

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21510114

研究課題名（和文）

超音波支援液相レーザーアブレーションによる高効率ナノ粒子創製技術の開発

研究課題名（英文）

Development of high efficient synthesis technologies by liquid-phase laser ablation with superposing ultrasonic wave.

研究代表者

高田 昇治 (TAKADA NORIHARU)

名古屋大学・工学研究科・技術専門職員

研究者番号：50422788

研究成果の概要(和文)：液相レーザーアブレーションにおいて超音波を重畳することにより、レーザー誘起反応場が変化した。アブレーションプラズマは、音圧の負位相において積算発光強度が増加し、レーザー誘起キャビテーションバブルは、音圧によって駆動され、膨張・収縮・崩壊を繰り返すことを明らかにした。更に、超音波重畳によって引き起こされる反応場の状態変化が、微粒子の生成効率や結晶性を増大させることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We examined the effects of superposing an ultrasonic wave on laser-induced plasma and cavitation bubble in liquid-phase laser ablation. The integrated optical emission intensity from ablation plasma was enhanced at negative phase of the wave. The repetitive formation and collapse of the cavitation bubbles was driven at the same frequency as the ultrasonic wave. Additionally, we revealed that the production rate and the crystallinity of nanoparticles were enhanced by superposing the ultrasonic wave.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料創製、液相レーザーアブレーション

## 1. 研究開始当初の背景

レーザーアブレーション法を用いた微粒子創製は、これまで、減圧環境下の気相雰囲気中で行われてきた。ところが、近年、液相レーザーアブレーション法を用いた微粒子創製に関する研究が、国内外で数多く報告されている。この方法は、液体中に浸されたターゲットを対象としてレーザーアブレーションを行うものであり、生成された全粒子を液体の中で捕獲できるために回収率が高く、気相中の場合のように高価な真空排気設備などが不要であることが利点として挙げら

れる。本手法では、レーザー照射後、最初にターゲットより数百 $\mu\text{m}$ 離れた位置にアブレーションプラズマが形成される。これは、液体によってその拡散が抑制されることが原因であり、気相中の場合と比較してより高温・高圧状態となることから、ダイヤモンドのような通常高圧相でしか観測されない特異な特徴を有する微粒子が容易に生成されるのではないかと期待されている。プラズマが消滅すると、レーザー照射位置から伝搬する衝撃波が観測される。その後、レーザー照射位置から気泡の形成が始まる。気泡は順次、

膨張、収縮、崩壊をし、崩壊時には再び衝撃波が観測される。これは、気泡崩壊時に気泡内が高温・高圧状態となり、ターゲット表面が壊食されることが原因と考えられる。この衝撃波発生後、気泡の膨張、収縮、崩壊のサイクルが数回繰返される。アブレーションによってターゲットから放出された原子状の粒子が、微小空間であるプラズマやバブルの高温・高圧反応場内で成長すると考えられる。また、液相と気相の界面においても、物理的に生じる現象に液体の化学的な反応が重畳し複雑な相互作用が生じていると推測される。故に、これらの反応場の状態を制御することが生成される微粒子の特徴・特性を制御することになると思われる。即ち、制御可能な微粒子生成プロセスには、レーザー誘起反応場の制御が重要であると考えられる。

## 2. 研究の目的

液相レーザーアブレーションに定常的に発生するキャビテーションの崩壊（表面壊食現象）を組み合わせると、表面から放出された粒子が高効率に原子状に分解されて、サイズの揃ったナノ粒子が高効率に生成されるのではないかと考えた。更に、反応場と液体との界面で生じる相互作用が増大されて、効果的に機能性粒子が生成されると推測した。そこで、本研究では、レーザーによって誘起される反応場の状態を制御するために超音波振動による音響圧力振動場を用いることを提案した。照射位置において付加される圧力変化を制御することにより微粒子の特性を選択して生成できる可能性がある。従って、本研究では、ナノサイズの機能性粒子を制御して高効率に生成するために、液相レーザーアブレーションに超音波振動場（キャビテーション効果）を相乗させることの有効性を検証する。超音波の印加により高温・高圧反応場であるレーザー誘起アブレーションプラズマやキャビテーションバブルがどのような影響を受けるのかを調べる。また、生成されるコロイド状微粒子の特性評価を行い、微粒子の特徴・特性に超音波が与える影響について調査して、高効率ナノ粒子創製技術の開発に結びつけることが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

