



## Cu 微粒子の状態解析

丹羽尉博

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

### 1. 測定実施日

2015年1月27日 18時30分 – 22時30分 (1シフト) , BL5S1

2015年1月28日 18時30分 – 22時30分 (1シフト) , BL5S1

### 2. 概要

銅箔に大強度レーザーを照射することで生じた銅微粒子をエアロゲルにより回収した。回収した試料を XAFS 測定することによりレーザー照射で生じた銅微粒子の静的な状態を明らかにした。

### 3. 背景と研究目的

金属に大強度レーザーを照射することで発生する極限状態の様子を XAFS で研究することにより、金属の相転移やスピンドYNAMICSなどの情報を得ることができる。申請者らは PF-AR NW2A において DXAFS を用いたナノ秒時分割 DXAFS 測定によって銅箔のレーザーアブレーション過程を時分割に測定することで、これらの現象の動的変化を捉え、その過程を明らかにすることを目的として研究を行っている。すでに PF-AR NW2A で得られた銅箔のレーザーアブレーション過程の時分割スペクトルを解釈するにあたっては、レーザーアブレーションが終わった静的な状態を押さえることが非常に重要となる。本申請では、レーザー照射によって吹き飛んだ試料を回収したものを XAFS 測定することにより、その静的な状態を捉えることを目的とした。

### 4. 実験内容

XAFS 測定は BL5S1 で透過法および 19 素子 Ge 検出器を用いた蛍光収量法で行った。測定試料エアロゲルおよびカプトン膜を用いて回収した銅微粒子を用いた。エアロゲルに回収した試料の写真を図 1 に示す。エアロゲルはアストロバイオロジー宇宙実験「たんぼぼ計画」でも使用が予定されている超低密度材料であり、超高速度で地球を周回している宇宙塵をほぼ非破壊でエアロゲル内部

に捕集することが可能である。これを用いることによりレーザー照射によって飛散した銅粒子をほぼ非破壊で回収した。回収操作はすべて大気中で行った。また比較対象としてカプトンフィルムに対しても回収作業を実施し、エアロゲルで回収した試料と同条件で XAFS 測定を行った。

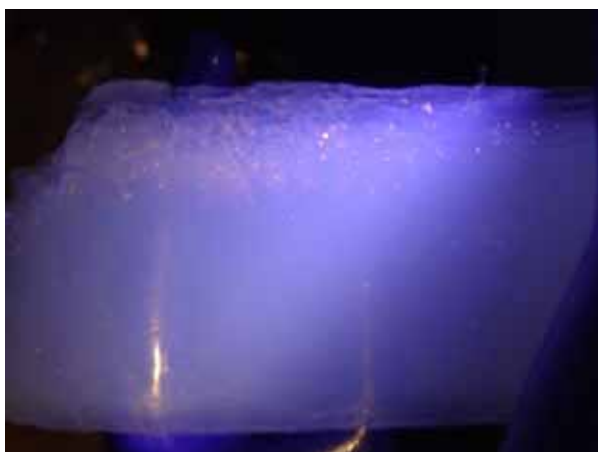


図 1 回収された銅粒子とエアロゲル。

## 5. 結果および考察

今回の実験における蛍光収量法による XAFS スペクトルでは解析に耐える S/N 比が得られなかったため、本節ではすべて透過法で得られた結果のみを議論する。図 2 に得られた XAFS スペクトルを示す。赤、青、緑の各線はそれぞれ銅箔、エアロゲルで回収した銅粒子、カプトンで回収した銅粒子を示す。得られたスペクトルの吸光度は吸収端ジャンプ量で規格化した。エアロゲル、カプトンそれぞれで回収した銅粒子の XAFS スペクトルはいずれも銅箔の XAFS スペクトル

