmid DNA into cells. Previously, we successfully demonstrated that plasmid DNA is injected into softened cell wall Tobacco BY-2 cells using a femtosecond laser. Now we consider some advantages of a pulsed microchip laser, which is compact, maintenance-free, and low-cost compared with the femtosecond laser. The problem of the microchip laser is that the picosecond laser pulse requires higher power energy for ablation, which induces bigger scale of ablation area and larger size of cavitation bubble. Namely, it is difficult to optimize the laser irradiation condition. As demonstrated by Hausladen et al.¹, using animal cells as a sample, molecules can be introduced into cells by randomly ablating, not targeting each cell individually. Their results suggest that cells in the laser focus area were destroyed or blasted, but some of the surrounding cells were successfully injected. In this work, we applied this method to a plant cell, Tobacco BY-2 cells.

A fluorescent molecule, FITC-dextran (2 MDa) was used as the external molecules to check the injection capability. Initially, the photoinjection was performed in the same way as that by a femtosecond laser². In addition, we used poly-D-lysine to fix the cells on a glass substrate to reduce the impact of ablation on cells. This procedure assists fine observation of the photoinjection for optimizing the laser irradiation condition as shown in Fig. 1. Unfortunately, we did not find the certain successful cells, although there were many cells broken by the laser irradiation. The possibility of microchip laser-induced photoinjection for plant cells is confirmed by conducting this experiment with adjusting the laser irradiation and cell preparation conditions.

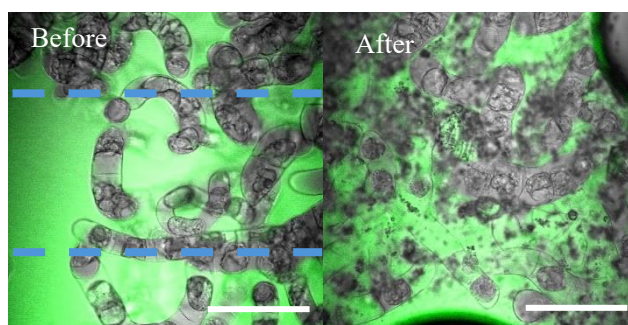


Figure 1. Photoinjection of FITC-dextran 2 MDa into Tobacco BY-2 cells using microchip laser. The dashed blue lines indicate the laser irradiation point. The FITC-dextran visualizes with green fluorescence. Scale bars are 200 μm .

¹ F. Hausladen, P. Kruse, F. Hessenberger, T. Stegmayer, Y.-T. Kao, W. Seelert, RF. Preyer, M. Springer, K. Stock, R. Wittig, *J. Biophotonics*, **2023**, e202200327

² T. I. Rukmana, G. Moran, R. M. Renault, M. Ohtani, T. Demura, R. Yasukuni, Y. Hosokawa, *Sci. Rep.* **9**, 17530 (2019).