

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：37112

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06076

研究課題名(和文)液中レーザーアブレーションによる蛍光ナノ粒子の生成場とその時間変化の解明

研究課題名(英文) Nanoparticle generation and its time evolution in laser ablation in liquids by observing the fluorescence images from nanoparticles

研究代表者

山岸 里枝(田邊里枝)(Yamagishi, Rie)

福岡工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70432101

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文): 紫外光を当てると発光するYVO4:Eu3+を試料に用いて、液中レーザーアブレーションにより生成したYVO4:Eu3+ナノ粒子からの時間分解発光撮影を行った。アブレーション後に生成した第1気泡が、膨張する間に、試料表面から噴き上がる発光領域が撮影された。気泡が収縮し始めると、拡散した粒子が中央に集まったかのように照射位置を中心とした三角形状の発光領域が撮影された。第1気泡の崩壊後に生成された第2気泡が膨張・収縮する時間帯では、発光領域は気泡が膨張するにつれ薄く、収縮するにつれ濃くなるのが観察された。第2気泡内で、YVO4:Eu3+粒子が拡散・凝集している様子を捉えたと考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液中レーザーアブレーションによるナノ粒子生成法において、生成する粒子の粒径分布や形態をコントロールするためには、粒子は、いつ、どこで、生成するのかについて把握することが重要であり、近年、その生成メカニズムの解明に関心が集まっている。本研究では、紫外光を当てると発光するYVO4:Eu3+タブレットを試料に用いて、マイクロ秒オーダーの高速度で動的にその過程を可視化した。粒子からの発光を高速度撮影することにより、蛍光ナノ粒子が形成されるタイミングの特定や微粒子の空間分布とその時間変化を明らかにすることができ、ナノ粒子の生成メカニズムの追究に有用な情報を提示することができた。

研究成果の概要(英文): Videography imaging of UV-induced photoluminescence from YVO4:Eu3+ nanoparticles in laser ablation in liquid can visualize generation and evolution of them. A mist-like image growing from the target surface after the laser irradiation is observed and spread inside the first bubble until it reached its maximum size. The mist forms a triangular shape when the bubbles began to shrink. We think this mist presents fluorescence from the nanoparticles formed from the target by laser ablation. The shadowgraph and photoluminescence images indicated that the nanoparticles are restricted within the bubble during both the expansion and shrinkage phases. When the second bubble generated after the collapse of the first bubble expands and shrinks, the photoluminescence become thinner as the bubble expands and become thicker as it shrinks. This suggest that the nanoparticles derived from YVO4:Eu3+ target exist inside the bubble and remain within the bubble during its cycle of expansion and shrink.

研究分野：特殊加工

キーワード：液中レーザーアブレーション ナノ粒子 発光 可視化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子生成法にはいくつかの方法があるが、液中に沈めた固体試料に、短パルスレーザーを集光照射することによりレーザーアブレーションを引き起こし、ナノからマイクロメートルサイズの微粒子を生成する方法は、簡便であり、不純物の混入が極めて少ないなど、いくつかの利点があり、注目されている。この手法により生成する微粒子の粒径分布や形態をコントロールすることは重要な研究課題であるが、とりわけ、微粒子が、いつ、どこで、どのように生成するのかについては未解明の疑問であり、微粒子の生成メカニズムに関心が集まっている。アブレーション現象を引き起こすレーザー光は、多くの場合、ナノ秒からピコ秒のパルスレーザーが用いられており、それを液中の試料に集光照射するため、固体を構成している物質が放出される現象は、微小空間で極短時間に生じる。これまでの我々の高速度カメラを用いたシャドウグラフ撮影による研究から、金属試料にレーザーが集光照射されると、レーザー照射部から衝撃波が液中を伝搬し、プラズマの発生に引き続いてバブルが生成され、バブルは数百マイクロ秒程度の時間で膨張・収縮を経て、ついには崩壊するが、崩壊時の衝撃により、再びバブルが生成し、膨張と収縮を数回繰り返したのちに消失することが分かっている。さらに、レーザー照射から数ミリ秒後のバブルが消失した時間帯で、試料表面から微粒子の群れと思われる影が液中へ移動拡散していく様子が観察されたが、シャドウグラフ撮影では、微粒子と微小気泡の区別ができず、微粒子の形成場の特定は困難であった。蛍光体 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ を用いる水中レーザーアブレーションによりナノ粒子生成を行った研究において、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粒子が分散している水に紫外光 (波長 266nm) を照射すると赤く発光することが報告されている。我々は、この蛍光性ナノ粒子からの発光を高速度撮影技術により可視化し、蛍光粒子の分布とその時間変化を観察することで、微粒子生成メカニズムについて、より明確な知見、根拠を得ることが可能になると考えた。

