

第一原理計算による THz パラメトリック増幅用 BBO 結晶のフォノン解析

研究代表者名

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・猿倉 信彦

研究分担者名

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・清水 俊彦

1. はじめに

テラヘルツ波(0.1-10THz)発生源は、新規的な周波数光源として近年急速に開発が進められ、既にいくつかの発生メカニズムをもつ多種の光源が活用されている。しかし、光源や分光機器の開発が進む一方で、THz 帯の増幅器は未だに実現していない。もし、THz 増幅器が実現すれば、高強度 THz 波を用いた非線形効果のような未開拓領域の応用研究が可能になるなど、その意義は非常に大きい。

その実現のためには、増幅器の候補となる結晶の THz 領域における光学特性を知る必要がある。そこで、我々のグループでは、 β -バリウムボレート(β BBO; β -BariumBorate)等の THz 帯特性を調べてきた。その結果、THz 帯特性には、主に集団的なフォノン挙動が関与していると推測されたために、密度汎関数法を用いたフォノンモードの算出を試みている。その結果、 β BBO が優れた THz パラメトリック増幅用結晶である可能性を持つこと明らかにした。

本研究では、THz パラメトリック増幅を目指す上で、結晶のデザイン設計において重要な情報であるコヒーレント長について計算した。

2. 研究経過

結晶デザインで重要なのが結晶の厚さである。そこで、最適な結晶厚を求める上で重要なコヒーレンス長の計算を行った。計算にあたっては、結晶による入射レーザー光、発生する THz 光の吸収も考慮した。また、結晶の厚みは 0.1 mm から 1 mm の間で変化させた。

3. 研究成果

コヒーレンス長は結晶が厚くなるに従い周期的に変化しながら減衰していくことがわかった。THz 放射にあたっては結晶の厚さと吸収コヒーレンス長の差が小さい方がよいので、できるだけ薄い結晶でかつコヒーレント長が長くなるような厚みが望ましいことが分かった。取り扱いの容易さも考えると今回の計算の結果からは約 0.4 mm が最適であった。

なお、励起レーザー波長帯での吸収係数 α_0 を 0.1 としたが、1 とした場合でも若干振動の減衰が早くなったのみで大きな変化はみられなかった。

4. まとめ

THz 放射を最大化させるために結晶の厚さと吸収コヒーレンス長の差が小さい方がよいが、計算の結果厚みに対してコヒーレント長が周期的に変化することから、単純に厚みを薄くすればよいのではなく最適な厚みが存在することを明らかにした。一方、励起レーザー波長帯での吸収係数依存性は強くないことが分かった。この結果を踏まえ、結晶の取り扱い安さも考慮し、0.4 mm 厚の結晶を用いて Collinear なジオメトリーでの差周波発生を目指して実験を進めていきたい。

光電子分光および光吸収分光の原子スケール分析への応用

研究代表者名

京都工芸繊維大学・工学科学・高廣克己

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・永田晋二, 京都工芸繊維大学・工学科学・川口和弘

1. はじめに

ナノ粒子から構成される新規機能性材料の創製が注目されているが、その分析法は、従来通り透過型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡等の直接観察が主流である。これらの方法は、研究室レベルで非常に有用な分析法であるが、試料作製の困難さや観察領域の制限があるため、すべての研究者に対して有用な分析法ではない。本研究では、以上の問題点を克服すべく、X線光電子分光（XPS）および光吸収の分光学的手法により、簡便、迅速かつ正確に原子レベルのクラスターからナノ粒子に至る広範囲のサイズ領域のキャラクタリゼーション法を開発・確立することを最終目標にして、その基礎研究を行う。とくに、マトリックスに埋め込まれたクラスター、ナノ・サブナノ粒子のサイズや存在状態分析など、キャラクタリゼーション法を確立し、それらの三次元状態分析の可能性を探る。

