

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04629

研究課題名(和文)2パルス励起プロセスを用いた非平衡的ナノ結晶成長制御

研究課題名(英文)Control of non-equilibrium nanocrystal growth by using 2 pulse excitation process

研究代表者

梅津 郁朗 (Umezu, Ikurou)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：30203582

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：パルスレーザーアブレーション技術を発展させ、2つのパルスレーザーとターゲットを用いることによって、パルス励起プロセスの特色を活かした複合ナノ粒子の構造の制御を目指した。ナノ粒子形成の源となる2つのターゲットから放出された原子種(プルーム)の衝突過程の観察を行った。その結果、衝突の影響を系統的に明らかにし、特に雰囲気ガス圧力が高い場合にはプルームの進展過程で発生した衝撃波の影響が重要であることを示した。このようにプルーム衝突の影響の系統的な理解によって、2パルス励起プロセスを用いた複合ナノ粒子の構造の制御に重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：We proposed double pulsed laser ablation, which use two targets and two lasers. Atomic species ejected from targets, that is called plume, play important role to form nano-particles. We observed expansion dynamics of colliding two plumes. We systematically clarified effect of collision of two plumes. We found that the counter shockwave on the expanding plume is very important at higher background gas pressure. Our results are important to control structure of nanoparticle complex by using two pulsed excitation processes.

研究分野：半導体レーザープロセッシング

キーワード：レーザープロセッシング ナノ粒子 レーザーアブレーション 半導体 複合ナノ粒子 プラズマ衝突  
光触媒

### 1. 研究開始当初の背景

パルスレーザーアブレーション(以下PLA)は極めて強い非平衡プロセスであり、これを用いたガス中でのナノ結晶生成が知られている。ナノ結晶成長はパルスレーザー励起後の過渡的過程であり、これが制御できれば熱力学的安定性に制限されない、自由度の高いナノ構造体の形成が期待できる。そこで筆者は、ナノ結晶形成中に第二PLAによるプルームを衝突させるダブルPLA(DPLA)法を提案している。これまでに対向プルームの影響が雰囲気ガス圧力に依存することは明らかにされていたが、定量的解釈はなされていなかった。

### 2. 研究の目的

上述の背景を受け、本研究では対向プルームの影響を定量的に取り扱い、DPLAの素過程を明らかにすることを目的とした。またその結果から、対向プルームがナノ粒子生成に与える影響を明らかにし、複合ナノ粒子生成に関して設計指針を得ること、具体的なデバイスとして複合ナノ粒子を作成し光触媒機能性の評価をすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

DPLAの実験は単原子半導体のSi及びGeターゲットの組み合わせ、及び酸化物半導体と金属の組み合わせである $Nb_3O_5$ とNiのターゲットの組み合わせで行った。ターゲットの配置図は図1に示す。計算機シミュレーションは二次元軸対称圧縮性オイラー方程式を支配方程式とし、汎用流体解析ソフトANSYS Fluentを用いて行った。複合ナノ構造を持つ光触媒機能の評価としてはPLA法を用いて $TiO_2$ とAuナノ粒子の複合構造を用い、Auの表面局在プラズモン共鳴を用いた光触媒機能の向上を評価した。

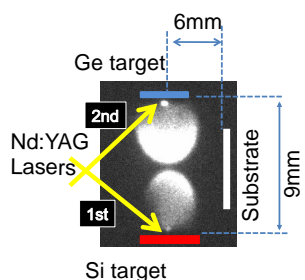


図1 ターゲットの配置図

### 4. 研究成果

本研究の最も大きな成果は、対向プルームの衝撃波による影響を明らかにしたことである。これまでの研究よりも雰囲気ガス圧力を高くすることによって、プルーム同士は混合せずに、衝突によって後退する現象が実験的に観察された。図2に測定されたSiの発光強度を縦軸進展距離、横軸時間とした等高線図として示す。図中でSiターゲットは0mmの位置にある。500Pa以上ではDPLAはSPLAに比べて進展が抑制され、さらに

