

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21110004

研究課題名(和文)レーザー生成多相混在プラズマの科学と応用創出

研究課題名(英文)Science and applications of laser-induced multiphase plasmas

研究代表者

佐々木 浩一(SASAKI, Koichi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50235248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 51,600,000円、(間接経費) 15,480,000円

研究成果の概要(和文)：液相レーザーアブレーションを固相(ターゲット)、液相(アブレーション媒質)、気相(キャビテーションバブル)、および超臨界相(アブレーションプラズマ)の多相混在プラズマを生成する方法と位置づけ、そこにおいてナノ粒子が生み出される過程に関する学理を探究した。ターゲットから放出された原子群が液相からキャビテーションバブル内の気相に輸送され、凝集によりナノ粒子化する過程に関して学術的成果が得られた。また、キャビテーションバブルの制御を通じてナノ粒子の構造に影響を与えられることを示した。応用創出面では、ブルックライト型チタニアの合成およびサブミクロンサイズ球状粒子の合成において成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the reaction field induced by liquid-phase laser ablation, which was treated as a method for producing a multiphase plasma consisting of solid (the target), liquid (the ambient liquid), gas (the cavitation bubble), and supercritical fluid (the ablation plasma). We focused on the growth processes of nanoparticles in liquid-phase laser ablation. We have found that atomic and molecular species ejected into the liquid are transported toward the inside of the cavitation bubble, and the growth of nanoparticles occurs inside the cavitation bubble. We have shown that the structure of nanoparticles is affected by the control of the dynamics of the cavitation bubble. Regarding application sides, we synthesized brookite-type titania and submicron-size spherical particles by laser irradiation in liquids.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：多相混在プラズマ レーザー アブレーション ナノ粒子 超臨界状態 液相 キャビテーションバブル 準安定相材料

1. 研究開始当初の背景

液相レーザーアブレーションはナノ粒子の新しい生成方法として脚光を浴びつつあった。この方法について、当時は、真空装置を用いないという低コスト性、および、ナノ粒子がコロイド状態で液中にトラップされるため回収が容易であるという技術的利点が強調されていた。一方、プラズマ応用工学の視点から見たとき、液相レーザーアブレーションによって形成される反応場は極めて高い圧力と高い温度をもち、これらは従来の放電プラズマと比較しての著しい特徴と思われる。実際、反応場の高圧力性および高非平衡性に起因したものと思われる高圧相・準安定相材料が液相レーザーアブレーションによって合成される事例も報告されていた。しかしながら、液相レーザーアブレーションに関する研究は、当時は緒についたばかりであり、反応場の特徴に関する踏み込んだ研究は皆無に近い状況であった。

2. 研究の目的

本研究は、液相レーザーアブレーションを、固相(アブレーションターゲット)、液相(アブレーション媒質)、気相(キャビテーションバブル)、および超臨界相(アブレーションプラズマ)の多相混在プラズマを生成する方法と位置付け、このようにして生成される多相混在プラズマの学理を探求するとともに、その応用を創出することを目指すものである。これまで、このような高圧・高密度を持つ濃厚な反応場が応用を意識して学術的に研究されたことはほとんどなく、未開拓なプラズマ研究領域と考える。応用として、高圧・高密度を持つ濃厚な反応場を活用したナノ粒子等の生成を念頭に置く。高温・高圧・濃厚な反応場においてナノ粒子が生み出される過程は、ナノ界面とプラズマが顕著に相互作用する典型的な状況である。

3. 研究の方法

液相レーザーアブレーション反応場の計測を通じて反応場の特徴を理解すること、液相レーザーアブレーション反応場を制御すること、および、液相レーザーアブレーションの新しい応用を創出することを研究の3本柱とした。具体的には、以下の方法により研究を行った。

(1) 高温高圧対応レーザーアブレーション容器の製作

液相レーザーアブレーション反応場を物理的に制御するためのオリジナルな方法として、液体の圧力と温度を制御することを提案した。これを実現するため、350気圧および500℃の高温高圧状態に耐える特殊なレーザーアブレーション容器を設計・製作した。