2. 研究の目的

液中に沈めた固体試料に短パルスレーザーを集光照射し、液中でアブレーションさせて微粒子を生成する方法について、近年、その生成メカニズムの解明に関心が集まっている。レーザー散乱やX線散乱による観察によって、レーザー照射に伴って発生するキャビテーションバブルの内部でナノ粒子が生成するという考えが提案されている。本研究では、紫外光を当てると発光する蛍光体 ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ のタブレット) を試料に用いて、高速度ビデオカメラにより発光画像を撮影し、液中レーザーアブレーションによる $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の生成プロセスを高速度で動的に可視化する。発光画像とシャドウグラフ画像を比較し、蛍光体ナノ粒子が生成されるタイミングを特定、微粒子の空間分布とその時間変化を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

試料として用いる $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ の蛍光特性として、波長 250nm から 350nm の紫外光を照射したときに、波長 620nm の赤い蛍光強度が高いことが報告されている。そこで、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粒子を発光させる励起光源として、水銀ランプや紫外 LED 照明器、または、現有の超短パルスレーザー (基本波長 1064nm、パルス幅 35ps) の第 4 高調波 (波長 266nm) を利用する。ただし、現有の装置は、現状では基本波と第 2 高調波のみ出力できるため、第 4 高調波を出力するために、波長変換装置を設置する。撮影に用いる現有の高速度ビデオカメラは、最速で 100 万枚/秒の撮影が可能であり、撮影速度によらず一定の解像度で 100 枚の画像を記録でき、最短のシャッター速度は 500ns である。もう一台のカメラは、撮影速度が早いほど解像度が低くなるが、100 枚以上の画像を記録でき、シャッター速度も 500ns より短くすることが可能である。これらを利用し、各種紫外光を照射した状態で液中の $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 試料へのレーザーアブレーションにおける発光撮影の撮影条件を模索する。発光撮影動画とシャドウグラフ撮影動画を比較し、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子の形成場と、その空間分布の時間変化を調べる。

4. 研究成果

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子からの発光の動画撮影を行うために、まず、蛍光励起用の光源について検討した。近年開発された深紫外 (波長 280nm) LED 照射器 (100mW/cm²) を借用して試したが、高速度撮影に必要な蛍光強度を得るには、出力は不十分であった。次に、現有の超短パルスレーザー (パルス幅 35ps) の外部に紫外発生ユニット (第 4 高調波発生器) を追加して、266nm の紫外パルスを発生するよう改良し、これを励起光とした高速度蛍光画像撮影システムを構築した。 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ のタブレットに、この紫外パルスレーザーを照射すると、肉眼ではタブレット自体が強く発光していることを確認できたが、アブレーション時の $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子からの発光を、高速度で動画撮影することができる撮影条件を見つけることはできなかった。そこで、連続光源ではあるが、強度の高い高圧水銀ランプを励起光源に用いた。これは、蛍光励起波長 (250nm から 350nm) 以外の成分も含む光源であるが、特定の波長の光をカットするフィルターなどを適切に組み合わせることで、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子からの発光を、高速度で動画撮影することを可能にした。ランプを用いる発光撮影における撮影画像の時間分解能は、カメ

ラのシャッター速度で決まるため、シャッターの露光時間が長いほど発光が蓄積され、画像は得やすくなるが、一方では、その間の粒子の動きが重なった画像が撮影されてしまう。そのため、現象の初期を明確に解析するためには、なるべく短い露光時間とする必要がある。各種の撮影条件を調べた結果、発光撮影が可能な、最も短い撮影間隔は $16\mu\text{s}$ （露光時間は $12\mu\text{s}$ ）であった。

図1にアブレーション前の蛍光撮影画像を示す。画像の下方に、白く写っている部分が紫外ランプで照らされた $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ タブレットである。カメラの前にアブレーションレーザー光をカットする円形のフィルターを設置したので、視野が限定されている。図には、アブレーションレーザーの照射位置も示してある。シャドウグラフ撮影においても $16\mu\text{s}$ 間隔での動画撮影を行い、発光撮影の画像と比較した。シャドウグラフ画像の時間分解能は、照明レーザー光のパルス幅で決まるため、 35ps である。図2の上段にシャドウグラフ画像、下段に同じ撮影時刻における蛍光画像を示す。観察された蛍光の発光領域は、試料表面から 1mm 以内であったので、水平軸に沿って画像上方を半分トリミングしてある。アブレーション後に生成した第1気泡が崩壊するまでの時間帯で、試料表面から噴き上がる発光挙動が撮影された。バブル径が最大になる時間帯では、粒子からの発光が一旦映らなくなるが、バブルが収縮し始めると、拡散した粒子が中央に集まってきたかのように照射位置を中心に三角形状に発光領域が撮影された。この発光は、 Eu^{3+} の蛍光であり、撮影された発光領域が、ナノ粒子の分布を示していると考えられる。第1バブルが崩壊すると、その衝撃により、第1バブルよりも小さなサイズの第2バブルが生成されるが、紫外ランプの照射方法を工夫したところ、第1バブル崩壊後も発光画像が撮影でき、発光領域の時間変化が観察可能であった。第2バブル生成後の発光領域は、バブルの膨張に伴い、発光範囲が広がり、その輝度は低く、バブルの収縮に伴い、発光範囲が狭くなり、その輝度は高くなった。発光範囲は、シャドウグラフ撮影により測定したバブルの大きさにほぼ一致していたことから、第2気泡内で、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粒子が拡散、凝集している様子を捉えたのではないかと考えられる。

