

フェムト秒強レーザー場による気相エチレンからの 水素化アモルファスカーボンの生成

¹名大院理, ²名大物国セ
○松田晃孝¹, 林貴大¹, 菱川明栄^{1,2}

Formation of Hydrogenated Amorphous Carbon by Femtosecond Laser Filamentation in Gaseous Ethylene

○Akitaka Matsuda¹, Takahiro Hayashi¹, Akiyoshi Hishikawa^{1,2}
¹Department of Chemistry, Nagoya University, Japan
²Research Center for Materials Science, Nagoya University, Japan

【Abstract】 Association reactions of gaseous ethylene in femtosecond laser filaments are studied. Characterization of the precipitates has shown that hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films and nanoparticles are formed from ethylene by the strong interaction with intense laser fields ($\sim 10^{13}$ W/cm²). It is found that the sp²/sp³ carbon ratio of the films and size of the nanoparticles strongly depend on the laser field intensity.

【序】 強レーザー場($\sim 10^{14}$ W/cm²)における分子ダイナミクスはこれまで単分子解離反応を中心に研究が進められ、弱い光の場では見られない様々な現象が見出されてきた。一方で、複数の分子が関与する多体反応への展開は未だ限定的である[1]。近年我々の研究グループでは強レーザーパルスを長焦点のレンズを用いて集光して得られるレーザーフィラメントを用い、気相エチレンの多体反応によって水素化アモルファスカーボン(a-C:H)が生成されることを明らかにした。生成物はレーザー場強度の増加ともなって無色から黄色へと変わることが見出され、レーザー場における非線形過程がその構造を決定づける大きな要因であることが示唆された[2]。本研究では、X線光電子分光(XPS)、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、および電子エネルギー損失分光(EELS)による生成物の詳細な分析を行い、そのレーザー場強度依存性から強レーザー場における多体反応メカニズムの解明を目指した[3]。

【実験】 チタンサファイアレーザー再生増幅器(800 nm, 1 kHz, 45 fs)から出力されるレーザー光(1.1 mJ)を気相エチレンで満たしたガスセル内に集光することでレーザーフィラメントを発生させ、異なる焦点距離のレンズ($f=1500$ および 750 mm)を用いることで実効的なレーザー場強度 I_{eff} を変化させた。レーザー照射時間は 8 時間とし、ガスセル内にあらかじめ導入したシリコンウエハおよび TEM グリッド上に回収された生成物の XPS 計測および TEM 観察・EELS 計測を行った。

【結果・考察】 シリコンウエハ上に回収された生成物の炭素 K 殻吸収端の XPS スペクトルを図 1 (a), (b)に示す。長焦点レンズ($f=1500$ mm)を用いた場合(低強度条件, $I_{\text{eff}}^{\text{low}}$)において得られた生成物からは、sp³炭素に由来するピーク(285.4 eV, FWHM 1.5 eV)とともに、サンプルの空気暴露によって生じたサンプル表面の C-O 結合に由来するピーク(286.2 eV, FWHM 3.4 eV)が観測された。一方で、短焦点レンズ($f=750$ mm)を用いた場合(高強度条件, $I_{\text{eff}}^{\text{high}}$)において得られた生成物からは、新たに sp²炭素に由来する