(2) 液相レーザーアブレーションプラズマの発光観察

液相レーザーアブレーションプラズマの発光を分光測定し、その温度を推定した。また、発光像を画像撮影することによりプラズマの大きさを求め、圧力を推定した。

(3) アブレーション誘起キャビテーションバブルのシャドウグラフ撮影

液相レーザーアブレーションでは、レーザーによって誘起された発光を伴うプラズマが消失した後、ターゲット前面にキャビテーションバブルが形成される。本研究では、液相レーザーアブレーションによるナノ粒子の生成におけるキャビテーションバブルの役割に注目した。シャドウグラフ撮影によりキャビテーションバブルの特性を把握した。

(4) アブレーション媒質水の加圧によるキャビテーションバブルダイナミクスの制御

設計・製作した特殊なレーザーアブレーション容器を用い、アブレーション媒質水を300気圧まで加圧した条件でアブレーションプラズマを生成し、プラズマに生じる変化およびキャビテーションバブルに生じる変化を調べた。

(5) キャビテーションバブルの温度と圧力の理論計算による推定

キャビテーションバブル内部の温度および圧力はナノ粒子生成の重要パラメータである可能性があるが、その直接計測は極めて困難である。液相レーザーアブレーション誘起キャビテーションバブルのサイズの時間変化に関する実験結果を再現できる理論モデルを構築し、それに基づいて、キャビテーションバブルの温度と圧力を推定した。

(6) アブレーション空間のレーザー散乱撮影

液相レーザーアブレーションによるナノ粒子の生成反応場について、単純に液相であるとする意見と、キャビテーションバブル内の気相の寄与に関する意見とがあった。ナノ粒子の生成反応場を同定するため、ターゲット前面の反応場空間にレーザー光を照射し、ナノ粒子による散乱光画像を撮影する実験を行った。

(7) アブレーション空間のレーザー散乱スペクトル測定

項目(6)に引き続き、液相レーザーアブレーションによるナノ粒子の生成過程に関する情報を得るため、散乱レーザー光のスペクトルを3重回折格子分光器を用いて測定する実験を行った。

(8) キャビテーションバブルの制御による酸化亜鉛ナノ粒子のサイズおよび構造制御

水中での亜鉛ターゲットのレーザーアブレーションにおいて、アブレーション媒質水の加圧により酸化亜鉛ナノ粒子に生じる変化を調べた。

(9) 超臨界水中でのレーザーアブレーション現象の観察

設計製作した特殊なレーザーアブレーション容器を用いて超臨界水中でのレーザーアブレーションを行った。発光計測およびシャドウグラフ計測により、液相レーザーアブレーション現象との違いを調べた。

(10) 液相レーザーアブレーションの新規な応用創出

液相レーザーアブレーションの新規な応用創出として、ブルッカイト型と呼ばれる特異な準安定相の結晶構造を有するチタニアの創製、および、液中レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子の創製を行った。

4. 研究成果

(1) 液相レーザーアブレーションプラズマの温度および圧力の推定

液相レーザーアブレーションプラズマからの発光を分光分析したところ、原子および分子による線スペクトルは見られず、連続波長スペクトルが観測された。これは、プラズマ内部が極めて高密度で光学的に厚いことを示している。発光スペクトルをプランクの式でフィッティングすることにより、アブレーション初期において 10^4 K 近くの黒体温度を持つプラズマが時間の経過と共に冷却されていく様子を示した。また、プラズマのサイズを発光画像から求め、プラズマ中の原子密度をターゲット上のアブレーション体積から見積もることにより、プラズマの圧力は 10^4 気圧に達するものと推定した。

(2) 液相レーザーアブレーション誘起キャビテーションバブルのダイナミクス

実験により得られたキャビテーションバブルのシャドウグラフ像を図1に示す。ターゲットはチタンであり、ターゲットに垂直な方向から波長 $1.06 \mu\text{m}$ の YAG レーザーパルスが照射されている。レーザーアブレーションによって生成されたプラズマは約 100 ns 未満の時間発光するが、それが消失した後、アブレーション後約 700 ns において、検出可能なサイズ(検出限界は約 0.05 mm)のキャビテーション気泡がレーザー照射点を中心に形成された。バブルの周囲にはアブレーション誘起の衝撃波の波面が写っている。キャビテーションバブルは時間と共に膨張し、最大サイズ(図1の例では約 $90 \mu\text{s}$ において最大サイズ)に達した後収縮に転じ、約 $180 \mu\text{s}$