後退している(負の速度を持つ)ことがわかる。DPLAにおいてGeの発光を重ねると図3のようになる。図3ではGeターゲットは9mmの位置にある。500Paではプルームは中央部分でほぼ停滞し、3000Paでは両者が混ざることなく、反発し(負の速度となり)分離していることがわかる。

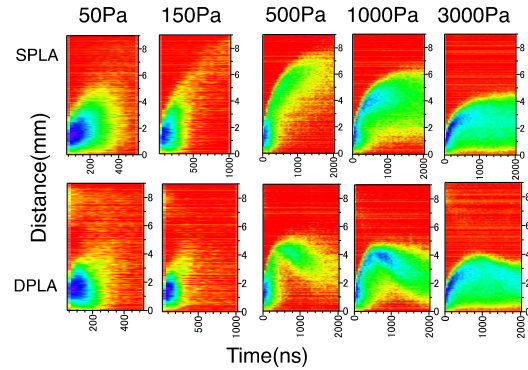


図2 Si プルームの進展

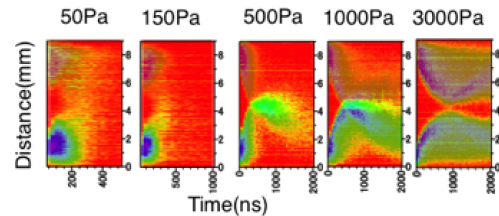


図3 DPLAでのSiとGe プルームの進展

このように二つのプルームは系統的に相互浸透、停滞、後退することを明らかにした。ガス圧力が低い時には、プルームの平均自由行程が長くクヌーゼン数は小さい。クヌーゼン数が0.01程度よりかなり小さい場合には相互浸透をする。ガス圧力の上昇とともにクヌーゼン数は上昇し、衝撃波の形成が顕著となる。実験結果を解析すると、進行するプルームの最前面と対向プルームによって発生する衝撃波面とが衝突したのちに、プルームが後退するという結果が得られた。

対向衝撃波面のプルーム進展に対する影響を考察するために、衝撃波管で用いられる一次元モデルで解析を行った。一次元モデルの枠組みの範疇では、コンタクトフロント(プルームと雰囲気ガスの界面)前後の衝撃インピーダンスの比によってプルームの後退、停滞、前進が決まる。すなわち、高ガス圧力下でプルームが後退しているという結果は、高ガス圧力下では強い衝撃波が形成され、それによってコンタクトフロント前面にあるバックグラウンドガスの温度が変化し、その結果衝撃インピーダンスが変化するためであると考えられる。

実際のプルームは3次元の点源爆発であり、より定量的な議論は計算機による流体シミュレーションに委ねる必要がある。流体シミュレーションの結果からも衝撃波によるプルームの後退が確認された。この計算結果に

よれば衝突後の雰囲気ガスの流速の変化が重要で、衝突後に雰囲気ガスの流速がターゲット方向へ変化することによってプルームの後退がおきているといえる。しかし、流体シミュレーションからはクヌーゼン数が小さく、流体近似が成立しない領域の挙動は再現できない。本研究の結果では流体近似と分子流近似時の境界領域でのプルームの停滞層の形成が観察されており、境界領域の物理を開拓する良いモデルともなりうる。

図3にはSiおよびGeの中性種の発光のみを示しているが荷電粒子の発光を観察すると進展は中性種よりも遅くなっている。これは荷電粒子の持つ電荷の影響と考えられ、衝突するプラズマという観点からも興味深い実験結果となっている。流体シミュレーションではプルーム自体の混合はないが、衝突後、乱流による混合が確認され、プルーム内で独立に形成された二種類のナノ粒子は乱流によって結合するものと考えられる。実験の結果もこれを支持し、プルームが後退する高いガス圧力下であっても堆積したナノ粒子は混合している。