2. 研究経過

本研究は平成 21 年度から開始した。昨年度は、 SiO_2 中に Ag および Au イオン注入を用いて、Ag および Au クラスター、ナノ・サブナノ粒子を作製し、透過型電子顕微鏡の断面観察により深さ方向の存在状態・サイズ分布を観察した。マトリックスに埋め込まれたクラスター、ナノ・サブナノ粒子の XPS と光吸収分光を行い、スペクトルとクラスターサイズや粒径との相関を見出した。平成 22 年度は、基板上に作製した銅酸化物ナノ粒子を、X線光電子分光（XPS）を用いて分析した。ここで、酸化銅 CuO においては、X線や粒子線照射による還元が報告されており、XPS においても、測定中の銅酸化物の還元を考慮した解析が必要である。本研究では、種々のサイズの CuO ナノ粒子に対して XPS を行い、スペクトルに現れる X線照射効果を観察し、その効果を考慮したサイズ評価法の構築を目指した。

3. 研究成果

AFM と SEM による表面観察により、基板の種類と Cu 蒸着量（金研・イオン加速器による RBS で算出）に依存して、平均サイズ 8~150 nm のナノ粒子が生成したことを確認した。X線連続照射により、Cu $2p_{3/2}$ 主線は低結合エネルギー側へとシフトし、衛星線/主線の強度比は低下した。衛星線の位置は一定であることから、Cu $2p_{3/2}$ 主線のシフトは、CuO が還元されたためであると考えられる。一方、Cu LMM オージェ電子スペクトルでは明瞭な変化が見られなかった。これは、オージェ電子の脱出深さ（~1.6 nm）が光電子のそれ（~0.8 nm）に比べて深いことに起因するためであり、還元がナノ粒子の極表面（< 0.8 nm）で起こっていると考えられる。衛星線/主線強度比および Cu $2p_{3/2}$ 主線の位置の X線照射量依存性を表すグラフから、照射量ゼロ（本来）の値が求められるが、測定を行ったサイズ範囲では、それらの明確なサイズ依存性は認められなかった。

図 1 は、Si 基板上に作製した CuO ナノ粒子について、オージェ電子運動エネルギーのバルクからのシフト量を、平均粒子サイズに対してプロットしたグラフである。サイズ 8~26 nm の CuO ナノ粒子のオージェ電子の運動エネルギーは、バルク値に比べて 0.3~0.8 eV 程度低く、平均サイズが大きくなるにつれてバルク値に近づいた。

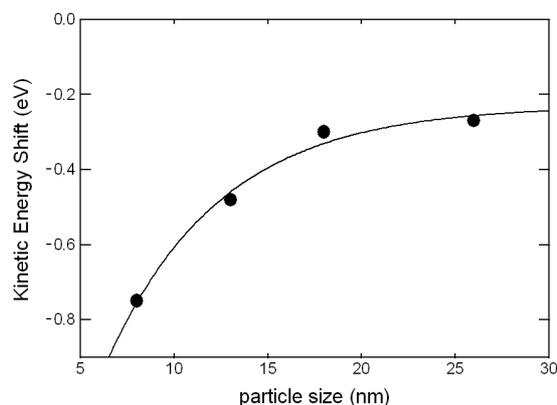


図 1 CuO ナノ粒子サイズに対するオージェ電子運動エネルギーシフト量変化。

4. まとめ

CuO ナノ粒子の Cu LMM オージェスペクトルでは、X線照射によるピーク位置の変化は観察されず、平均粒子サイズ 8 nm の粒子でバルク値から 0.7 eV シフトし、サイズが大きくなるにつれてバルク値に近づいた。本研究は、オージェピークを用いることで、CuO ナノ粒子のサイズ評価が可能であることを示した。