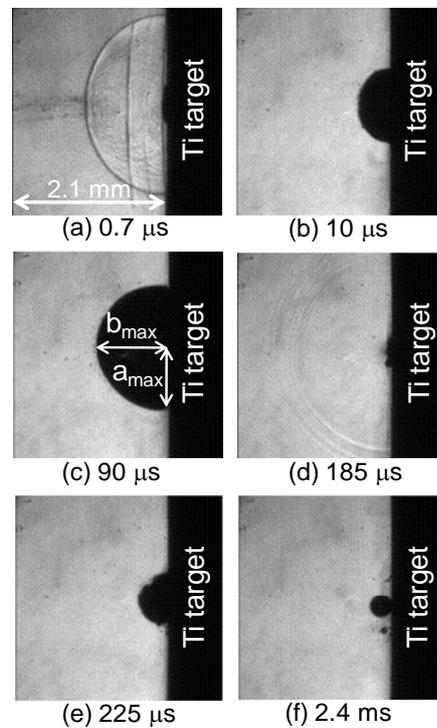


図1 レーザーアブレーション後の様々な遅れ時刻で撮影したキャビテーションバブルのシャドウグラフ像

において崩壊した。崩壊時にはバブル内部が再び高温高圧力となるため、衝撃波が再び駆動されている。その後、第2次のキャビテーションバブルが誘起され、それは再び膨張・収縮・崩壊のダイナミクスを示した。キャビテーションバブルの再生は数回繰り返され、その後非常に長い時間が経過すると、キャビテーションではない通常の球状気泡が観測された。

(3) アブレーション媒質水の加圧によるキャビテーションバブルダイナミクスの制御

常温に保ったままのアブレーション媒質水を 300 気圧まで加圧し、キャビテーションバブルのダイナミクスの変化を調べた。加圧時にはキャビテーションバブルのサイズは小さくなり、崩壊時刻は早まった。また、崩壊時に観測される衝撃波のシャドウグラフ画像から、崩壊時のエネルギーがアブレーション媒質水の加圧に伴って増加することが示唆された。キャビテーションバブルの最大体積と水圧の間に逆比例の関係が見出された。

(4) キャビテーションバブルの温度と圧力の理論計算

ターゲットの無い水中にレーザーパルスを集光照射することによって誘起されるキャビテーションバブルのダイナミクスは、Rayleigh-Plesset 方程式を用いて理論的に再現できることが知られている。Rayleigh-Plesset 方程式の解として得られ

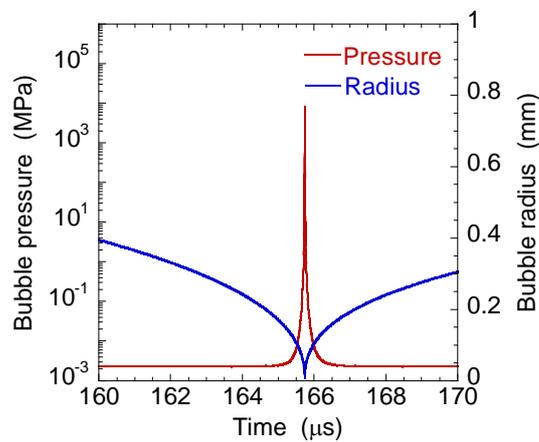


図2 キャビテーションバブルの崩壊前後におけるバブル圧力の時間変化に関する理論計算結果。

るキャビテーションバブルのサイズの時間変化を液相レーザーアブレーションの実験結果と比較したところ、一致が不十分であることを見出した。ターゲットに接している半球状のキャビテーションバブルのダイナミクスを再現するために、ターゲット・バブル・水の界面における接触角の効果を理論式に取り入れ、さらに、アブレーション媒質水の表面張力および粘性係数をフィッティングパラメータとして取り扱う修正を行った。後者は、アブレーション媒質水がターゲット起源の粒子を含み、後で述べるようにキャビテーションバブルの内部にナノ粒子が保持されていることを考慮しての修正である。その結果、実験で観測されたキャビテーションバブルのサイズの時間変化が理論的に再現された。この理論によって、キャビテーションバブル内部の圧力および温度の時間変化が推定できた。図2はキャビテーションバブル崩壊前後におけるバブルサイズおよび圧力の時間変化であり、崩壊前には負圧のキャビテーションバブルが崩壊時にインパルス的に超高压となることを示している。温度の時間変化もインパルス的で、崩壊前に極低温であったバブル温度が崩壊時に 10^4 K 程度に増加することが示された。

