純水中レーザアブレーション法によるロッド状ナノ構造体の生成

Synthesis of rod-shaped nanostructures by pulsed-laser ablation in deionized water

○梶浦 佑介¹, 石原 隆一², 胡桃 聡³, 松田 健一³, 鈴木 薫³⁴ *Yusuke Kajiura¹, Ryuichi Ishihara², Satoshi Kurumi³, Ken-ichi Matsuda³, Kaoru Suzuki³⁴

Abstract: In this study, we have investigated that synthesized nanomaterials by pulsed-laser ablation in deionized water (PLA-DW) method. In order to enhance of crystallization of iron, blue continuous-wave CW laser beam was irradiated from cross direction over an iron target as collimated beam. The obtained products by PLA-DW shows spherical nanoparticles and its crystal structure was α -Fe₂O₃ surmised by electron diffraction. In the case of secondary CW laser-assisted (SCWLA)-PLA-DW, the synthesized nanomaterial has high-aspect ratio rod-shaped structure observed by TEM images. Additionally, chemical composition of the rod-shaped product has iron-based oxide analyzed by SEM-EDS elemental mapping.

1. はじめに

ナノ材料の多くはその形状や相、大きさに依存した 物性を示すことから、その制御法が重要視されている. ナノ材料の合成手法の1つとして液中パルスレーザア ブレーション法(液中 PLA 法)が存在する. これは,パ ルスレーザ光を溶媒中に設置されたバルク体に集光照 射し、ナノメートルサイズの粒子や構造体を含む分散 液を得る手法である。中でもレーザによって誘起され るプラズマ場に対し、外部より熱的あるいは電気的、 光学的な支援を行う液中 PLA 法印は,新規ナノ材料合 成手法として注目を集めている.筆者らは、青色の連 続発振(CW)レーザ光を照射しつつエタノール液中 PLA法を実行する二次レーザ支援液中 PLA法^[2]におい て、柱状に伸長された生成物が合成されることを見出 した. このような現象はレーザ光照射に起因する普遍 的な現象であるかを検討するため、溶媒の液体に純水 を用いた二次レーザ支援液中 PLA 法を行い, 生成物の 形態変化に関して実験的検討を行った.本稿ではその 結果について報告する.

2. 実験手法

Fig. 1 に実験装置を示す.一次レーザ源として Nd: YAG パルスレーザ(東芝製, LAY-616C)を用いた. 発振条件は波長 1064 nm, パルス幅 0.5 ms, レーザエ ネルギ 0.70 J/Pulse, 繰り返し周波数 5 Hz とした.石英 標準セル内部に Fe ターゲット (10 mm × 10 mm, 99.5 % purely)を設置し,溶媒として純水を 1 ml 投入した.パ ルスレーザ光は焦点距離 120 mm の集光レンズで溶媒 中にある Fe ターゲット表面へと集光照射され,このと



Fig. 1 Experimental set-up of secondary CW laser-assisted pulsed-laser ablation in deionized water

きレーザスポット直径は0.17 mmである.支援を行う 二次レーザ光(China Laser 製)は発振波長450 nm,レ ーザパワー500 mWのCW発振で、平行光としてFeタ ーゲット直上を通過させた.両レーザは同時に照射さ れ、その照射時間は10 minとした.レーザ照射後はフ オルムバール支持膜(STEM 製)に溶媒を数滴滴下し、電 子顕微鏡用試料とした.評価手法として、透過型電子 顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM、日立ハ イテク製 HF-2000S)を用いたナノ構造体の高倍率観 察及び制限視野電子線回折(Selected-area electron diffraction: SAED)による結晶の評価、走査型電子顕微鏡 に装備されたエネルギ分散型X線分光装置(SEM-EDS) による元素分析を行った.

3. 実験結果

3.1 純水中 PLA 法; PLA-DW

ターゲットに Fe, 溶媒を純水とし液中 PLA 法を行った.得られた典型的な生成物の TEM 像を Fig. 2 (a), (b) に示す. Fig. 2 (a) はナノ粒子凝集体の低倍率像を示す.

