

高強度レーザーによる物質科学

－ 光で創る、光で調べる －



研究室紹介

芦田 昌明*

Materials science with intense lasers
－ Optical fabrication and investigation －

Key Words : laser ablation, terahertz wave, ultrafast spectroscopy,
superconductivity, free electron laser

1. はじめに

我々の研究室では、光吸収や発光といった光と物質の相互作用を通じて、新物質の作製や新現象の解明を目指す物質科学を推進しています。特にモットーとしているのは、阪大オリジナルと呼ばれる新奇な研究を心掛けることで、他にない視点をもってこれまでになかった物質や現象の発見、新たな技術の開発を目指しています。数年前に、立ち上げた直後の研究室を紹介させて頂きましたので、本稿では高強度レーザーを用いた実験について、最近の展開を報告させて頂きます。

2. 超流動ヘリウム中のレーザーアブレーションによる新奇構造の作製

超高压や超高温下など極限環境では、通常は得ら

れない特別な物質、例えばダイヤモンドが作製できることは有名です。そうした方法の1つとして、高強度レーザーの照射によって局所的かつ瞬間的に高温状況を作り出し、物質を破壊あるいは溶解して新たな材料を作るレーザーアブレーションに興味を惹いています。我々は極低温環境である超流動ヘリウム中でこのレーザーアブレーションを行って、従来は困難であった異方的な結晶構造を有する物質の球形状化に成功しました。高温状態を極低温環境中で作り出すという意外な方法ですが、現状ではこの環境でしか作れない微細構造が存在します。可視域で透明、熱伝導率が高いため泡が出ないなど、超流動ヘリウムと光学実験の相性はよく、さらに、粘性が無視できるほど小さい超流動性や化学的に不活性であるなどの特徴も、他にない環境を形成する要因と

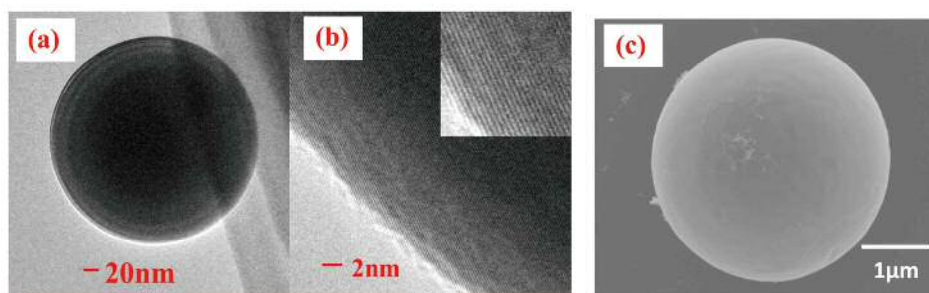


図1 超流動ヘリウム中のレーザーアブレーションで作製されたZnO微粒子の電子顕微鏡像
(a) サブミクロン球の透過電子顕微鏡像 (b) (a)の拡大図 (c) マイクロ球の走査電子顕微鏡像



* Masaaki ASHIDA

1964年5月生
京都大学大学院理学研究科物理学第一専攻
攻博士後期課程中退 (1991年)
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
物質創成専攻 未来物質領域 教授
大阪大学 未来戦略機構第三部門 部門長
京都大学博士(理学)
光物性物理学、レーザー分光学
TEL : 06-6850-6506
FAX : 06-6850-6509
E-mail : ashida@mp.es.osaka-u.ac.jp

思われます。

図1に、そうやって作製したZnO微小球の電子顕微鏡像を示します。(a)の透過電子顕微鏡像から、真球形状をとっていることがわかります。その拡大像である(b)に見られる格子縞から、表面付近まで結晶性が高いこともわかります。実際、電子線回折パターンから、このサブミクロン球は全体として単結晶であるという、驚くべき事実が判明しました。¹⁾ (c)の走査電子顕微鏡像に示すように、より大き

なマイクロメートルサイズの球も作製可能で、可視光の共振器として働きますので、高効率なレーザー発振が観測できます。但し、マイクロ球内部を観測すると、大小や個数の差はあれ、空隙が観測されました。²⁾ この手法で作製できる真球の直径の最大値は $3,4 \mu\text{m}$ 程度と思われます。ここでは、六方晶構造をとる ZnO の例を示しましたが、他の化合物半導体、CdSe, ZnSe などの異方性結晶においても全く同様の真球作製やレーザー発振に成功しています。¹⁾ 全ての材料において、小さい方はナノメートルサイズのものまで作製できており、その場合はサイズの変化でエネルギー準位（吸収や発光の色）が制御できます。ナノからマイクロに至る真球状単結晶の用途は、表面が原子一層のスケールで平坦であることなども加味すると、ドラッグデリバリーなど、光学応用に留まらないものと期待されます。現在、こうした真球状結晶の成長機構の解明や広範な物質への適用などを精力的に進めているところです。

