

圧力可変容器を用いたレーザーアブレーション法による気相及び液相環境下でのZnO微粒子の生成

KATAMATA, Kosei / 片又, 洸成

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

64

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

8

(発行年 / Year)

2023-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00026423>

圧力可変容器を用いたレーザーアブレーション法 による気相及び液相環境下での ZnO 微粒子の生成

GENERATION OF ZnO MICRO PARTICLES IN GAS AND LIQUID PHASE ENVIROMENTS
BY LASER ABLATION USING A PRESSURE VARIABLE CELL

片又 洗成

Kosei KATAMATA

指導教員 松尾 由賀利

法政大学大学院理工学研究科システム理工学専攻創生科学系修士課程

We study the structure and properties of atoms, molecules, and microparticles in low temperature environments such as superfluid helium and liquid nitrogen. To further discuss laser spectroscopy of alkali atoms in a superfluid helium environment and the generation of micro particles by laser ablation, we have been developing a pressure variable cell that can vary pressure independent of temperature. In particular we have improved a pressure variable cell that can independently change the pressure in the gas and liquid phases. Also, we performed ZnO particle generation by laser ablation using this pressure variable cell when the pressure, ambient gas, and temperature were varied. As a result, the effects of the above changes on the shape and size of the ZnO particles are discussed.

Key Words : *pressure variable cell, gas and liquid phase, Laser ablation, ZnO micro particle*

1. 研究背景

我々の研究室では超流動ヘリウム (He II) 環境下に導入された不純物原子に対してレーザーを照射することで観測されるレーザー誘起蛍光 (Laser Induced Fluorescence) を観測することによって, He 原子と相互作用を受けた原子のエネルギー準位構造及び原子核構造に関する研究を行っている. 先行研究において He II に導入した不純物原子に対してラジオ波 (RF) /マイクロ波 (MW) 二重共鳴法という手法を用いることにより原子の超微細構造間隔及びゼーマン準位間隔を詳細に測定されてきた^[1]. その他にも, 我々の研究室ではレーザーアブレーション法と呼ばれる手法を用いて, 超流動ヘリウムや液体窒素などの様々な媒質中に導入された固体サンプルにパルスレーザーを照射することにより得られる微粒子を解析することにより, これまでにない微粒子の形状や性質などの発見を目指している^[2-4].

超流動ヘリウムや液体窒素などの低温媒質を用いる際にクライオスタットと呼ばれる魔法瓶構造を持つ装置を利用してこれらの媒質を保持している. 超流動ヘリウムを生成・保持するためには液体ヘリウムをポンプ用いて減圧することによって温度を下げ, 超流動ヘリウムを生成している. Fig. 1 にヘリウムの状態図を示す. 従って, 超流動ヘリウムを生成する環境は, 蒸気圧曲線上では圧力を下げ

れば温度も下がるといった対応関係にあり, 圧力だけを独立して変化させることは難しい. 加えて, 液体窒素環境に関しても温度が一定で圧力のみを変化させて行われた研究は我々の研究室では行われておらず, すべて大気圧での実験である. Fig. 2 に窒素の状態図を示す. このことから, 先行研究では, 様々な媒質環境で圧力を独立変化できる機構を有した装置 (以下「圧力可変容器」と称する) が開発されており, 圧力可変容器を用いた研究が進められている^[5,6]. 特に我々の研究室では金属酸化物 (ZnO, TiO₂, FeO) に対してレーザーアブレーション法を用いた微粒子生成の研究が行われており, 全てが大気圧程度 (1.013 × 10⁵ (Pa)) の液体窒素中での微粒子の生成が行われている^[2-4]. 特に ZnO は透明性を持つ直接遷移型の半導体であり 3.4eV の広いバンドギャップを有しており, かつ供給の安定性に欠けるインジウム (In) の代わる透明導電膜として利用されるなど様々な材料として用いられていることから豊富に研究が進められている^[2,7,8]. レーザーアブレーション法による微粒子生成は生成過程に関して未だ不明な点が多いが, レーザーのパラメータ, 周囲の雰囲気, 圧力, 温度などを調整することにより微粒子生成に関して粒子のサイズや形状の制御が可能とされており現在まで様々な研究が行われている^[9].