光ガルバノ分光法による鉄鋼中の窒素、酸素分析

名古屋大学・エコトピア科学研究所・北川 邦行

東北大学・金属材料研究所・松田 秀幸

1. はじめに

酸素、窒素などの鋼中ガス成分を発光分光法で分析する場合、分析に使用できる発光線の波長は、酸素が 130.2 nm、窒素が 149.4 nm と真空紫外領域にある。真空紫外光は大気中の酸素により大きな吸収を受けるため、分析のための光路は排気もしくは窒素やアルゴンなど不活性ガスで置換する必要があり、分光には大型の真空分光器が必要となるため、分析のためのスペースに制限のある鉄鋼製造現場において酸素、窒素のオンサイト発光分析は困難な状況にあった。酸素や窒素原子は可視から近赤外域にも発光線を持つが、これらは前述の真空紫外の発光線に比べその励起エネルギーが大きいため高感度分析には適していない。ここで光ガルバノ分光法を用いれば、簡単な装置で（分光器が不要）可視から近赤外域での高感度分析が可能であるため、大気中で特別な工夫をしなくても酸素や窒素を容易に高感度分析できる可能性がある。本研究では、光ガルバノ分光法により鉄鋼中の窒素、酸素分析を実現するために必要な事項について調べた。

2. 研究経過

励起プラズマ源兼信号検出器として自作のグリム型グロー放電管を使用し、分析したい固体試料を放電管の陰極として使用し、プラズマガスとしてアルゴンを用いて実験を行った。励起用波長可変レーザーは、Nd:YAG レーザーの倍波(532 nm)で励起したチタンサファイアレーザーを使用した。試料陰極形状を板状にすると酸素、窒素原子の光ガルバノ信号が検出できなかつたため、試料を中空陰極構造にして放電電流を 40 mA 程度流すことにより目的の光ガルバノ信号を検出することができた。試料として軟鋼および微量の酸素、窒素を含む鉄鋼標準物質（西進商事 SS-4）を用いて、酸素、窒素原子の光ガルバノ信号の検出を試みた。

3. 研究成果

Fig.1 に、試料に軟鋼および鉄鋼標準物質 SS-4（西進商事 O:12 ppm, N:140 ppm）を用いた場合の光ガルバノスペクトルを示す。O(I) 844.6 nm、Ar (I) 842.5 nm、N(I) 821.6 nm の光ガルバノピークが認められた。窒素の光ガルバノピーク強度は、軟鋼に比べ鉄鋼標準物質が小さく観測されたが、酸素の光ガルバノピークは、軟鋼、標準物質共に同じくらいの強度であった。今回実験に用いたグリム型グロー放電管の到達真空度は 2×10^{-2} Torr 程度であり、アルゴンガス中への空気の混入は避けられない。酸素分子は窒素分子に比べ放電プラズマ中で解離して原子になりやすいため、ここで観測された酸素原子の光ガルバノピークは、プラズマガス中に混入した空気中の酸素により試料表面に生じた酸素原子由来のものと考えられる。

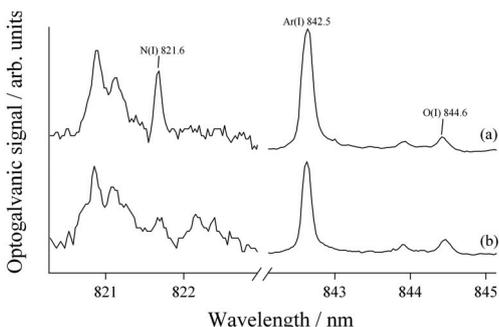


Fig.1 光ガルバノスペクトル a)軟鋼、b)鉄鋼標準物質(O:12 ppm, N:140ppm)

ここで、プラズマガス中に空気を 0.1 Torr 混入すると酸素、窒素原子の光ガルバノ信号は消失するため、スペクトルとして記録された光ガルバノ信号は、プラズマ中に混入した空気から直接生じたものではなく、固体鉄鋼試料由来のものと考えることが出来る。

4. まとめ

グリム型グロー放電管を用いた光ガルバノ分光法により固体鉄鋼試料中の微量酸素・窒素原子を検出することができた。ところで今回使用したグリム型グロー放電管の到達真空度は 2×10^{-2} Torr 程度で、光ガルバノ分光法による酸素、窒素の定量特性を詳細に評価するためには空気のリークがより少ない真空システムが必要であることがわかった。今後は、到達真空度が 10^{-6} Torr 程度の高真空まで排気できる真空システムと連続発振波長可変半導体レーザーを用いて実験を行う予定である。