本研究の結果から衝撃波の形成と平均自由行程を制御することによってプルーム進展を相互浸透、停滞、後退と制御することが可能であるという統一的な物理モデルを構築することが可能となった。これまでに対向衝撃波の影響を明らかにした例はなく、材料創成の観点にとどまらず、プラズマ物理や流体力学的観点からも新しい視点を与えた汎用性のあるモデルとなっている。このモデルに従って混晶ナノ粒子、異種結合型ナノ粒子、コアシェル型ナノ粒子の構造正義の可能性が示唆された。

実際のナノ粒子複合構造としてはTiO<sub>2</sub>とAuの異種結合に関する研究を行った。これは金属であるAuのプラズモン共鳴吸収を利用してTiO<sub>2</sub>ナノ結晶の光触媒機能の向上をめざすものである。そのためにTiO<sub>2</sub>ナノ結晶薄膜上にAuナノ粒子を担持させるプロセスを構築した。その結果、Auナノ粒子特有の局在表面プラズモン共鳴吸収による可視光での光触媒機能の発現を確認した。しかし、光触媒の効率はAuの被覆率に依存し、最適化構造に関してはより詳細な研究が必要となる。

以上をまとめると対向プルームの影響をクヌーゼン数から分子流的領域と流体的領域に整理し、流体領域で強い衝撃波を形成した場合には衝撃波との衝突によってプルームの混合を避けられることを明らかにした。また、プラズマ衝突の観点からも系統的かつ新しい知見を得た。本研究の結果は衝撃波を利用した新しい非平衡的複合ナノ粒子創成技術を開拓するものである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 9件)

[1] K. Katayama, Y. Horai, H. Fukuoka, T. Kinoshita, T. Yoshida, T. Aoki, and I. Umezu, “Effect of counter shock wave on the expanding plume,” *Applied Physics A*, vol. 124, no. 2, pp. 045328–4, Jan. 2018.

DOI: 10.1007/s00339-018-1577-6

[2] T. Kinoshita, H. Fukuoka, and I. Umezu, “Numerical Analysis of Behavior on Opposing Unsteady Supersonic Jets in a Flow Field with Shields,” *Materials Science Forum*, vol. 910, pp. 96–101, Jan. 2018.

DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.910.96

[3] M. Mantoku, M. Ichida, I. Umezu, A. Sugimura, and T. Aoki-Matsumoto, “Lasing in organic mixed-crystal thin films with cavities composed of naturally formed cracks,” *Optics Letters*, vol. 42, no. 8, pp. 1528–1531, Apr. 2017.

DOI: 10.1364/OL.42.001528

[4] M. Ichida, K. Nagao, Y. Ikemoto, T. Okazaki, Y. Miyata, A. Kawakami, H. Kataura, I. Umezu, and H. Ando, “e-beam irradiation effects on IR absorption bands in single-walled carbon nanotubes,” *Solid State Communications*, vol. 250, pp. 119–122, Jan. 2017.

DOI: 10.1016/j.ssc.2016.11.023

[5] T. Yoshida, T. Watanabe, F. Kikuchi, T. Tabuchi, I. Umezu, and M. Haraguchi, “Pulsed-laser-deposited TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films supporting Au nanoparticles for visible-light-operating plasmonic photocatalysts,” *Applied Physics A*, vol. 122, no. 5, p. 37, Apr. 2016.

DOI: 10.1007/s00339-016-0035-6

[6] I. Umezu, Y. Hashiguchi, H. Fukuoka, N. Sakamoto, T. Aoki, and A. Sugimura, “Dynamics of colliding laser ablation plumes in background gas,” *Applied Physics A*, vol. 122, no. 4, p. 485, 2016.

DOI: 10.1007/s00339-016-9993-y

[7] M. Naito, R. Yamada, N. Machida, Y. Koshihara, A. Sugimura, T. Aoki, and I. Umezu, “Pulsed laser irradiation-induced microstructures in the Mn ion implanted Si,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol. 365, pp. 110–113, Dec. 2015.

