

レーザ誘起ブレイクダウン分光法を用いた機能性材料・ナノ粒子の組成分析 Composition analysis of functional materials and nanoparticles using laser induced breakdown spectroscopy

紙井 大輝¹, 田中 康規¹, 中野 裕介¹, 石島 達夫¹

H. Kamii¹, Y. Tanaka¹, Y. Nakano¹, T. Ishijima¹

¹金沢大学自然科学研究科

¹Kanazawa Univ.

1. まえがき

レーザ誘起ブレイクダウン分光 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 法は、レーザーアブレーションにより生成されるプラズマブルームからの発光を観測し、ターゲット材の組成分析を行う手法である。通常の LIBS 法では、標準試料により元素濃度とスペクトル線強度から求めた検量線を用いて、相対的に組成を求める[1]。一方 Calibration-Free LIBS (CF-LIBS) 法では、検量線を用いことなく材料の組成を求められる。本稿では、CF-LIBS を用いて、筆者らが変調誘導熱プラズマによって大量生成している Fe³⁺-doped TiO₂ ナノ粒子に対し、組成分析した結果を報告する。

2. CF-LIBS 法による粒子組成分析

アブレーションプラズマが局所熱平衡状態にあると仮定すると、元素 s の E_k と E_i 間の遷移による線スペクトル発光強度は次式で表される。

$$\bar{I} = FC_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_k/k_B T)}}{\lambda_{ki} U_s(T)} \quad (1)$$

ここで、 $\bar{I}$ は発光強度の視線方向の積分値、 λ は波長、 C_s は元素濃度、 F は実験係数、 A_{ki} は遷移確率、 g_k は上準位の縮重度、 E_k は上準位エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は励起温度、 $U_s(T)$ は分配関数である。ただし視線方向に励起温度、濃度は一定とした。式(1)および LIBS 発光スペクトル強度から求めたボルツマンプロットの傾きおよび切片から励起温度および元素濃度比を求められる。ここで、CF-LIBS 法による粒子組成分析では、元素の中性種およびイオン種を考慮する必要がある。本検討ではイオン種は 1 価イオンまでの電離状態を考慮した。

3. 機能性材料・ナノ粒子の組成分析

ナノ粒子などの粒子試料に対し LIBS 分析を行う場合、LIBS チャンバを減圧したり、雰囲気ガス Ar 導入したりする際に粒子が飛び散る可能性がある。そこで、今回はナノ粒子を加圧装置により押し固め、さらに押し固めた粒子をカーボンテープにより試料容器内に固定した。図 1 に、加圧して押し固めた Fe-doped TiO₂ ナノ粒子および容器に接着した LIBS 試料を示す。

図 2 に、Fe-doped TiO₂ ナノ粒子に対して LIBS 実験で取得した発光スペクトルを示す。同図から、Fe I (鉄原子)、Ti I (チタン原子)、Ti II (チタン一価イオン) のスペクトルが確認できる。図 3 に、これらのスペクトルを用いて求めたボルツマンプロットを示す。ボルツマンプロットより求めた傾きと切片から、励起温度および元素濃度比を求めた。ボルツマンプロットでは Fe、Ti、Ti⁺ の励起温度は等しいと仮定した。算出した励起温度は 0.68 eV であった。LIBS 実験では、Fe II (鉄イオン) のスペクトルは確認されなかったため、Fe の電離度を Saha の式から温度の関数

として求め、Fe⁺ の数密度を計算した。CF-LIBS 法による組成分析結果では、Fe:10.9%、Ti:89.1%と得られた。この値は、誘導熱プラズマによるナノ粒子生成時の原料組成比 Fe: 5%、Ti: 95%と同程度であった。このことからナノ粒子に対しても LIBS による粒子組成分析が可能であることが判明した。

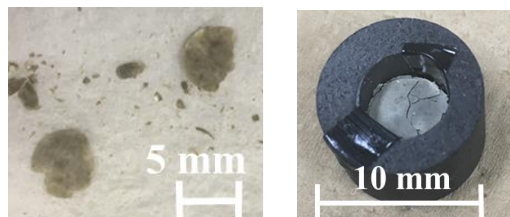


Fig. 1 Fe-doped TiO₂ ナノ粒子および作製した LIBS 試料

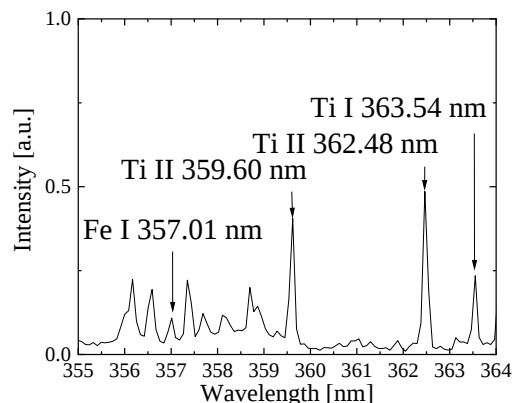


Fig. 2 Fe-doped TiO₂ ナノ粒子の LIBS スペクトル

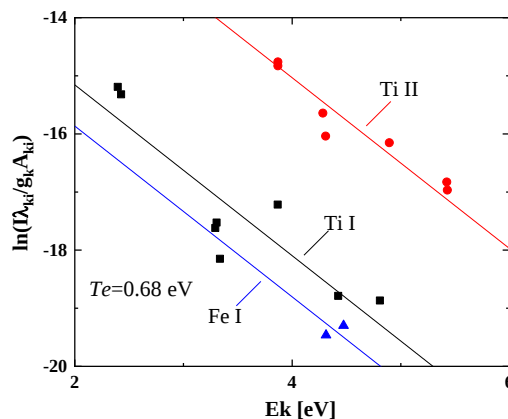


Fig. 3 Fe I, Ti I, Ti II のボルツマンプロット

参考文献

- [1] K.Kagawa, IDRIS Nasrullah: J. Plasma Fusion Res. 83, 401 (2007)