この手法をいくつかの金属に適用すると、超伝導微粒子が作製できます。超伝導の最も基本的な特性であるマイスナー効果すなわち完全反磁性によって磁石が浮遊する現象は有名です。それに倣って磁気四重極を用意することで、その磁場が零になる中心点に超伝導微粒子を捕捉できます。超伝導転移温度がヘリウム温度より低い In, Re といった金属を対象として、超伝導マイクロ球の作製と磁気捕捉に成功しました。³⁾ この手法では、作製後に環境の温度を上昇させることで、超伝導転移温度の高い物質を発見できる可能性があります。このように、超流動ヘリウム中のレーザーアブレーションによる新奇構造・

物質創成には多くの可能性があると考えます。

3. 空気プラズマによるテラヘルツ・赤外パルスの発生と検出

高強度レーザーを物質に照射し、生じたプラズマから X 線が発生させることができます。これは次世代フォトリソグラフィ用光源の候補とされていますが、前節のレーザーアブレーションの応用の 1 つと見られます。同様に、気体に高強度レーザーを集光することでプラズマを生成すると、テラヘルツ波が発生することが知られています。^{4, 5)} これは光と電波の中間の周波数（一般的に 0.1-10 THz、ここで THz は 1 兆ヘルツ）をもつ電磁波で、その単位からとった名称です。その応用が盛んに研究されていますが、赤外分光も物質の同定をはじめとして膨大な分野で使われており、我々はテラヘルツ領域も赤外領域も同時に測定できる新規技術の開発を目指しています。そのためには広い周波数域をカバーする光源や検出器といったデバイスが必要です。そうしたデバイスには半導体材料が使われますが、フォノンなど材料自体の吸収が存在するため、テラヘルツ・赤外域で切れ目なく使用できるものではありません。そこで、我々は気体プラズマに注目しました。最も身近な空気に超短パルスレーザーを集光し、テラヘルツから近赤外域 (1-200 THz) まで分光測定できる実験系を開発しました。⁵⁻⁷⁾

図 2 に実験結果を示します。我々の手法は時間領域分光法と呼ばれており、オシロスコープのように電場の時間応答を直接計測できます。^{4, 5)} (a) はその一例で、時間幅が 10 fs (fs は千兆分の一秒) 以

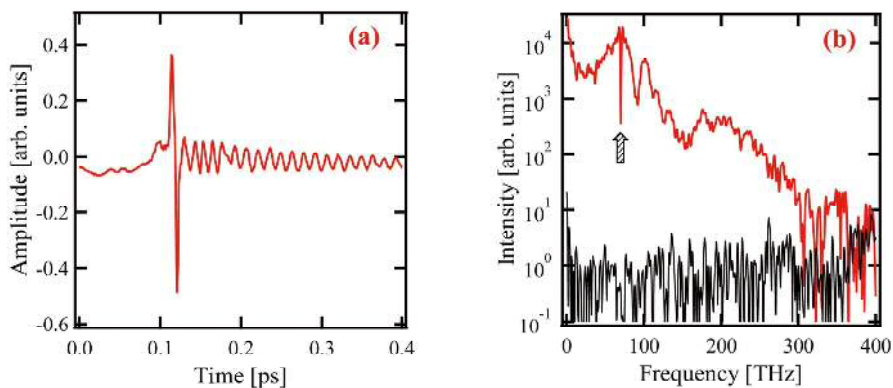


図2 空気プラズマによる超広帯域電磁波パルス電場の時間波形 (a) とそのフーリエ変換スペクトル (b) (b) の矢印は CO₂ による吸収の位置、黒線はノイズレベルを示す。