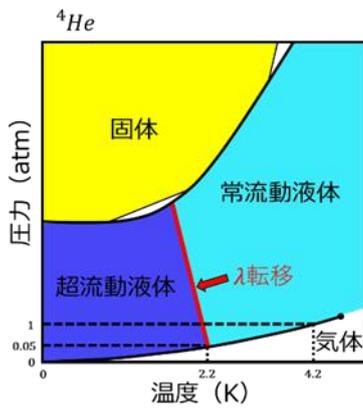


Fig. 1 ヘリウムの状態図

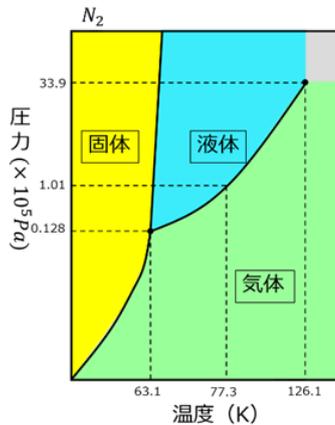


Fig. 2 窒素の状態図

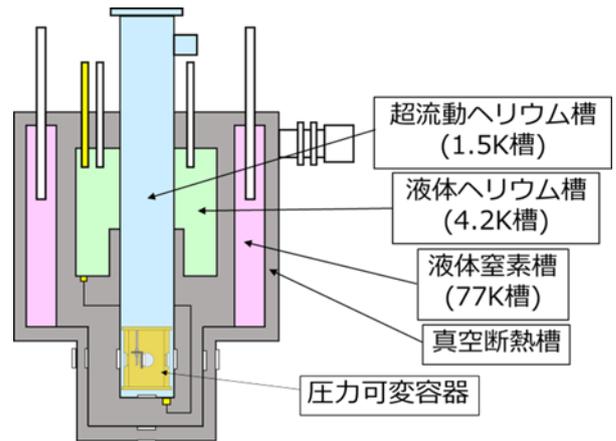


Fig. 3 クライオスタット模式図

従来開発された圧力可変容器^[3]には内部に温度計を導入できず、内部の状態が確認するのが難しいという問題点があった。そこで新たに温度計を導入できる圧力可変容器を改良した。Fig. 4 に圧力可変容器の容器の3D図を示す。加えてその他に改良した点を以下に示す。

改良点

- ・温度計導入により容器内部の温度モニタリングが可能
- ・下蓋を一体化させることによるリーク低減
- ・側面に4つある光学窓の拡大

2. 研究目的

本研究では、今までの先行研究で行われていない圧力可変容器内部に液体窒素や窒素ガスなどの媒質を導入し、温度一定で媒質自体の圧力のみを独立に変化させることが可能な環境の実現を目的としている。特に本研究では、改良した圧力可変容器の性能の評価及び ZnO 焼結体を用いた気相、液相での圧力、雰囲気、温度を変化させ、レーザーアブレーション法を行うことで生成される微粒子の変化を考察することを本研究の目的としている。

3. 圧力可変容器の開発・改良及び性能評価

(1) 圧力可変容器の開発・改良

本研究では、クライオスタットと呼ばれる魔法瓶構造を有する低温保持装置を使用している。クライオスタットは外側から真空断熱層、液体窒素槽、液体ヘリウム槽、超流動ヘリウム槽の4槽で構成されている。このクライオスタットの1.5K槽に導入された液体媒質の温度を一定で圧力のみを独立に変化させることが可能な環境の実現を目的としている。そこでクライオスタット1.5K槽内に圧力を独自に変化できる容器を導入する。Fig. 3 クライオスタットの模式図を示す。

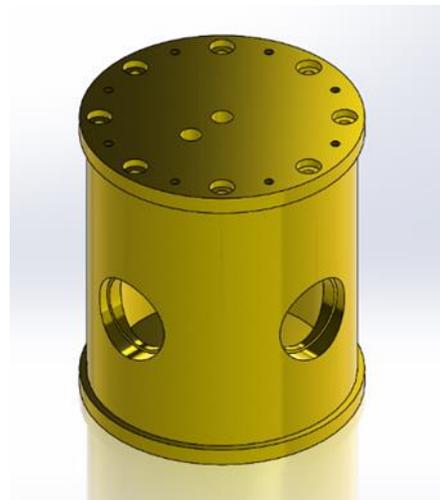


Fig. 4 圧力可変容器の3D図

開発した圧力可変容器はクライオスタットの1.5K槽に導入され、容器上部に取り付けられるガス供給管により圧力を独立に変化させることができる。Fig. 5 に圧力可変容器の概略図を示す。

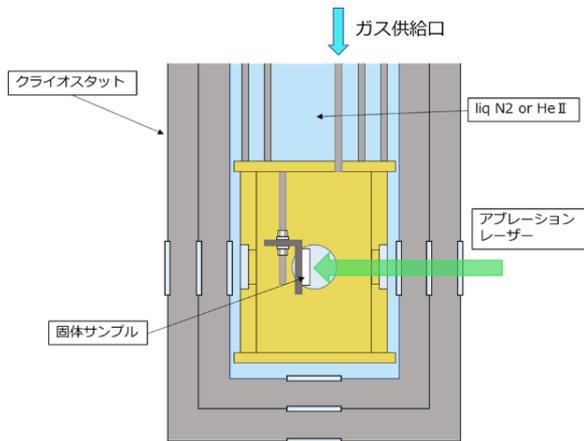


Fig.5 圧力可変容器の概要

(2) 圧力可変容器の加圧・減圧能力評価実験

(i) 実験方法

作成した圧力可変容器の圧力変化についての性能評価を行った。クライオスタット外部でポンプ(EDWARDS社: T-Station75)及びN₂ガスボンベと圧力可変容器を繋ぐ。また、圧力は圧力計(キャノンアネルバ社: M-342DG-13-N25)を用いて圧力可変容器内の圧力を測定した。ポンプを用いて圧力可変容器内部を真空にし、容器及び管にリークがないことを確認する。その後、ガスボンベからN₂ガスを導入し、圧力可変容器の加圧上限を確認する。セットアップをFig.6に示す。