(5) ナノ粒子生成反応場の同定

キャビテーションバブルを含むターゲット前面の空間に別のレーザー光を照射してナノ粒子による散乱光の画像を撮影したところ、図3に示すように、成長途上のナノ粒子はキャビテーションバブルの内部に存在することがわかった。これにより、アブレーションによって一旦液相に放出されたターゲット起源の粒子はキャビテーションバブルの内部に輸送され、負圧・極低温環境のバブル内で凝集してナノ粒子化するというシナリオを得た。また、キャビテーションバブルの収縮期において、バブル内のナノ粒子は液相に放出されるバブル内に保持されるとい

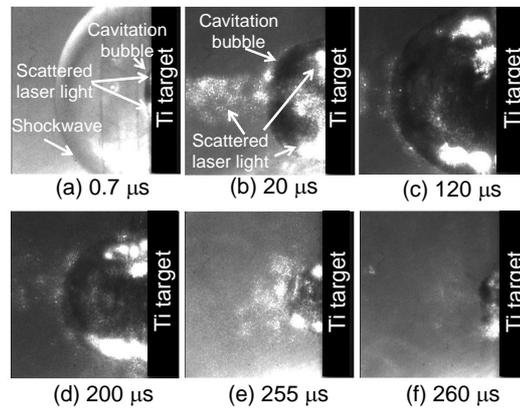


図3 キャビテーションバブルのシャドウグラフ像とナノ粒子によるレーザー散乱画像を同時撮影した結果。

う結果を得た。バブル内のナノ粒子はキャビテーションバブル崩壊時のインパルス的高温・高压状態を経験することになり、キャビテーションバブルのダイナミクスがナノ粒子のサイズおよび構造に影響を与えることが示唆された。

(6) 成長途上のナノ粒子の質的变化

チタンターゲットを用いた場合のレーザー散乱実験で得られた散乱光のスペクトルを3重回折格子分光器を用いて測定したところ、初期において散乱光はレーザーと同じ波長を持つが、その後において波長シフトを伴う散乱光が発生するという結果を得た。波長シフトのメカニズムはラマン散乱と考えられ、初期におけるナノ粒子は金属チタンであり、それが時間の経過に伴って酸化するというナノ粒子の質的变化が示唆される。ただし、散乱光スペクトルには明確なピークがみられなかった。これは、成長途上にある酸化チタンナノ粒子がアモルファス構造を有していることを示唆する。実験終了後に回収したナノ粒子を市販のラマン分光装置で調べるとチタニアのピークが得られるが、ナノ粒子の結晶化が何時何処で進行するのかに関する明確な知見を得るには至らなかった。

(7) アブレーション媒質水の加圧によるナノ粒子のサイズおよび構造制御

キャビテーションバブルの内部においてナノ粒子が成長し、バブル崩壊までナノ粒子がバブル内部に保持されるのであれば、キャビテーションバブルのダイナミクスが生成されるナノ粒子のサイズや構造に影響を与えることが考えられる。亜鉛ターゲットの水中レーザーアブレーションにおいて、アブレーション媒質水を加圧すると、生成されるナノ粒子のサイズが小さくなることを確認した。また、図4のX線回折スペクトルに示すように、常圧においてアモルファス構造の酸化亜鉛ナノ粒子が得られるレーザーアブレーション条件において、加圧により結晶化が生じ