コンテナ型容器内に蒸留水を満たし、その中にターゲットを設置した。容器底部に超音波振動子を取り付け、32 -135 kHz の周波数の音波を水中上方に向かって伝搬させた。波長 532 nm あるいは 1064 nm、パルス幅 10 ns の YAG レーザー光を約 0.08-20 mJ/pulse のエネルギーでターゲットに集光照射した。超音波の異なる位相のタイミングでレーザー照射を行い、その違いを調べた。ターゲット前面に発生するキャビテーションバブルの

サイズ及びアブレーションプラズマの積算発光強度の時間変化を ICCD カメラによって測定し、超音波振動場の有無による違いを調べた。コロイド状微粒子のサンプルを生成する際には、コンテナ型容器内に小さなガラスセルを導入し、そのセル内にターゲットを設置してレーザー照射を行った。生成した微粒子を SEM、TEM、XRD 等を用いて分析し、微粒子の特徴・特性に及ぼす超音波重畳の効果を調べた。

## 4. 研究成果

(1) 印加する超音波の周波数を 32 kHz、電力を 30 W に固定をしてレーザー誘起高温・高圧反応場に与える影響を観察した。

① 超音波の異なる位相においてレーザー照射を行い、プラズマからの積算発光強度を ICCD カメラ画像より算出した。レーザーパルスエネルギーは 0.36 mJ であった。図 1 にその結果を示した。図には、照射位置における超音波による圧力変化が実線で示されている。音圧位相が負の場合に、発光強度が増加することがわかった。発光強度の空間分布を調べてみると変化がなかったことから、発光強度増加の要因は、プラズマの拡がりではなく発光種の変化に因ると推測される。圧力が減少すると、沸点が減少することから、水中からプラズマに取り込まれる分子等の割合が増加することが、発光強度の増加に結びついていると推測した。

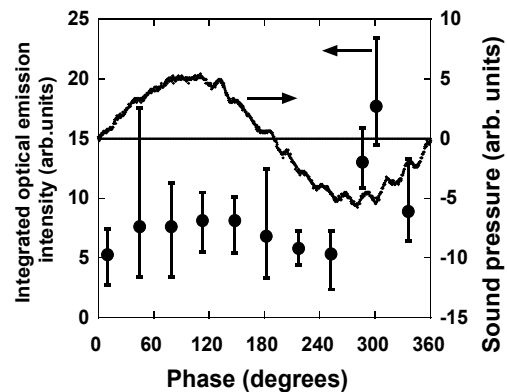


図 1 レーザー照射時の超音波位相とプラズマからの積算発光強度の関係

② レーザーパルスエネルギーを 80  $\mu$ J とし、レーザー照射時における超音波の位相が 72 度の時に観測されたレーザー照射後のキャビテーションバブル径の時間変化を図 2 に示した。図では、超音波印加の有無によるバブルサイズの時間変化の違いが示されている。参照のために、照射位置における印加された超音波による圧力変化が実線で示されている。超音波を印加しない場合には、第一バブルのサイズは約 150  $\mu$ m まで膨張し、