これらより、液中レーザーアブレーションによる $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ナノ粒子からの蛍光を高速度撮影することにより、ナノ粒子はアブレーション直後に生成される第1バブル内で生成され、バブル内で拡散、凝集することが分かった。第1バブル崩壊時には、ナノ粒子が液中へ拡散することも考えられるが、現状では液中に拡散しているように見える明瞭な発光は撮影されていない。第1バブル崩壊後は、第2バブルの生成に伴い、第2バブルの膨張・収縮時における大きさと同じ発光領域が観察された。これは、第1バブル崩壊時に液中へ拡散していくよりも、第2バブル内のほうが、粒子の密度が高かったためと考えている。

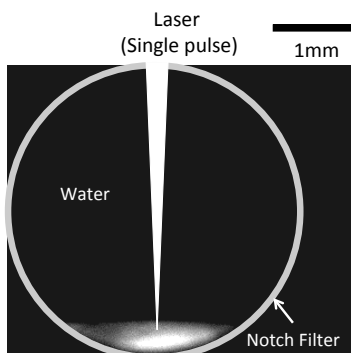


図1 アブレーション前の発光撮影画像

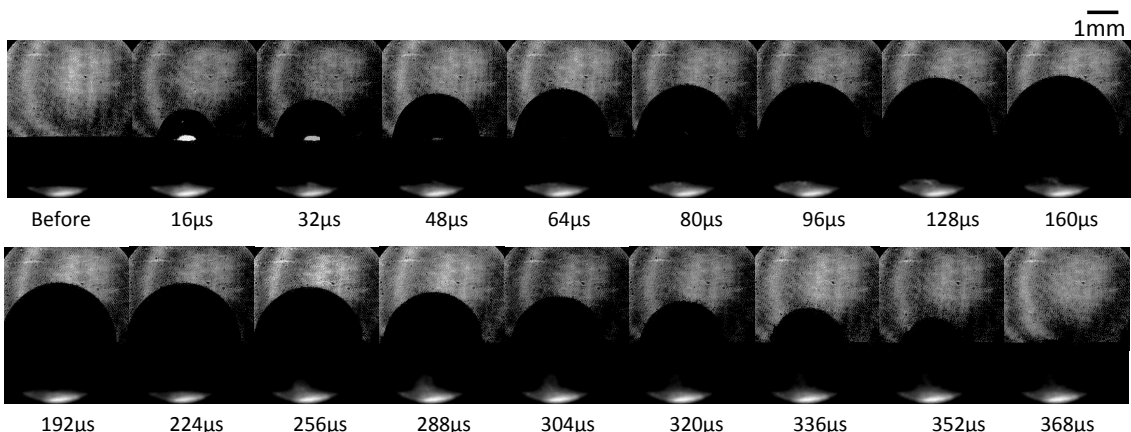


図2 $16\mu\text{s}$ 間隔で撮影した液中レーザーアブレーションにおける第1バブル崩壊までの様子。上段はシャドウグラフ画像、下段は発光画像である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Rie Tanabe-Yamagishi, Yoshiro Ito, Haohao Wang, and Hiroyuki Wada	4. 巻 13
2. 論文標題 Observation of photoluminescence from YVO4:Eu3+ nanoparticles produced in laser ablation in water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 1 4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.35848/1882-0786/ab9ef9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山岸里枝
2. 発表標題 レーザーアブレーション現象の短パルスレーザー照明を用いた可視化観察
3. 学会等名 応用物理学会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田辺里枝、伊藤義郎
2. 発表標題 液中レーザー照射の高速度レーザーstroボビデオ撮影：レーザー誘起バブルの挙動とナノ粒子生成現象
3. 学会等名 レーザー学会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rie Tanabe-Yamagishi, Yoshiro Ito, Haohao Wang, and Hiroyuki Wada
2. 発表標題 Observation of photoluminescence from YVO4:Eu3+ in laser ablation in liquid
3. 学会等名 15th International Conference on Laser Ablation（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	伊藤 義郎 (Ito Yoshiro)		
研究協力者	王 浩浩 (Wang Haohao)		
研究協力者	和田 裕之 (Wada Hiroyuki)		