



## 液中レーザーアブレーションによる金属ナノ粒子創製とその機構

橋本 修一

徳島大学大学院 理工学研究部 (〒770-8506 徳島市南常三島町2-1)

### Pulsed Laser-Ablation-Induced Fabrication of Metal Nanoparticles in Liquids

Shuichi HASHIMOTO

Department of Optical Science and Technology, University of Tokushima, 2-1 Minami-Josanjima, Tokushima, Tokushima 770-8506

(Received November 30, 2016)

This review deals with mechanistic aspects of pulsed laser-induced fabrication of noble metal nanoparticles. This fabrication method is developed over the past two decades and has attracted much attention of researchers in various fields including laser chemistry, materials chemistry and nanobiotechnology. Highlights of this review are advantages and disadvantages inherent to the fabrication method involving complex processes such as vapor bubble generation under high-intensity laser irradiation of microscopic metal surfaces, leading to nanoparticle formation.

**Key Words:** Laser ablation, Noble metal nanoparticle, Photothermal size reduction, Plasmonic bubbles

#### 1. はじめに

液中レーザーアブレーション (Pulsed Laser Ablation in Liquids: PLAL) によるナノ粒子作製は、パルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD) の応用技術である。PLDでは、真空チャンバーの中でターゲットにパルス光を照射して微粒子を蒸発させ、これを基板表面に堆積させて薄膜を作製するが、液中でレーザー照射を行うことで、ターゲットから放出される微粒子を溶媒分子で冷却し微粒子作製に応用しようという発想で始まった。1993年にHengleinら<sup>1)</sup>およびCottonら<sup>2)</sup>によって初めて報告されたが、2000年、真船ら<sup>3)</sup>のクラスター化学に基づく精密な研究を起点としてPLAL貴金属ナノ粒子作製法が確立し、またメカニズム解明が進展した。この後、PLAL法によるナノ粒子作製は全世界的に研究されるようになった。貴金属のみならず酸化物をはじめとしてあらゆる物質のナノ粒子化がレーザーを用いて行われるようになった。このような研究の拡がりの中で、Barcikowskiの提唱により、2010年より国際会議Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids: ANGEL (<http://angel-conference.org/>) が2年おきに開催されるようになり<sup>4)</sup>、2016年で第4回を数えた。毎回、新規参加者が増加しており、盛況である。2018年はフランス、リヨンで開催予定である。

PLAL法によるナノ粒子作製は還元剤を用いないため、毒性が少なく生体適合性の高いナノ粒子を作製できる利点がある。しかし、粒径分布の制御は容易でなく多分散な粒子になりやすい。粒子表面の化学状態はあまりよく

わかっていない。また、パルスレーザー照射でターゲットを破壊するほどの著しく高エネルギーを投入するため、高温・高圧やプラズマ発生などかなり激しい物理・化学過程が進行すると予想され、溶媒の熱分解等が起こっている可能性が十分にある。これらの複雑な過程を解明しつつ、制御性の高いナノ粒子の大量合成をめざして研究が行われている。

#### 2. 貴金属ナノ粒子の形成メカニズム

##### 2.1 液中レーザーアブレーション

PLAL法による貴金属ナノ粒子作製においては、通常、溶媒中に沈められたプレート状のターゲットにレンズで集光したパルスレーザーを連続照射する<sup>5)</sup>。よく使用されるレーザーとしては波長1064 nmおよび532 nmのナノ秒YAGレーザー、波長800 nmのフェムト秒チタン・サファイアレーザーなどがある。金属ターゲットを用いる代わりに粉末やコロイドなどに照射する場合もある。溶媒としては、水が最も一般的に用いられるが、アルコール、アセトンなども用いられた。ガラス容器や石英セルを用いる場合、ガラス壁を通して照射すると壁が破壊されるため、サンプル溶液の上から照射するが多い。金ターゲットにレーザー照射する場合、数分から数10分で溶液が赤く着色する。

PLALで起こる現象は非常に複雑である。金属ターゲットにレーザーを照射すると、まず、プラズマプルーム (plasma plume) が液中に向かって膨張を開始する。このプルーム中にアブレーションされた一次粒子、すなわ

ち、イオン、原子クラスター、微粒子が含まれている。同時に衝撃波の発生がおこる。プラズマブームは膨張しながら冷却され液中にエネルギーを放出する(時間スケール  $t = 10^{-10} - 10^{-7}$  s)。この現象の最中にキャビテーション気泡(cavitation bubble)が発生し、成長・崩壊を繰り返すうちにさらに衝撃波を発生する(Fig. 1, left)。このキャビテーション気泡がナノ粒子形成に重要な役割を果たすと考えられている。すなわち、ナノ粒子の生成はキャビテーション気泡の成長・崩壊中に起こり( $t = 10^{-6} - 10^{-4}$  s)、引き続いて( $t > 10^{-4}$  s)更なる粒子成長や凝集が起こると想像される。この場合、先に述べた一次粒子が相互作用して成長し、二次粒子になる。Plechら<sup>6)</sup>によれば、最初にできる気泡の上側部分では20-60 nmの粒子になり、気泡の崩壊により大部分の粒子はターゲットに引き戻される。先の気泡の圧縮と残った熱エネルギー放出により、ひきつづいて少し小さな二次気泡が形成し、再び粒子放出によって最終的に大きな粒子と小さな粒子の二極分布を生じる(Fig. 1, right)。これが、PLALで生成するナノ粒子のサイズ分布が大きい原因と考えられる。最近、金属ターゲットのアブレーション過程の詳細な分子動力学計算が報告されている<sup>7)</sup>。