DOI: 10.1016/j.nimb.2015.07.073

[8] M. Inada, H. Yamamoto, M. Gibo, R. Ueda, I. Umezu, S. Tanaka, T. Saitoh, and A. Sugimura, “Crossover from Efros–Shklovskii variable range hopping to nearest-neighbor hopping in silicon nanocrystal random network,” *Appl. Phys. Express*, vol. 8, no. 10, p. 105001, Sep. 2015.

DOI: 10.7567/APEX.8.105001

[9] I. Umezu and T. Yoshida, “Hierarchical Structure of TiO<sub>2</sub> Nano-aggregates Prepared by Pulsed Laser Ablation in Background Gas,” *IEEE Trans. EIS*, vol. 135, no. 9, pp. 1055–1059, 2015.

DOI: 10.1541/ieej.135.1055

[学会発表](計 24 件)

# 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会  
2018 年 3 月 17 日(土) ~ 20 日(火)

早稲田大学 西早稲田キャンパス

[1] [19a-A404-5] 気相パルスレーザーアブレーション法による Au ナノ粒子担持 TiO<sub>2</sub> ナノ構造体の紫外光誘起光触媒活性  
今井武史、田淵武尊、吉田岳人、梅津郁朗、原口雅宣

[2] [19a-A404-8] パルスレーザーアブレーションにおける対向衝撃波のプルームダイナミクスへの影響

片山 慶太、木下 稔基、福岡 寛、吉田 岳人、青木 珠緒、梅津 郁朗

[3] [19a-A404-6] 気相パルスレーザーアブレーション法による Ag ナノ粒子構造体の作製とその構造制御

荒木崇志、吉田岳人、梅津郁朗、原口雅宣

# 平成 29 年度衝撃波シンポジウム

平成 30 年 3 月 7 日(水) ~ 9 日(金)

東北大学片平さくらホール

[4] [1C1-2] レーザーアブレーションによって発生するプラスト波の衝突過程における音響インピーダンス整合の効果

片山慶太、蓬萊祐貴、中村亘、木下 稔基、福岡寛、吉田岳人、青木珠緒、梅津郁朗

[5] [1C1-3] 対向する非定常超音 噴流および衝撃波の衝突過程に関する研究

木下稔基、片山慶太、福岡寛、梅津郁朗

# 一般社団法人レーザー学会学術講演会、第 38 回年次大会

平成 30 年 1 月 24 日(水) ~ 26 日(金)

京都市勤業館みやこめッセ

[6] [25D7] パルスレーザー誘起プルームの衝突による形状変化

中村 亘、片山 慶太、青木 珠緒、梅津 郁朗

[7] [24F3] アントラセン単結晶の室温下におけるレーザー発振

多田 圭佑、市田 正夫、梅津 郁朗、大河内 裕斗、青木 珠緒

# Plasma Conference 2017

2017 年 11 月 20 日(月) ~ 24 日(金)

姫路商工会議所

[8] パルスレーザーアブレーションで発生させた 2 つのプラズマ衝突に対する衝撃波の影響

片山慶太、木下稔基、福岡寛、吉田岳人、青木珠緒、梅津郁朗

# The 14th International conference on laser ablation 2017 (COLA 2017)

Marseille, France, 4- 8 September 2017

[9] Effect of counter shockwave on the expanding plume

K. Katayama, Y. Hourai, H. Fukuoka, T.

Yoshida, T. Aoki, I. Umezu

# 2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会

パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

2017 年 3 月 14 日(火) ~ 17 日(金)

[10] [14a-512-8] パルスレーザーアブレーションにおけるプルーム衝突過程での衝撃波の影響

片山慶太、中村亘、蓬萊祐貴、福岡寛、吉田岳人、青木珠緒、梅津郁朗

[11] [16p-B5-7] 硫黄を過飽和ドーブした Si 単結晶の赤外吸収と光電気伝導利得

早瀬弘基、長尾克紀、中井達也、細見勇登、内藤宗幸、青木珠緒、梅津郁朗

[12] [17a-P4-15] アントラセン単結晶のレーザー発振しきい値の温度依存性

多田圭佑、市田正夫、梅津郁朗、青木珠緒

# レーザー学会学術講演会第 37 回年次大会

2017 年 1 月 7 日(土) ~ 9 日(月)