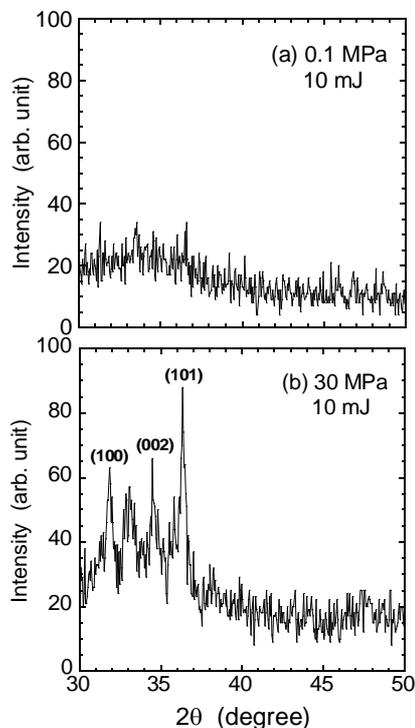


図4 水圧が(a) 1気圧および(b) 300気圧の水中で亜鉛ターゲットをレーザーアブレーションして得られた酸化亜鉛ナノ粒子のX線回折スペクトルの比較。

るといふ結果を得た。アブレーション媒質水の加圧によりキャビテーションバブル崩壊時の圧力およびエネルギーが高まり、バブル内に保持されたナノ粒子がそれらを経験することから、生成されるナノ粒子の結晶構造が変化したものと考えられる。

(8) 超臨界水中でのレーザーアブレーション特性

超臨界水中でレーザーアブレーションプラズマを生成し、その発光画像を撮影したところ、超臨界水中でのレーザーアブレーションプラズマは液相レーザーアブレーションの場合に比べて長時間発光を維持し、ターゲットから長距離に輸送されるという結果が得られた。超臨界水中では液相の場合に比べて衝突クエンチングが頻繁でないためと考えられる。また、シャドウグラフ法によりキャビテーションバブル様の現象が観測されたが、そのサイズは同圧力の液相水の場合に比べて大きく、収縮・崩壊しないことがわかった。キャビテーションバブル様現象のダイナミクスは気相レーザーアブレーションの場合の雰囲気ガスのダイナミクスの近いと考えられる。総じて、超臨界水中でのレーザーアブレーション現象は液相レーザーアブレーションよりも気相レーザーアブレーションに近いと結論された。

(9) 高温高压水中におけるチタンターゲットのレーザーアブレーションによ

るブルッカイト型チタニアの創製
チタンターゲットの水中レーザーアブレーション後にターゲットのレーザー照射痕部分を市販のラマン分光装置で分析したところ、ブルッカイト型のチタニアに相当するラマンシフトピークが観測された。水圧を300気圧に保ったとき、水温280℃がブルッカイト型チタニア合成の最適条件であった。ただし、同じサンプルをX線回折で分析すると、ブルッカイト型と一致する回折ピークが見られるものの、文献で主要なピークとされている回折ピークが得られないことから、今後の構造分析の継続が必要である。

(10) 液相レーザー照射を用いたサブミクロン球状粒子合成

コロイド溶液にパルスレーザーを照射することにより液体中に分散したナノ粒子を加熱し、凝集・固化を経てサブミクロンサイズの球状粒子を合成する方法(液中レーザー溶融法)を開発し、金属、酸化物、半導体などのさまざまな物質でサブミクロン球状粒子作製が可能であることを示すと共に、そのメカニズムについての検討を進めた。前半では、この手法の適用範囲の拡大を目指して、炭素による光吸収をアシストした手法を開発し、これを酸化アルミニウム球状粒子作製に適用したり、これから派生した炭素ナノ粒子の作製とその蛍光特性などについて検討した。また、後半では、二成分系の原料を用いて、合金のサブミクロン球状粒子作製に関する実験を行った。これらを通じ、本手法の本質が、パルスレーザー光の吸収によるパルス加熱と粒子のみが光吸収して引き起こされる空間選択的加熱に集約されることがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計37件)

- N. Takada, S. Machmudah, H. Goto, Wahyudiono, M. Goto, and K. Sasaki, "Characteristics of optical emission intensities and bubblelike phenomena induced by laser ablation in supercritical fluids", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 010213 (2014) (査読有), doi:10.7567/JJAP.53.010213.
- H. Wang, A. Pyatenko, N. Koshizaki, H. Möhwald, D. Shchukin, "Single-crystalline ZnO spherical particles by pulsed laser irradiation of colloidal nanoparticles for ultraviolet photodetection", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 2241 (2014) (査読有), DOI: 10.1021/am500443a.
- W. Soliman, N. Takada, N. Koshizaki, and K. Sasaki, "Structure and size control of ZnO nanoparticles by applying high pressure to ambient liquid in liquid-phase laser

ablation”, *Appl. Phys. A*, **110**, 779 (2013) (査読有), DOI: 10.1007/s00339-012-7152-7.

N. Takada, A. Fujikawa, N. Koshizaki, and K. Sasaki, “Effect of ultrasonic wave on the syntheses of Au and ZnO nanoparticles by laser ablation in water”, *Appl. Phys. A*, **110**, 835 (2013) (査読有), DOI: 10.1007/s00339-012-7161-6.