下の成分が観測できています。この狭いパルス成分の後ろに続く振動はCO₂によるもので、空気を窒素ガスに置換することで除去可能です。(a)のフーリエ変換を行った(b)が、通常の分光測定で得られるスペクトルに対応します。80 THz付近に矢印で示す細い線はCO₂の吸収位置に相当します。また、黒線はノイズの振る舞いで、300 THz (1 μm) 付近まで観測できている可能性もありますが、200 THz (1.5 μm) の光通信波長帯までは確実に検出できているものと考えられます。この手法では空気を電離する必要があり、高強度レーザーが欠かせません。我々はチタンサファイア結晶を用いた再生増幅器と呼ばれるレーザー装置を用いています。パルス圧縮という技術を使うことで、時間幅が10 fs以下でエネルギーが1 mJ程度のパルスを生成し、その二倍高調波とともに空気に集光することで、テラヘルツから近赤外までの2桁を超える周波数をもった電磁波パルスを発生できます。⁶⁾ さらに、この電磁波パルスと超短パルスレーザーを空気に集光すると、テラヘルツ波の発生過程とは逆に、レーザーの二倍高調波が発生しますので、その成分を検出することで電磁波パルスの時間形状を取得できます。^{4, 5)} この方法によって、図2に示すような200 THzを超える超広帯域電磁波パルスの検出に成功しました。⁷⁾ これは世界最高記録です。

この方法は、高い時間分解能をもって電気伝導の様子を調べる実験に応用できます。太陽電池材料として使われるSiが光を電子・正孔に変換した直後の様子を観測することに成功し、その際の光電変換効率は表面状態によらないものの、品質が悪い試料においては電極に到達する前に不純物などに電子が捕獲されることによる最終的な効率の劣化が生じていることがわかりました。⁸⁾

4. テラヘルツ自由電子レーザーによる質量分析

高強度なテラヘルツ波を物質に照射しても、やはりアブレーションが生じますが、その起こり方は赤外・可視域のレーザーとは異なります。例えば、有機物を対象としてテラヘルツ波によるレーザーアブレーションを行った場合、構成分子は壊さずに分解させるソフトな脱離イオン化過程による質量分析が行える可能性があります。これは、田中耕一博士のノーベル賞受賞で有名なマトリックス支援レーザー

脱離イオン化法と異なり、マトリックスフリーで行える手法となります。本学の産業科学研究所にはテラヘルツ自由電子レーザーが設置されており、他の施設にない高強度かつ適度なスペクトル幅をもったテラヘルツパルスを発生できます。これと飛行時間型質量分析装置を組み合わせる新たな質量分析法を開発することを、本研究室の永井正也准教授が中心となって進めています。共同研究者は産業科学研究所の磯山吾郎特任教授、理学研究科の豊田岐聡教授らです。科学技術振興機構の産学共創基礎基盤研究プログラムの支援を受けて実験を重ねています。⁹⁾

5. おわりに

ここで報告した内容は、永井正也准教授、蓑輪陽介助教をはじめとする研究室のメンバーや学内外の多くの研究者との共同研究によるものです。また、紙数の関係で紹介できませんでした。レーザーアブレーションで作製した半導体ナノ粒子を光圧で選別及び運動制御する「光マニピュレーション」に関する研究も行っています。この関連で、昨年度より発足した科学研究費補助金新学術領域研究「光圧によるナノ物質操作と秩序の創生」に計画班として参画しております。¹⁰⁾ 一方、筆者自身は本年4月から博士課程教育リーディングプログラム「インタラクティブ物質科学・カデット」のコーディネーターを担当させて頂いております。¹¹⁾ これは、優秀な大学院生に広い視野をもって各界のリーダーになって頂くことを目指したプログラムです。学界に限らず、広く産業界の皆様のご指導、ご協力をお願いする次第です。

参考文献

- 1) S. Okamoto, K. Inaba, T. Iida, H. Ishihara, S. Ichikawa, and M. Ashida, *Sci. Rep.* **4**, 5186 (2014).
- 2) Y. Minowa, Y. Oguni, and M. Ashida, *Opt. Exp.* **25**, 10449 (2017).
- 3) Y. Takahashi, et al., *Appl. Phys. Express* **10**, 022701 (2017).
- 4) 芦田昌明、「光科学の世界」4.3節(朝倉書店, 2014年).
- 5) 松原英一、永井正也、芦田昌明、*光アライアンス* **28**, 30 (2017).

- 6) E. Matsubara, M. Nagai and M. Ashida, Appl. Phys. Lett. **101**, 011105 (2012).
7) E. Matsubara, M. Nagai and M. Ashida, J. Opt. Soc. Am. B, **30**, 1627 (2013).
8) G. Yamashita, E. Matsubara, M. Nagai, Y. Kanemitsu and M. Ashida, Appl. Phys. Lett. **105**, 231118 (2014).
9) <http://www.jst.go.jp/pr/info/info1135/besshi1.html>
10) <http://optical-manipulation.jp/>
11) http://www.msc.osaka-u.ac.jp/program/#program_b