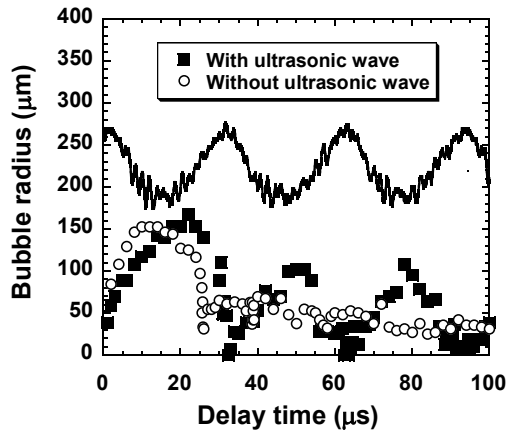


図 2 超音波印加の有無によるレーザー照射後のバブル径の時間変化

収縮・崩壊をしている。しかし、第二、第三のバブルは、エネルギー消費によりバブルサイズが小さくなり次第に運動を伴わないバブルへと変化していく様子が見られる。一方、超音波を印加した場合には、第一バブルに比べてサイズは小さいが、第二、第三のバブルは一定のサイズで持続しているのがわかる。このバブルの振動は、数 ms まで継続していた。また、次第に超音波の周期に同期して、バブルが膨張・崩壊をしていることがわかった。即ち、レーザー誘起のバブルからバブルのエネルギーの減少に伴い超音波駆動のバブルに変化していることを明らかにした。加えて、崩壊時毎に衝撃波が発生していることを確認した。繰返しターゲットの表面壊食が起こり、微粒子の生成が生じていると考えられる。この音圧変動によって駆動されるバブルの振舞いは、レーザー照射時の位相やレーザーエネルギーに関係なく観測された。

(2) サンプルコロイドを作成するために 1.5 mJ のレーザーパルスをも 10 Hz で 20 分間ターゲットに連続照射した。作成したコロイドの分析には SEM、TEM、XRD を用いた。このとき印加した超音波の電力は 50W であった。

① ターゲットが金の場合

図 3 には作成したコロイドの光吸収特性を示した。図 3(a) に示したように超音波を印加することにより、吸光度が増加しているのがわかる。ここで、520 nm に見られる吸収ピークは、金の特徴的なプラズモン共鳴吸収ピークである。生成されるコロイドの色は、超音波の印加により薄いピンク色から濃いピンク色に変化した。一方、図 3(b) には、薄いピンク色から紫色に変色したコロイドの光吸収特性が示されている。このサンプルは、印加時の超音波が強く共鳴した（水面から蒸気が上がる）条件で作成された。吸収スペクトルは、520 nm よりも低波長側では、ほとん

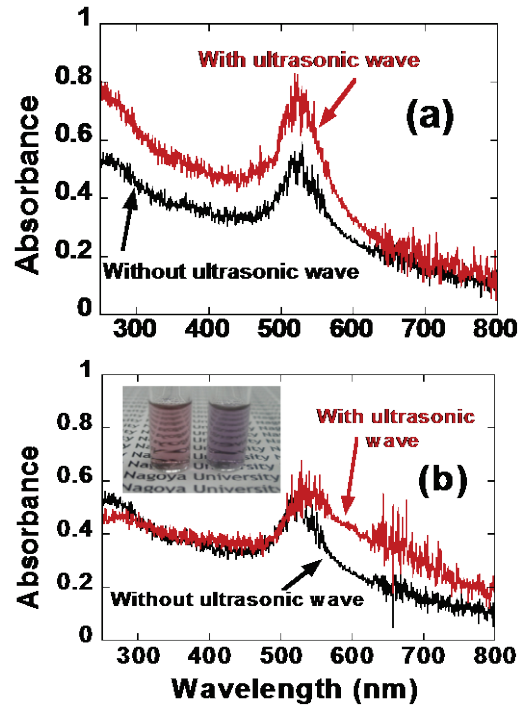


図 3 超音波の有無の場合に生成された金コロイドの光吸収特性。(a) 通常の超音波励起の場合、(b) 激しく励起された（共鳴的励起）場合

ど違いがないが、高波長側で吸光度が増加していた。以上の結果より、超音波を印加することにより生成される粒子数が増加して吸光度が増加していると考えられる。超音波印加により微粒子の生成効率が增加することを明らかにした。

図 3(b) に示したサンプルを SEM および TEM を用いて分析した。TEM 画像から評価した微粒子の粒径サイズ分布に違いはほとんど見られなかった。しかしながら、超音波を印加した場合に粒子間の凝集が観測された。加えて、図 4 で示したように、XRD によって粒子

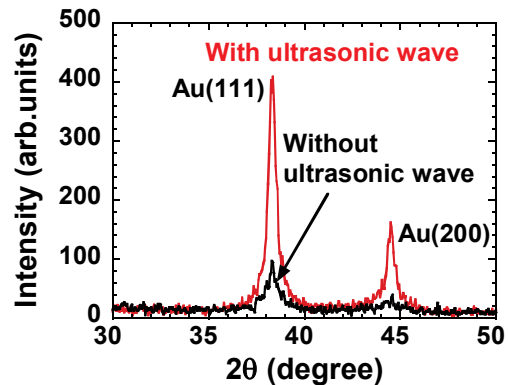


図 4 超音波の有無により生成されたコロイドの XRD 分析結果

の結晶性を調べたところ、(111)と(200)面の二つのピークが観測された。スペクトルピークの半値幅から評価される粒子の結晶子サイズは超音波によって増大することを明らかにした。