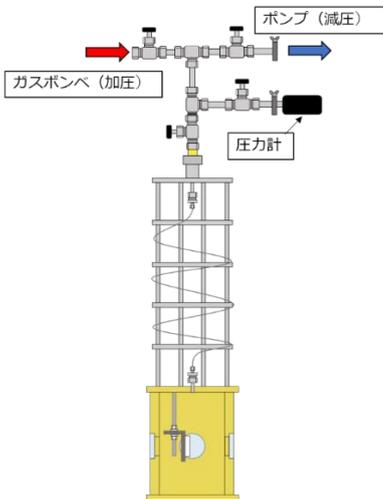


Fig.6 圧力性能評価実験セットアップ

(ii) 実験結果

クライオスタット外部で減圧し圧力可変容器内部を真空状態にした。ポンプ停止後に急激な圧力上昇(約30(s)に10(Pa)程度の上昇)をしなかったため圧力可変容器にリークがないことが確認できた。また、真空状態にした圧力可変容器にN₂ガスを導入し、圧力を変化させた。圧力可変容器の加圧上限及び減圧上限をTable 1に示す。

Table 1 圧力可変容器の加圧・減圧上限

加圧上限 (Pa)	減圧上限 (Pa)
1.2×10^5	3.5×10^2

この結果から、加圧は大気圧 (1.013×10^5 Pa) より少し加圧することができ、ガスの供給に関して問題なく使用可能である。減圧は超流動ヘリウムを生成する際と同じオーダーの圧力まで減圧できることを確認した。

(3) 圧力可変容器内部の温度測定実験

(i) 実験方法

圧力可変容器内部にはセルノックス抵抗温度計(CX-1030-AA-1.4L)を設置した。この温度計は1.4K~325Kまで測定可能なものであり、低温領域では高感度である。N₂ガスで満たした圧力可変容器を液体窒素で満たされたデュワー内に導入し、圧力可変容器内部の温度変化を確認した。実験セットアップをFig.7に示す。

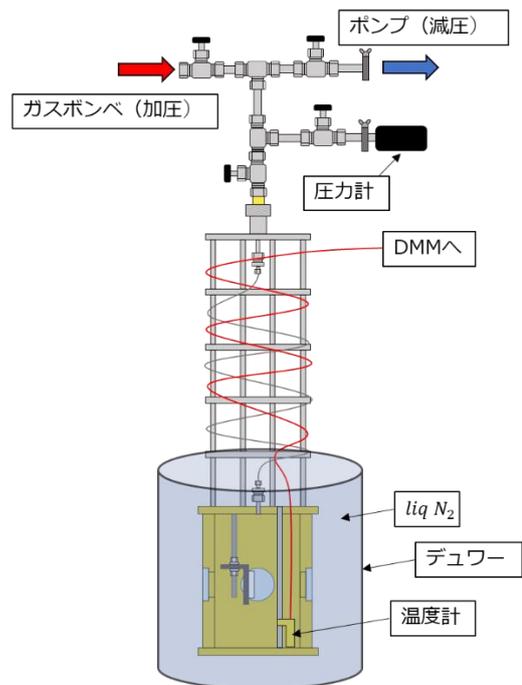


Fig. 7 温度性能評価実験セットアップ

(ii) 実験結果

Fig.8 に本実験の測定結果を示す。

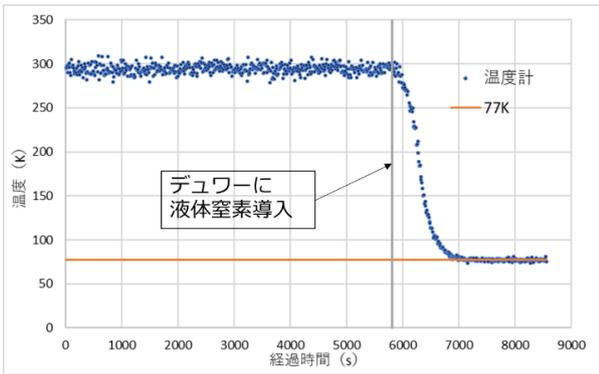


Fig. 8 液体窒素導入時の容器内部温度の推移

圧力可変容器が液体窒素に浸り始めてから約 1000s 後に 77.17K に到達した。液体窒素の沸点が約 77K であるので、容器内部を液体窒素温度にできることが確認できた。