徳島大学 常三島キャンパス

[13] [D508a11108] ダブルレーザーアブレーション中でのプルーム衝突とナノ粒子生成  
梅津郁朗、福岡寛 (招待講演)

[14] [D508a11109] ダブルパルスレーザーアブレーションにおける衝撃波のプルーム進展への影響

片山慶太、福岡寛、吉田岳人、青木珠緒、梅津郁朗

# 2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会

2016 年 9 月 13 日(火) ~ 16 日(金)

朱鷺メッセ(新潟県新潟市)

[15] [14a-C31-5] ダブルパルスレーザーアブレーションでのプルーム衝突による凝集構造への影響

片山慶太、吉田岳人、福岡寛、青木珠緒、杉村陽、梅津郁朗

# 2016 年 第 63 回応用物理学会春季学術講演会

2016 年 3 月 19 日(土) - 22 日(火)

東工大太岡山キャンパス

[16] [19a-P3-11] 有機薄膜混晶内の亀裂で構成されるキャビティからのレーザー発振  
萬徳匡昭、市田正夫、梅津郁朗、杉村陽、青木珠緒

[17] [19p-W321-14] ダブルレーザーアブレーション法におけるプルーム衝突に対する励起時間の影響

浜岡克佳、福岡寛、杉村彰、梅津郁朗

[18] [19p-W321-13] ダブルパルスレーザーアブレーションによる TiO<sub>2</sub> と Ni のプルーム衝突過程

片山慶太、浜岡克佳、青木珠緒、福岡寛、吉田岳人、杉村陽、梅津郁朗

# 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会

名古屋国際会議場

2015年9月13日(日) ~ 16日(水)

[19] [14a-2F-9] パルスレーザーアブレーション過程で生成するナノ結晶とデブリの空間分布

蓬菜祐貴、福岡寛、杉村陽、青木珠緒、梅津郁朗

[20] [15a-2S-7] Ti を過飽和ドーブした Si 単結晶の光吸収と光電気伝導の相関

藪慶太郎、川邊大介、小柴悠資、杉村陽、青木珠緒、梅津郁朗

# The 13th Conference on Laser Ablation (COLA-2015), Cairns, Australia, 31 August - 4 September 2015

[21] I. Umezu, Y. Hashiguchi, H. Fukuoka, N. Sakamoto, T. Aoki, A. Sugimura

Dynamics of laser ablated colliding plumes in background gas

[22] T. Watanabe, F. Kikuchi, T. Tabuchi, T. Yoshida, I. Umezu, M. Haraguchi

TiO<sub>2</sub> PLD nanocrystalline films supporting Au nanoparticles for application to visible-light-operating plasmonic photo catalysts

[23] E. Ueno, N. Fukuda, M. Yaga, I. Umezu, M. Han, T. Takiya

Numerical analysis of flow field during laser ablation process for formation of Si clusters

# The EMN Cancun Meeting 2015, Cancun, Mexico. June 8 to 11, 2015.

[24] Takehito Yoshida and Ikuro Umezu  
TiO<sub>2</sub>-based nanostructures for photocatalytic applications synthesized by vapor-phase pulsed laser ablation  
(Invited)

〔図書〕(計 1件)

梅津郁朗、青木珠緒 (分担執筆)

技術情報協会、電気特性の測定、評価とデータ解釈、2015、11-20 頁

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梅津郁朗 (UMEZU Ikuro)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：30203582

### (2) 研究分担者

吉田岳人 (YOSHIDA Takehito)

阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・教授

研究者番号：20370033

### (3) 研究分担者

福岡寛 (FUKUOKA Hiroshi)

奈良工業高等専門学校・機械工学科・准教

授

研究者番号：40582648

### (4) 研究分担者

青木珠緒 (AOKI Tamao)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：80283034