## ② ターゲットが亜鉛の場合

同様な実験は、亜鉛をターゲットにしても行った。得られたコロイドの光吸収特性は、金の場合と同じように、超音波を印加することにより吸光度が増加することを明らかにした。SEM、TEM 分析の結果は図 5 に示した。超音波を印加しない場合の生成物は、図 5(b)、(d)に示したように球状の粒子も存在しているが、主には花のような形状をした粒子が生成された。TEM による電子回折像や XRD の結果からこの特異な形状をした粒子はアモルファス構造であった。一方、超音波を印加した場合には、球状粒子が主な生成物であり、明らかな結晶性が確認された。(100), (002), (101)面にピークが得られており、ウルツ鉱型結晶構造を有する酸化亜鉛であることがわかった。従って、超音波の重畳により明らかに生成される微粒子の結晶性が向上したとまとめることができる。

(3) これまでの結果は、超音波の周波数を 32 kHz に固定をして行ってきた。一般的に低周波数である方が、より大きなキャビテーションバブルを発生できることが知られている。そこで、レーザー誘起の高温・高圧反応場に及ぼす効果について超音波の周波数による違いを調べた。図 6 に示したのは、レーザー照射時の位相を変化させ、周波数を 32, 82, 135 kHz とした場合のアブレーションプラズマからの積算発光強度の変化である。32kHzの結果は図 1 と同一である。図は最大値を規格化して示されている。周波数が高くなるほど負圧時に発光強度が増加する度合いが減少することがわかった。また、レーザー誘起のキャビテーションバブルに及ぼす影響についても調べた。周波数が高くなると超音波によって駆動されるバブルのサイズが減少することになるが、膨張・収縮・崩壊のサイクルがターゲット表面上で繰り返す現象は確認されなかった。即ち、ターゲット表面でバブルが崩壊し、その際にターゲットが削られ生成効率の増大に寄与するという観点からは、低周波数の超音波を用いた方が効果的であるという結果であった。

以上の結果をまとめると、次のとおりである。液相レーザーアブレーションに超音波を重畳すると、1)微粒子生成反応場であるレーザー誘起のアブレーションプラズマやキャビテーションバブルの振舞いに影響を与えた。反応場の圧力や温度等の状態変化が生じていると考えられる。2)また、微粒子の生成効

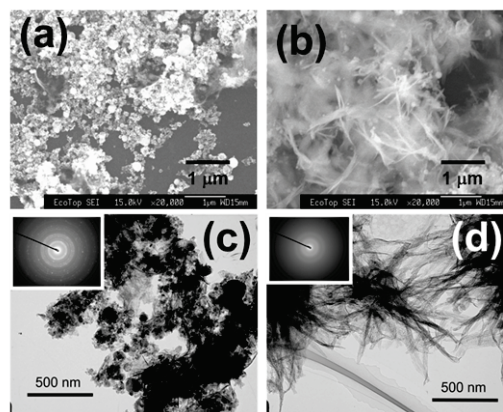


図 5 生成された ZnO 粒子の SEM ((a)-(b)) 及び TEM((c)-(d)) 画像、超音波有((a), (c)) と超音波なし((b), (d))

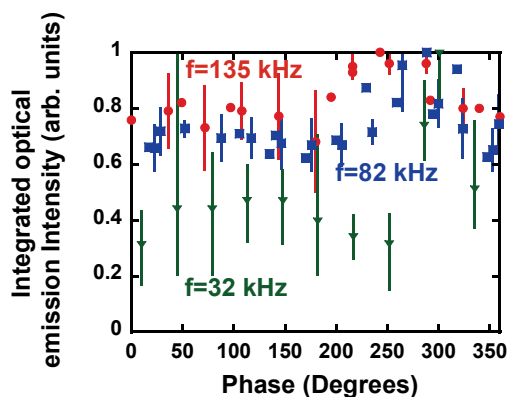


図 6 レーザー照射時の超音波位相変化によるプラズマからの積算発光強度の超音波周波数依存性

率が増加する事を明らかにした。3)更に、微粒子の結晶性が增大することを明らかにした。ターゲットに亜鉛を用いた場合には、その形状も大きく変化することを示した。4)超音波の周波数が低い方がレーザー誘起反応場に及ぼす影響が大きいことを示した。