(4) 液体媒質生成実験

(i) 実験方法

圧力可変容器内部に液体媒質を生成する原理として、内部に導入されたガスが内部の温度をガスの沸点まで下げることによる状態変化によって生成する方法が考えられていた。しかし、先行研究において実際に液体媒質を上記の方法で生成されたことはない。(3)の実験で用いたセットアップを用いて、容器内部を窒素の沸点である 77K で維持する。その後、容器内部を大気圧より少し加圧状態で 30 分維持し、液体窒素が生成されているか確認する。

(ii) 実験結果

Fig. 8 の安定した液体窒素温度到達後、30 分程度液体窒素温度を維持した。結果として液体窒素は生成できず、仮に生成できたとしても少量の生成であるため、生成時間長く現実的ではないと考えられる。しかし、Fig. 8 の液体窒素温度になってから圧力を変えても温度は安定しているため、内部温度に関しては加圧しても減圧しても大して温度変化は起きず圧力のみを変化することが可能であることは確認できた。

4. ZnO 微粒子生成実験

(1) ZnO 焼結体による液体窒素中微粒子生成実験

(i) 実験方法

圧力可変容器に ZnO 焼結体を設置する。その後、容器内部を液体窒素で満たし、ZnO 焼結体に対して Nd:YAG レーザー (Continuum 社 : Minilite II) の第 2 次高調波 (wavelength:532(nm),repetition:10(Hz), energy:5.12(mJ), pulse width:3~7(ns)) を用いて 60 分間レーザーアブレーションを行う。実験のセットアップを Fig. 9 に示す。

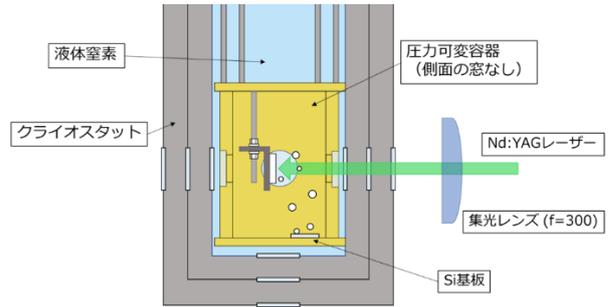


Fig. 9 ZnO 焼結体微粒子生成の実験セットアップ

(ii) 実験結果

微粒子回収後、生成された微粒子に対して走査電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジー社 : Regulus8220) を用いて 100 個の微粒子の直径を測定し、ヒストグラム作成する。Fig. 10 に本実験の結果のヒストグラムを示し、Table 2 に焼結体による微粒子生成実験の結果を示す。また、Fig. 11 に生成された微粒子を示す。

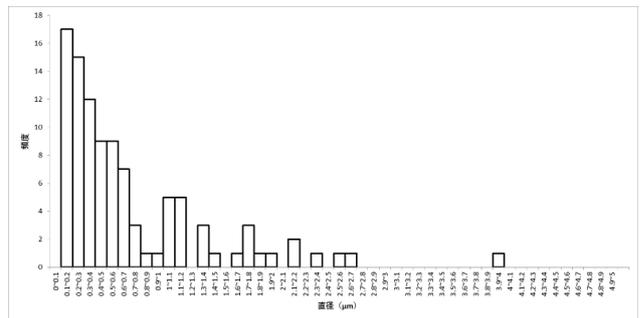


Fig. 10 液体窒素中における ZnO 微粒子の直径の分布

Table 2 液体窒素中での ZnO 微粒子の解析

雰囲気	容器内圧力 (Pa)	温度 (K)	粒子の直径(μm) (外れ値を除く)	分散 (外れ値を除く)	標準偏差 (外れ値を除く)	最頻値 (μm)
液体窒素	1.02×10^5	約77	0.62	0.25	0.5	0.15

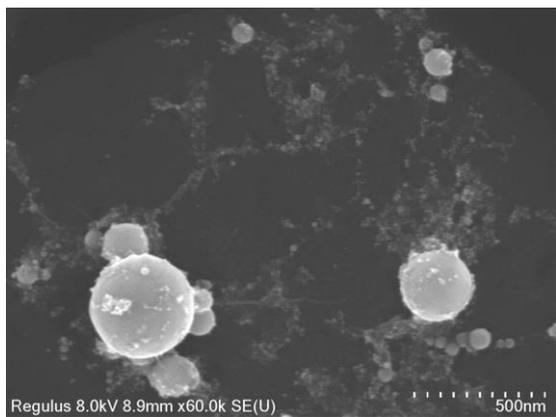


Fig. 11 液体窒素中における ZnO 微粒子群

これらの結果より、ZnO 焼結体による液体窒素中でのレーザーアブレーションでは球状の微粒子が生成されたことが分かる。先行研究において、焼結前の ZnO による液体窒素中でのレーザーアブレーションでは六角柱状になるとの結果^[2]が得られたが、その結果とは異なる形状の微粒子が得られた。