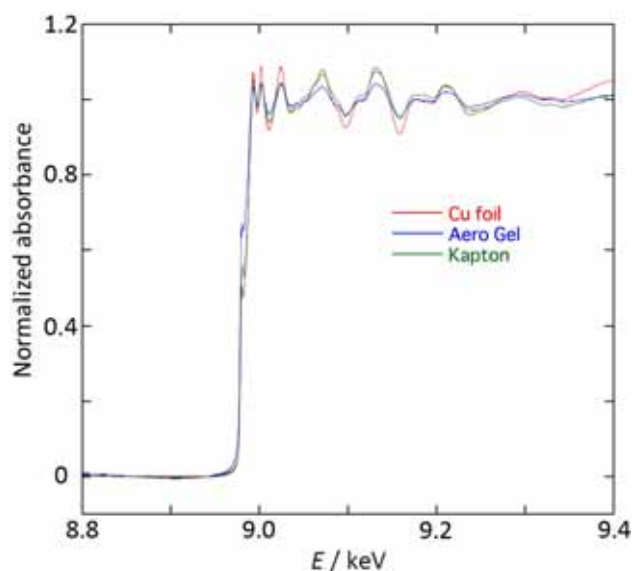


図 2 銅箔および回収された銅粒子の XAFS スペクトル。赤線：銅箔、青線：エアロゲルで回収した銅粒子、緑線：カプトンフィルムで回収した銅粒子。

ルに特徴的なスペクトル構造が現れており、吸収端エネルギーのシフトも確認されない。このことからレーザーアブレーションによって飛散した銅粒子は酸化することなく金属状態で存在していると考えられる。しかしながら、回収した銅粒子のスペクトルでは XAFS 振動の振幅が小さくなっていることが確認された。特にエアロゲルで回収した銅粒子ではその傾向が顕著であった。得られた XAFS スペクトルから抽出した EXAFS 振動を図 3 に示す。図 2 と同様に赤、青、緑の各線はそれぞれ銅箔、エアロゲルで回収した銅粒子、カプトンで回収した銅粒子を示す。抽出した EXAFS 振動の振動構造および振動周期はいずれの

方法で回収した銅微粒子においても銅箔のそれとほぼ同じであったが、振幅はカプトン>エアロゲルの順で小さくなった。図4にEXAFS振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数を示す。赤、青、緑の各線はそれぞれ銅箔、エアロゲルで回収した銅粒子、カプトンで回収した銅粒子を示す。動径構造関数においてもピーク位置およびピーク形状はどの試料においてもほとんど変わらない。しかしながらピーク強度はEXAFS振動の振幅と同様にカプトン>エアロゲルであった。得られた動径構造関数に対して非線形の最小自乗法を用いることによりフィッティングを行い銅原子の構造パラメーターを求めた。得られた構造パラメーターを表1に示す。表中のパラメーターはすべてCu-Cuの相互作用である。 $S_0^2$ 、 $N$ 、 $R$ 、 $\sigma^2$ 、 $\Delta E_0$ はそれぞれ減衰因子、配位数、結合距離、Debye-Waller因子、吸収端エネルギーのずれである。Cu-Cuの結合距離はいずれの試料でも誤差範囲内で銅箔と同じ0.254 nmであった。一方でCu-Cuの配位数は銅箔が12であるのに対し、カプトン回収試料では約8、エアロゲル回収試料では約5であった。一般的にXAFSによって得られる金属ナノ粒子の配位数は、同じ金属のバルクでの配位数よりも小