1:日大理工・学部・電気 2:日大理工・院(前)・電気 3:日大理工・教員・電気 4:日大・材料創造・先端材料センター

図から分かるように多数の粒子が確認でき,その粒子 は平均 10 nm 程度の大きさを持っていた.またその高 倍率像が Fig. 2 (b) である. Fig. 2 (b) にて示されてい る粒子には格子縞が見受けられ,生成物は結晶性を帯 びたものであると言える.Fig. 2 (a)より得られた電子線 回折像及び回折リング実測値(d-spacing)と対応する理 論値の表を Fig. 3 に示す.支持膜上のナノ粒子が多結 晶として近似され,回折像はデバイシェラーリングを 示した.測定を行ったカメラ長と電子線の波長から各 リングの面間隔を求めた結果,得られた回折像は α -Fe₂O₃ (JCPDS #89-0957)と誤差 5%以内で一致する結 果となった.

3.2 二次レーザ支援純水中 PLA 法; SCWLA-PLA-DW 3.1 と同様の試料条件に加え CW レーザ光を照射しつ つ純水中 PLA 法を行った. Fig. 4 典型的な生成物の TEM 像を示す. Fig. 4 (a) に示されている様なロッド状 に伸長した構造体が見受けられ,図にて示されている 形状のアスペクト比は 20 以上の,非常に直線性の良い 構造が観測された.高倍率像である Fig. 4(b)からは格 子縞が観測でき,この格子縞はロッド全体に一様に形 成されていたことから単結晶であると推測される. SEM-EDS による元素分析を行った結果を Fig. 5 に示 す.ロッド状の生成物からは OK 線と微弱ながら Fe K

線が観測された.生成物は鉄酸化物系の物質であると 推測でき, PLA-DW 法の試料と類似した結果を示した.

4. まとめ

Feをターゲット,純水を溶媒とした純水中PLA法を行った.生成物は10 nm 程度の粒子であり,結晶性を示した.青色レーザ光を支援として導入したものでは,ウィスカ状に形態変化を行った生成物が見受けられ,そのアスペクト比は20程度であった.

5. 参考文献

[1] P. Liu et al., H. Cui, C. X. Wang, and G. W. Yang: "From nanocrystal synthesis to functional nanostructure fabrication: laser ablation in liquid", Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 12, No. 16, pp. 3942-3952, (2010)

[2] 石原,相良,胡桃,松田,鈴木: 「二次レーザ支援 エタノール中パルスレーザアブレーション法による鉄 ナノ構造体の結晶化」, 電気学会論文誌 C, Vol. 135, No.9, pp. 1060-1065, (2015).



Fig. 2 TEM images of synthesized nanostructures prepared by PLA-DW- method. (a) A low-magnification image of typical nanostructures insert is corresponding SAED pattern, (b) A high magnification image of the synthesized nanoparticles.

11 O	Ring No.	d-spacing [Å]	α-Fe2O3 d-value [Å]	α-Fe2O3 hkl	Error [%]
	1	4.438	4.613	(003)	3.79
\bigcirc^{10}	2	2.720	2.713	(014)	0.26
$-\frac{4}{3}$	3	2.285	2.306	(006)	0.91
₹1	4	1.903	1.849	(204)	2.92
	5	1.560	1.608	(212)	2.99
	6	1.484	1.492	(124)	0.53
	7	1.356	1.391	(303)	2.51
	8	1.178	1.195	(132)	1.42
	9	1.132	1.145	(314)	1.13
	10	1.013	1.017	(405)	0.39
Sector Sector Sector	11	0.800	0.804	(424)	0.49

Fig. 3 SAED pattern corresponding to Fig. 2 (a) and data table of relative error between α -Fe₂O₃ (JCPDS card #89-0957) and d-spacing.



Fig. 4 TEM images of synthesized nanostructures prepared by SCWLA-PLA-DW method. (a) A typical rod-shaped structure, (b) A high-magnification image of the rod-shaped structure



Fig. 5 SEM-EDS elemental mapping images of rod-shaped nanostructure prepared by SCWLA-PLA-DW method.