(2) 圧力変化による ZnO 微粒子生成実験

(i) 実験方法

圧力可変容器内に ZnO 焼結体を設置する。その後、クライオスタット外部 (temperature:18.6 (°C)) でポンプ (EDWARDS 社 : T-Station75) を用いて、大気圧(1.02×10^5 (Pa)), 9.99×10^3 (Pa), 9.89×10^2 (Pa), 容器の減圧上限程度($3.10 \times 10^2 \sim 3.60 \times 10^2$ (Pa)) の 4 つの圧力で、ZnO 焼結体に対してレーザーアブレーションを行う。実験のセットアップを Fig. 12 に示す。

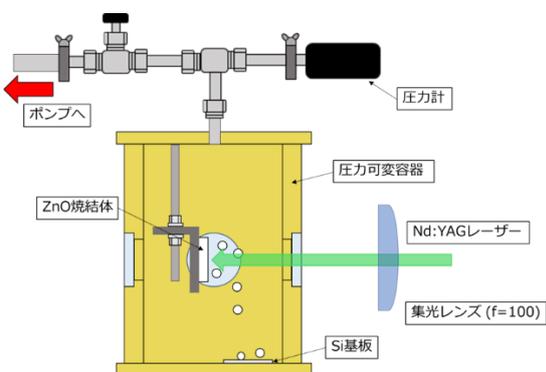


Fig. 12 圧力変化による微粒子生成のセットアップ

(ii) 実験結果

(1) での実験と同様にそれぞれの圧力に対してヒストグラム作成する。Fig. 13 に圧力変化によるヒストグラム

を示し、Table 3 に圧力変化による微粒子生成実験の結果を示す。また、Fig. 14 に生成された微粒子を示す。

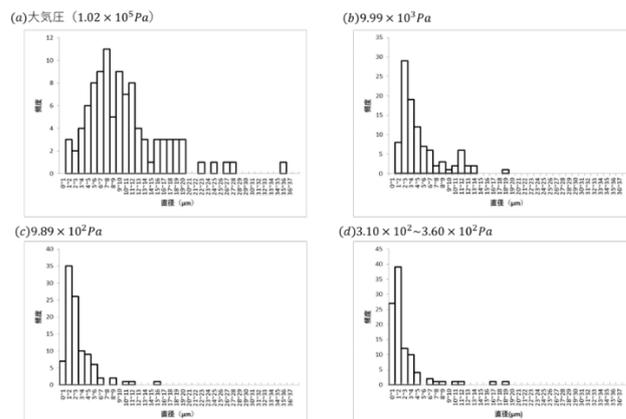


Fig. 13 圧力変化による ZnO 微粒子の直径の分布

Table 3 各圧力における粒子の解析

容器内圧力 (Pa)	粒子の直径 (μm) (外れ値を除く)	分散 (外れ値を除く)	標準偏差 (外れ値を除く)	最頻値(μm)
1.02×10^5	9.42	20.87	4.57	7.5
9.99×10^3	3.91	3.77	1.94	2.5
9.89×10^2	2.48	1.83	1.35	1.5
$3.10 \times 10^2 \sim 3.60 \times 10^2$	1.69	1.09	1.04	1.5

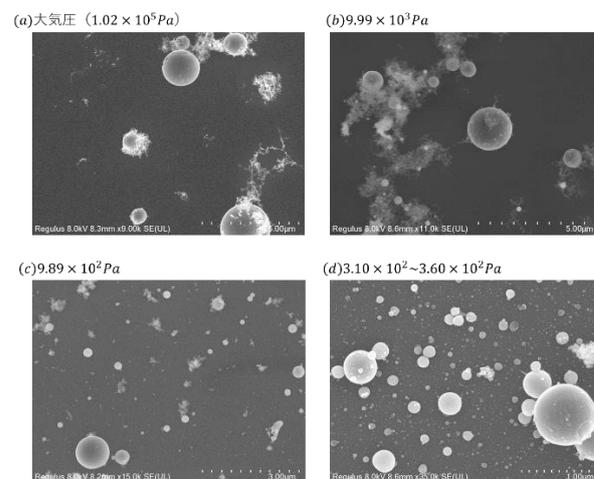


Fig. 14 各圧力における ZnO 微粒子群

これらの結果より、どの圧力値でも球状の微粒子が生成されたことが分かる。圧力に関して、圧力が低ければ低いほど、生成される微粒子の直径が小さくなっていくことが分かる。加えて、圧力が低ければ低いほど、生成される微粒子の大きさに関してのばらつきも小さくなることが確認された。

(4) 雰囲気ガス変化による ZnO 微粒子生成実験

(i) 実験方法

圧力可変容器内に ZnO 焼結体を設置する。その後、クライオスタット外部 (temperature:23.5 (°C)) でポンプ (EDWARDS 社:T-Station75) を用いて、圧力可変容器内部を真空状態にする。その後、窒素ガス及びヘリウムガスをほぼ大気圧と同等の値まで導入し、レーザーアブレーションを行う。実験のセットアップを Fig. 15 に示す。