Z. Swiatkowska, K. Koga, K. Kawaguchi, H. Wang, A. Pyatenko, and N. Koshizaki, “Pulsed laser irradiation of colloidal nanoparticles: A new synthesis route for the production of the non-equilibrium bimetallic alloy submicrometer spheres”, *RSC Advances*, **3**, 79 (2013) (査読有) DOI: 10.1039/C2RA22119E.

H. Wang, L. Xiangyou, A. Pyatenko, and N. Koshizaki, “Gallium phosphide spherical particles by pulsed laser irradiation in liquid”, *Science of Advanced Materials*, **4**, 544 (2012) (査読有), DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2012.1305>.

W. Soliman, N. Takada, and K. Sasaki, “Effect of water pressure on size of nanoparticles in liquid-phase laser ablation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 108003 (2011) (査読有), doi: 10.1143/JJAP.50.108003.

W. Soliman, T. Nakano, N. Takada, and K. Sasaki, “Modification of Rayleigh-Plesset theory for reproducing dynamics of cavitation bubbles in liquid-phase laser ablation”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 116202 (2010) (査読有), doi: 10.1143/JJAP.49.116202.

W. Soliman, N. Takada, and K. Sasaki, “Growth processes of nanoparticles in liquid-phase laser ablation studied by laser-light scattering”, *Appl. Phys. Express* **3**, 035201 (2010) (査読有), doi: 10.1143/APEX.3.035201.

K. Sasaki, T. Nakano, W. Soliman, and N. Takada, “Effect of pressurization on the dynamics of a cavitation bubble induced by liquid-phase laser ablation”, *Appl. Phys. Express* **2**, 046501 (2009) (査読有), doi: 10.1143/APEX.2.046501.

[学会発表](計145件)

高田 昇治, 後藤 博, 佐々木 浩一, 竹内 将人, シティ マームダー, ワーユディオ ノ, 後藤 元信, 「超臨界流体中レーザーアブレーションプロセスの考察とナノ粒

子生成」, 日本化学会第 94 春季年会 (名古屋大学, 2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日) (招待講演).

佐々木 浩一, 「液中レーザーアブレーションによるナノ粒子合成反応場のレーザー散乱計測」, 仙台“プラズマフォーラム”平成 25 年度 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「プラズマナノバイオ・医療の基礎研究」/プラズマ・核融合学会 2013 年度専門委員会「プラズマ理工学と医学・農学の融合科学」共催研究会 (東北大学, 2013 年 11 月 1 日 ~ 2 日) (招待講演).

佐々木 浩一, 「液相レーザーアブレーション誘起キャビテーションバブルのダイナミクスと ナノ粒子生成における役割」, プラズマ・核融合学会第 29 回年会 (クローバープラザ 2012 年 11 月 27 日 ~ 30 日) (招待講演).

佐々木 浩一, 「超臨界流体中のプラズマ計測」, 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会第 103 回研究会 (ホテル森本, 2011 年 12 月 9 日) (招待講演).

K. Sasaki and N. Takada, “Physical control of plasma and cavitation bubble in liquid-phase laser ablation” 3rd International Conference on Plasma Nanotechnology and Science (Nagoya, Japan, 2010 年 3 月 11 日 ~ 12 日) (招待講演).

K. Sasaki, “Liquid-phase laser ablation” 19th International Symposium on Plasma Chemistry (Bochum, Germany, 2009 年 7 月 27 日 ~ 31 日) (招待講演).

[図書](計2件)

K. Sasaki, “Dynamics of liquid-phase laser ablation”, in *Laser Ablation in Liquids* (ed. G. Yang, Pan Stanford Publishing, 2012) pp.269-297

N. Koshizaki and Y. Ishikawa, “Fabrication of inorganic compound nanostructures by laser irradiation in liquid: oxides, hydroxides, carbides, etc.”, in *Laser Ablation in Liquids* (ed. G. Yang, Pan Stanford Publishing, 2012) pp.479-548.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 浩一 (SASAKI, Koichi)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 5 0 2 3 5 2 4 8

(2) 研究分担者

越崎 直人 (KOSHIZAKI, Naoto)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 4 0 3 4 4 1 9 7