本研究では、微弱なレーザーエネルギーで生成される反応場を低電力の超音波で制御することを試みたが、より高効率を目指すには高レーザーエネルギーによって形成される反応場を高印加電力の超音波で制御することが必要であり、今後の研究課題である。

## 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 6 件)

- ① N. Takada, A. Fujikawa and K. Sasaki, Control of Plasma and Cavitation

Bubble in Liquid-Phase Laser Ablation Using Supersonic Waves, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 126201 (4 pages), 2011, 査読有, DOI: 10.1143/JJAP.50.126201.

- ② K. Sasaki and N. Takada, Liquid-phase laser ablation, Pure Appl. Chem, Vol. 82, No. 6, 1317-1327, 2010, 査読有, DOI: 10.1351/PAC-CON-09-10-23.
- ③ N. Takada, T. Nakano, and K. Sasaki, Formation of cavitation-induced pits on target surface in liquid-phase laser ablation, Appl. Phys. A, 101, 255-258, 2010, 査読有, DOI: 10.1007/s00339-010-5812-z.

[学会発表] (計 29 件)

- ① 高田昇治、越崎直人、佐々木浩一、超音波支援水中レーザーアブレーションによるナノ粒子生成における超音波周波数の効果、第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学 (東京都新宿区)、15P-GP7-3、2012 年 3 月 15 日.
- ② N. Takada, K. Sasaki, Synthesis of Au and ZnO nanoparticles by laser ablation in water with ultrasonic wave, 5th International Conference on Plasma Nanotechnology and Science, Inuyama (Aichi), Japan, P-55, 2012 年 3 月 9 日.
- ③ 高田昇治、佐々木浩一、水中レーザーアブレーションプラズマに対する重畳超音波の周波数の効果、Plasma Conference 2011、石川県立音楽堂 (金沢市)、22P072-P、2011 年 11 月 22 日.
- ④ N. Takada, A. Fujikawa, N. Koshizaki, K. Sasaki, Effect of Supersonic wave on the synthesis of nanoparticles in Liquid-phase laser ablation, 11th International Conference on Laser Ablation, Mexico, PM0-40, 2011 年 11 月 14 日.
- ⑤ N. Takada, K. Sasaki, Influence of changing frequency of superposed ultrasonic wave on reaction fields induced by laser ablation in water, The 32nd Symposium on Ultrasonic Electronics (USE 2011), 京都大学 (京都市), 2Pa4-12, 2011 年 11 月 9 日.
- ⑥ 高田昇治、佐々木浩一、超音波支援水中レーザーアブレーション反応場の周波数依存性、平成 23 年度電気関係学会東海支部連合大会、三重大学 (津市)、01-7、2011 年 9 月 26 日.
- ⑦ 高田昇治、越崎直人、清水禎樹、佐々木浩一、水中レーザーアブレーションによるナノ粒子創製に対する超音波印加の効果、第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学 (山形市)、1aB3、2011 年 9 月 1 日.

- ⑧ 藤川明紀、高田昇治、清水禎樹、越崎直人、佐々木浩一、液相レーザーアブレーション反応場への超音波印加によるナノ粒子結晶性の変化、第 31 回レーザー学会学術講演会、電気通信大学 (調布市)、09pVII-1、2011 年 1 月 9 日.

- ⑨ N. Takada, A. Fujikawa, A. Kono, Y. Shimizu, N. Koshizaki, and K. Sasaki, Effect of supersonic wave on the synthesis of Au nanocolloid by laser-ablation in water、第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム、横浜市開港記念会館 (横浜市)、P06、2010 年 12 月 20 日.

[その他]

ホームページ等

<http://www.echo.nuee.nagoya-u.ac.jp/~takada/takada.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高田 昇治 (TAKADA NORIHARU)

名古屋大学・工学研究科・技術専門職員

研究者番号: 50422788

### (2) 研究分担者

佐々木 浩一 (SASAKI KOICHI)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号: 50235248

### (3) 連携研究者なし