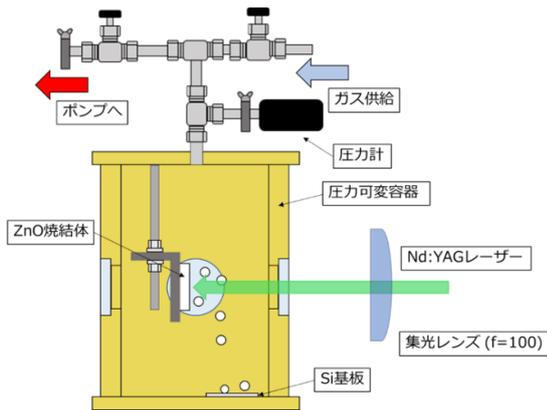


Fig. 15 雰囲気変化による微粒子生成のセットアップ

(ii) 実験結果

同様にそれぞれの圧力に対してヒストグラム作成する。Fig. 16 に雰囲気ガス変化のヒストグラムを示し、Table 4 に雰囲気ガス変化による微粒子生成実験の結果を示す。また、Fig. 17 に生成された微粒子を示す。

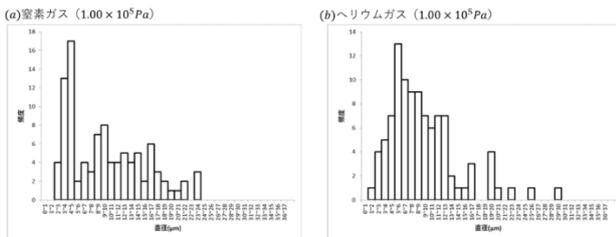


Fig. 16 雰囲気変化による ZnO 微粒子の直径の分布

Table 4 各雰囲気における粒子の解析

雰囲気	容器内圧力 (Pa)	粒子の直径(μm) (外れ値を除く)	分散 (外れ値を除く)	標準偏差 (外れ値を除く)	最頻値(μm)
窒素ガス	1.00×10^5	9.80	32.57	5.71	4.5
ヘリウムガス	1.00×10^5	8.72	18.14	4.26	5.5

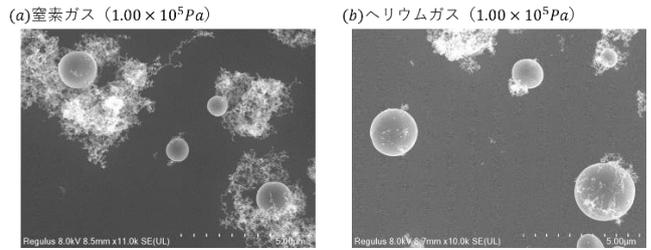


Fig. 17 各雰囲気における ZnO 微粒子群

これらの結果より、どの雰囲気ガスでも球状の微粒子が生成されたことが分かる。雰囲気ガスに関して、雰囲気ガスを変化させても粒子の直径には大きな変化はなかった。加えて、生成される微粒子の大きさに関してのばらつきもさほど変化は見られなかった。

(5) 温度変化による ZnO 微粒子生成実験

(i) 実験方法

圧力可変容器内に ZnO 焼結体を設置する。その後、クライオスタット内部に導入する。ポンプ (EDWARDS 社:T-Station75) を用いて、圧力可変容器内部を真空状態にする。その後、窒素ガスをほぼ大気圧と同等の値まで導入し、クライオスタットに液体窒素を導入することで内部温度を液体窒素温度(≈ 77 (K))にする。液体窒素温度に達したのち、液体窒素温度の窒素ガス環境における ZnO 焼結体に対してレーザーアブレーションを行う。実験のセットアップを Fig. 18 に示す。

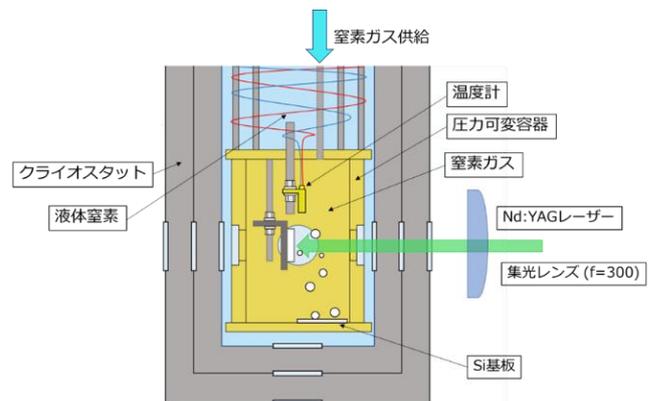


Fig. 18 温度変化による微粒子生成のセットアップ

(ii) 実験結果

同様に温度に対してヒストグラム作成する。Fig. 19 に温度変化のヒストグラムを示し、Table 5 に温度変化による微粒子生成実験の結果を示す。また、Fig. 20 に生成された微粒子を示す。