ピーク(284.6 eV, FWHM 2.1 eV)が観測され, sp^3 炭素に起因するピークの相対強度は著しく減少した。次に TEM グリッドの支持膜上に回収された生成物の透過顕微鏡像を図 1(c), (d)に示す。粒径 1 μm 以下のナノ粒子の生成が確認され, レーザー場強度の増加とともに粒径が小さくなることを見出された。生成されたナノ粒子の炭素 K 殻吸収端における EELS スペクトル(図 1(e), (f))は, いずれの強度条件においても σ 結合および π 結合の存在を示す σ^* および π^* のピークを有したが, XPS とは対照的に, レーザー場強度の増加に伴うピーク強度の変化はほとんど観測されなかった。XPS では試料表面全体を計測しているのに対して, EELS では支持膜からはみ出たナノ粒子の一部のみを計測している。このことに加え, 透過顕微鏡像が示すようにナノ粒子の表面被覆率は比較的低いことから, XPS スペクトルは表面全体を覆うように生成された薄膜に由来することが示唆される。強レーザー場にさらされたエチレンは, 低いレーザー場強度においては 1 価の親イオンの生成が支配的であるのに対し, レーザー場強度の増加とともに解離イオンの生成比率が著しく増加することが報告されている[4]。このことから, 低強度条件では親イオンと親分子の衝突により sp^3 炭素が豊富な生成物が得られるのに対し, 高強度条件においては解離イオン同士の衝突が進行することで sp^2 炭素が豊富な生成物が得られるようになると考えられる。一方で, EELS 計測の結果が示すように, ナノ粒子の生成においてはレーザー場強度の増加に伴う反応過程の変化は起きないことが示唆される。

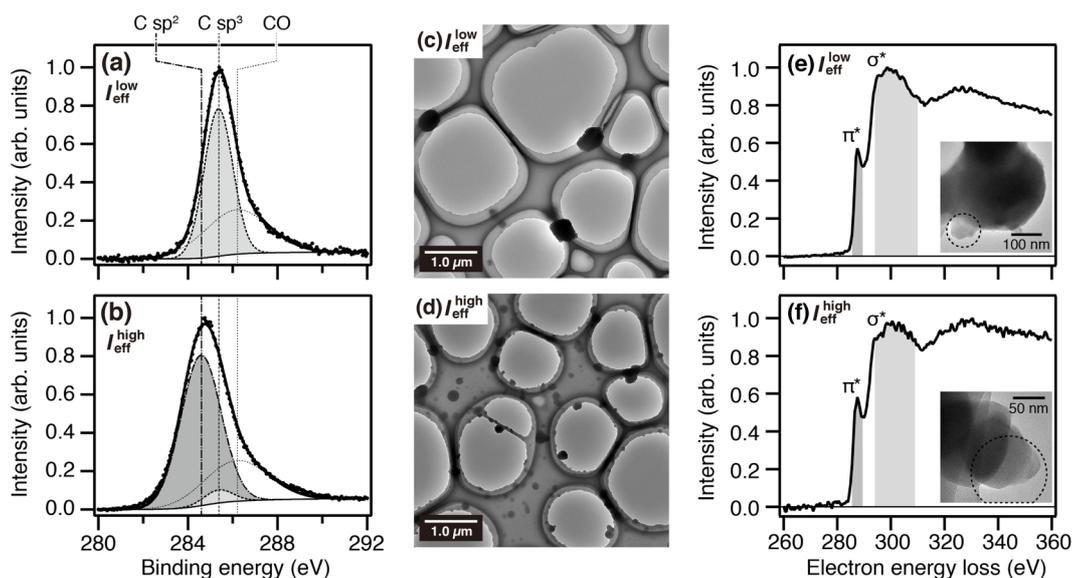


Fig. 1. (a), (b) XPS spectra near the carbon 1s edge, obtained from the precipitates recovered on silicon wafers obtained at low and high intensity conditions. (c), (d) Typical TEM micrograph of the precipitates on copper grids with cellulose nitrate supporting membrane and (e), (f) EELS spectra of the nanoparticles obtained at the two different intensity conditions.

【参考文献】

- [1] S. L. Shumlas *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* **156**, 47 (2015).
- [2] 松田, 林, 菱川, 第9回分子科学討論会, 1B07 (2015).
- [3] A. Matsuda, T. Hayashi, R. Kitaura, and A. Hishikawa, *Chem. Lett.* 10.1246/cl.170613 (2017).
- [4] A. Talebpour *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 789 (1999).