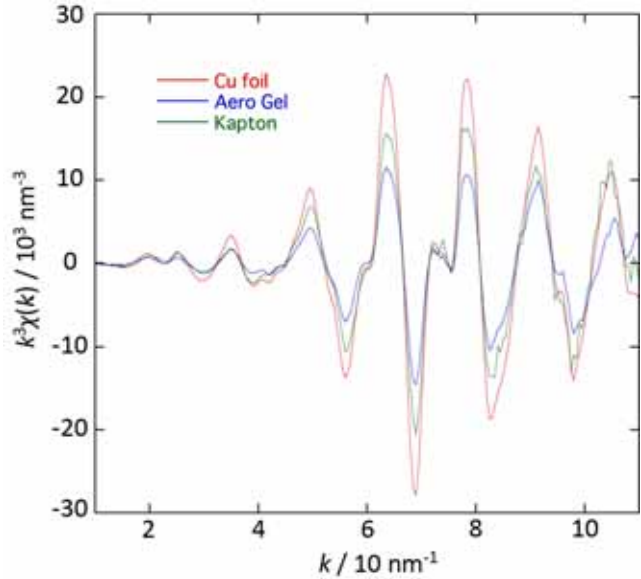


図3 銅箔および回収した銅粒子のEXAFS振動。赤線：銅箔、青線：エアロゲルで回収した銅粒子、緑線：カプトンフィルムで回収した銅粒子。

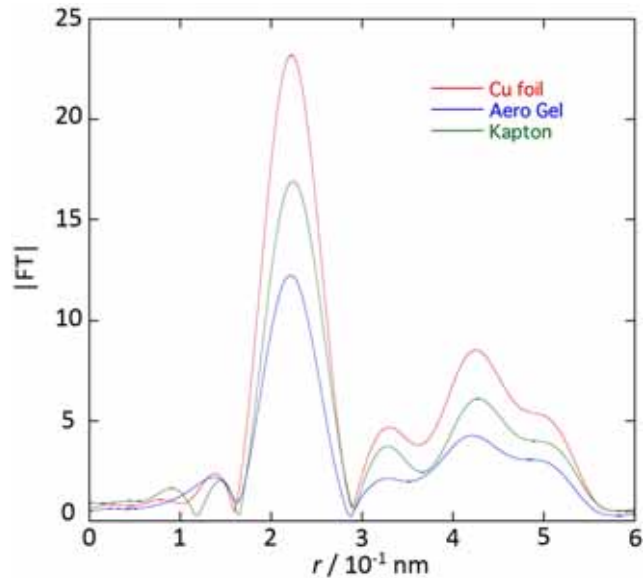


図4 銅箔および回収した銅粒子の動径構造関数。赤線：銅箔、青線：エアロゲルで回収した銅粒子、緑線：カプトンフィルムで回収した銅粒子。

さくなる傾向がある<sup>1,2)</sup>。これらのことから銅粒子はレーザーアブレーションによって最終的にはナノ粒子となっていることが明らかになった。カプトン回収試料の配位数もバルクのそれより明らかに減少しているが、エアロゲル回収試料よりは大きい値を示している。これはエアロゲルでは飛翔している状態をほぼそのままの状態で捉えているのに対し、カプトン回収試料では硬いカプトンに高速で銅粒子が衝突することで破壊やつぶれが発生し、大きな粒子ができてしまっているものと考えられる。この結果は別途測定した TEM 画像で得られた粒径分布の傾向とよく一致しており、アブレーションによって銅箔は微粒子化するという重要な証拠となる。

表 1 各試料の Cu-Cu 相互作用の構造パラメーター

	$S_0^2$	$N$	$R/0.1 \text{ nm}$	$\sigma^2/0.01 \text{ nm}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$
Cu foil	1.010	12*	2.54	0.009392	4.818
Aero Gel	1.010*	5.3	2.54	0.007997	4.320
Kapton	1.010*	8.1	2.55	0.008701	6.761

\* : The values were kept constant during fitting procedure.

## 6.今後の課題

今回の XAFS 測定により、銅のレーザーアブレーションの実験においては、最終的に銅は nm オーダーの微粒子となっていることが示唆された。すでに PF-AR で実施された銅箔のレーザーアブレーションの時分割測定では、解釈が非常に困難なアブレーション中の XAFS スペクトルが得られている。しかしながら今回の実験により終状態を確実に抑えることに成功した。これは時分割測定で得られたアブレーション中のスペクトルを解釈する上で非常に重要な知見である。反応途中の状態は始状態（もちろんバルクの銅）および終状態が規定できたことで仮説に対して一定の束縛条件を得ることができた。これを元に FEFF やその他のコードを用いたシミュレーションによって解釈を与える予定である。

## 7.参考文献

- 1) A. Traverse, *New J. Chem.*, 677-683 (1998).
- 2) K. Pirkkalainen and R. Serimaa, *J. Appl. Cryst.*, **42**, 442 (2009).