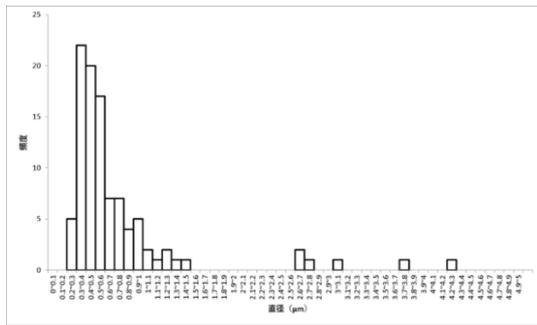


Fig. 19 温度変化による ZnO 微粒子の直径の分布

Table 5 温度変化における粒子の解析

雰囲気	容器内圧力 (Pa)	容器内温度 (K)	粒子の直径 (μm) (外れ値を除く)	分散 (外れ値を除く)	標準偏差 (外れ値を除く)	最頻値 (μm)
窒素ガス	1.02×10^5	77.09	0.57	0.059	0.24	0.35

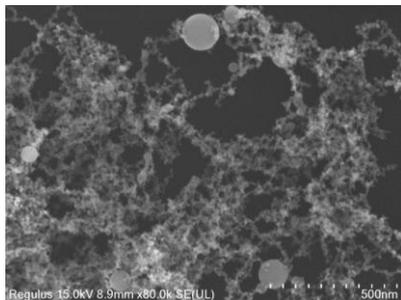


Fig. 20 温度変化における ZnO 微粒子群

これらの結果より、どの雰囲気ガスでも球状の微粒子が生成されたことが分かる。温度変化に関して、温度を変化させた場合、粒子の直径は温度が低いほど小さくなることが分かった。加えて、生成される微粒子の大きさに関してのばらつきも温度が低いほど小さいことが確認された。

(6) ZnO 微粒子生成実験の考察

ZnO 焼結体におけるレーザーアブレーションにより生成された微粒子に関して観測されたすべての微粒子は球状であることが確認された。これはレーザーアブレーションによる微粒子作成の際、サンプル表面から溶融した原子、分子、クラスタ等が集まり、表面張力によって球状になり、周囲のガス及び液体媒質によって冷やされ、どのような環境であれ球状の微粒子が生成されたと考えられる。

圧力変化による微粒子の形成に関して、圧力が高いほど生成される微粒子は周囲から押されるため小さい微粒子が生成されると予想したが、予想に反して、圧力が高ければ高いほど、生成される微粒子の直径が大きくなっていくことが確認された。このことから、アブレーションにより溶融した原子、分子、クラスタ等は飛散した後、圧力が高

いほど多く集まり、多くの溶液が合成されるため径の大きい微粒子が生成されると考えられる。逆に圧力が低い場合、アブレーションにより飛散した溶液は拡散し、少量の溶液での合成が起きるため径の小さい微粒子が形成されると考えられる。観測した4点から最小二乗法で求められる予想されるモデル式の3パターンに関して、線形近似を Fig. 21、対数近似を Fig. 22、累乗近似を Fig. 23 に示す。

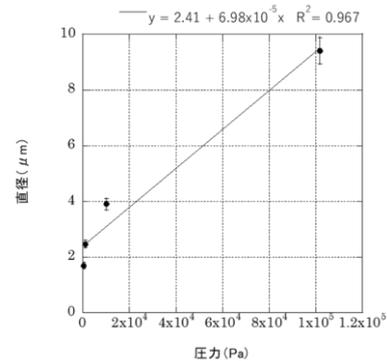


Fig. 21 圧力変化による直径の変化 (線形近似)

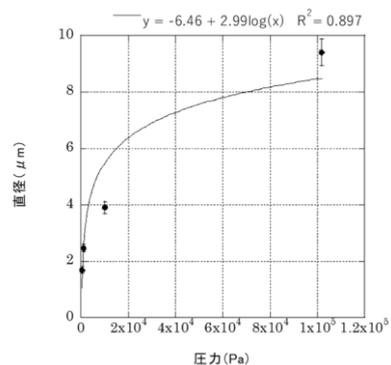


Fig. 22 圧力変化による直径の変化 (対数近似)

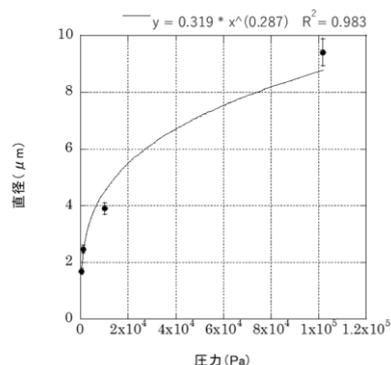


Fig. 23 圧力変化による直径の変化 (累乗近似)

この3つの近似曲線から累乗近似が最も決定係数が高いため、累乗近似の近似曲線として考えるのが妥当である。圧力と粒子の直径の関係が累乗近似に従うと考えた場合、圧力と粒子の直径の間には明確に相関がみられた。また、

圧力を変化させた際のレーザーアブレーション法による微粒子形成は圧力に対して線形に粒子の直径が増加するのではなく、圧力による粒子の直径の増大には限度があることも示唆された。さらに詳細にデータを取得することにより、モデル化を議論可能な式が得られると考えられる。

雰囲気ガス変化による微粒子の形成に関して、雰囲気ガスを変化させても粒子の直径には大きな変化はなかった。つまり、雰囲気ガスは微粒子の直径に関して影響しないことが確認できた。

温度変化に関して、温度を変化させた場合、粒子の直径は温度が低いほど小さくなることが分かった。これに関しては2つの要因が考えられる。1つは周囲の温度が低いいため、レーザーアブレーションにより溶融した原子、分子、クラスタ等が表面張力により球状になった後、他の球状微粒子と合成される前に微粒子として固体となった可能性が考えられる。もう1つは温度が低いいため溶融した原子、分子、クラスタ等の熱運動が低いいため他の原子、分子、クラスタとの衝突による合成が頻繁に起きず、そのまま固体になった可能性が考えられる。しかし、温度変化による微粒子の形成に関してより詳細な議論を行うにはさらに多くの温度での微粒子作成をする必要がある。

この実験の結果により、微粒子の直径のサイズは圧力・温度による制御可能であるが、雰囲気ガスでは制御ができないということが分かった。

5. まとめ

我々の研究室では超流動ヘリウムや液体窒素を用いて様々な研究が行われている。先行研究において、これらの実験の多くが媒質の蒸気圧曲線上で行われている。超流動ヘリウム環境下におけるレーザー分光及びレーザーアブレーション法による微粒子生成において更なる議論をするために、温度に依存しない圧力可変な装置の開発が進められてきた。

本研究では、従来の圧力可変容器を改良した温度計が設置できる圧力可変容器を開発し、性能評価を行った。結果として作成した圧力可変容器はリークせず加圧・減圧することができ、圧力の上限・下限を調べることができた。加えて、内部温度に関しても圧力可変容器の原理通り測定できることが確認できた。また、液体媒質を内部に生成し、圧力可変な液体媒質環境を作り出すことは現実的ではないが、気体媒質環境に関しては温度に依存しない圧力可変な環境は作り出すことが可能であることが確認できた。

作成した圧力可変容器を用いてレーザーアブレーション法にて ZnO 焼結体にした場合による影響及び圧力、雰

囲気ガス、温度を変化させたときの ZnO 微粒子生成に関して実験を行った。結果として ZnO 焼結体におけるレーザーアブレーションにより生成された微粒子に関して観測されたすべての微粒子は球状であることが確認された。また、圧力、雰囲気ガス、温度の変化による影響について、微粒子の直径のサイズは圧力・温度による制御可能であるが、雰囲気ガスでは制御ができないということが分かった。

6. 今後の展望

今後の展望として、2つ挙げられる。1つ目として、更なる圧力可変容器の改良である。圧力可変容器の原理として容器内部で液体媒質を気体ガスから生成するという原理で今まで研究が進められてきたが、実際に実験を行ったところ液体媒質は生成されなかった。このことから、液体媒質を直接導入することが可能な機構と液体媒質が蒸発する際に発生する気体の通気口を有した圧力可変容器を作成する必要がある。2つ目として、ZnO 焼結体による圧力、温度のパラメータ変化における詳細なデータ取得である。圧力に関しては圧力可変容器の上限・加減を考慮して 1.02×10^5 (Pa), 9.99×10^3 (Pa), 9.89×10^2 (Pa), $3.10 \times 10^2 \sim 3.60 \times 10^2$ (Pa) の4点のみで考察を行ったが、さらに詳細に測定をすることでさらに正確なモデル式が考察できると期待される。また、温度に関しては現状、本研究室では常温状態と液体窒素温度の2パターンしか測定できなかったが、温度を変えられる装置を圧力可変容器に設置することで、更なる議論が期待できる。

参考文献

- [1] K. Imamura. Doctoral thesis, Meiji univ. (2015)
- [2] T. Yada, Master Thesis, Hosei Univ.(2019)
- [3] J. Nishizawa, Graduation Thesis, Hosei Univ. (2020)
- [4] S. Takagi, Graduation Thesis, Hosei Univ. (2021)
- [5] M. Iijima, Master Thesis, Hosei Univ. (2018)
- [6] Y. Baba, Master Thesis, Hosei Univ. (2016)
- [7] S. Okamoto, K. Inada, T. Iida, H. Ishihara, S. Ichikawa, and M. Ashida, Sci. Rep. **4**, 5186 (2014)
- [8] D. Nakamura, Electronics and Communications in Japan, **99**, 10, p.58-63 (2016)
- [9] T. Seto J. Soc. Powder Technol., **42**, p.39-44(2005)