## 2.2 金ナノ粒子のレーザーアブレーション

金属ターゲットのレーザーアブレーションでは光吸収および光励起後のエネルギー伝達を明確に定義することが難しい。また、高強度レーザーを集光するとプラズマ形成や高温高圧状態とそれに引き続く非常に複雑な現象が起こると予想される。これに対して、金属ナノ粒子の場合はバルクターゲットに比較して光吸収や励起緩和過程の理論的取り扱いが容易である。このことから、歴史的には、コロイド溶液中でのレーザーアブレーションの実験およびメカニズム解明の研究が進展した。しかし、ここでは、多くの場合、空間Gaussian分布のレーザーをそのビームサイズより大きい溶液に照射する問題がある。すなわち、照射レーザー強度の空間分布が存在するのみならず、溶液の大部分は照射を受けないことになる。実際は長時間攪拌しながら照射することで粒子あたり照射される回数を時間的に平均化している。ただし、何度も

照射される粒子や一度も照射されない粒子が存在し得る。なおレーザービーム体積対被照射溶液体積の問題を回避するため、マイクロキャピラリー中の溶液を照射することも考えられたが、本質的には変わらなかった。

溶液中の金・銀ナノ粒子にパルスレーザーを照射すると粒子のサイズ減少およびサイズ増大が起こる。多くの場合、サイズ減少が顕著に観測される。このサイズ減少については、大きく分けて2つのメカニズムが提唱されている。第一にクーロン爆発(Coulomb explosion)である<sup>8)</sup>。まずレーザー照射によって金属ナノ粒子のイオン化が起こる。水和電子が検出されるので、イオン化するのは間違いない。イオン化によって金属ナノ粒子が多価に帯電し、粒子は電荷の反発に耐えられなくなりばらばらのフラグメントに分解すると考えられた。この原理はレーリー・テラー不安定性(Rayleigh-Taylor instability)として知られる<sup>9)</sup>。ここで、どのようにしてナノ粒子が多価に帯電するかが疑問となる。この点に関して真船らはナノ粒子が高温になることによる熱電子放出を考えている<sup>10)</sup>。

サイズ減少のメカニズムとして第二に、光熱機構が知られる。幸田グループ(1999年)<sup>11)</sup>は金ナノ粒子コロイド溶液に波長532 nmのナノ秒レーザーを照射することによる微細化現象を観測した。レーザーフルエンスと照射時間を変化させながら、粒子のサイズ分布を測定した。彼らは、実験結果を説明するために、レーザー光の吸収と光熱変換による粒子温度の上昇に着目した。レーザー強度の増大とともにジュール加熱によって粒子温度が増大し、融点1337 Kで粒子が融解し、沸点3100 Kで粒子が沸騰して微細化すると仮定すると実験結果をよく説明した。レーザーフルエンスを上げていくと、まず、立方八面体のようなファセットを持った結晶形から球形になる。これが融点に達したことを示唆し、更にフルエンスを上げると沸点を超えるため、爆発的蒸発が起こって微細化する。モデルでは、1つの粒子に平均的なレーザー強度が当たることを考えており、レーザーの空間強度分布などは考慮されていないが、この光熱機構はナノ秒レーザー励起のようなプラズマ形成が起こらないパワー密度( $< 10^{12}$  W cm<sup>-2</sup>)でのレーザーアブレーション機構として適用性が高い。稲澤ら<sup>12)</sup>は光熱機構の範囲内で粒子サイズの二極分布を提唱した。これは、レーザーの空間強度分布のために同じフルエンスも微細化する粒子とそうでない粒子が存在することをよく説明する。

なお、フェムト秒レーザーの場合に限られるが、レーザー光と金ナノ粒子のプラズモン相互作用による近接場増強電場によりナノ粒子がアブレーションを受ける機構も提唱されている<sup>13)</sup>。

## 2.3 コロイド溶液のレーザー誘起サイズ減少

金ナノ粒子とレーザーの相互作用によるサイズ減少機構はレーザーのパルス幅に依存する。まず、フェムト秒レーザーの場合について記述する。Fig. 2は波長400 nmのフェムト秒レーザーパルスで直径55 ± 5 nmの金ナノ粒子コロイドに照射した場合の透過型電子顕微鏡

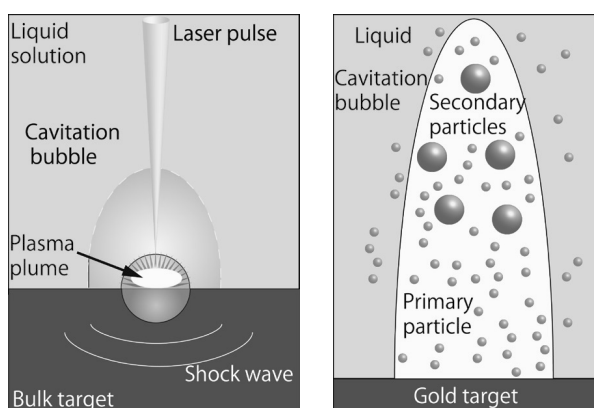


Fig. 1 Left: sketch of laser ablation in liquid. Right: sketch of species involved in cavitation bubble during expansion.

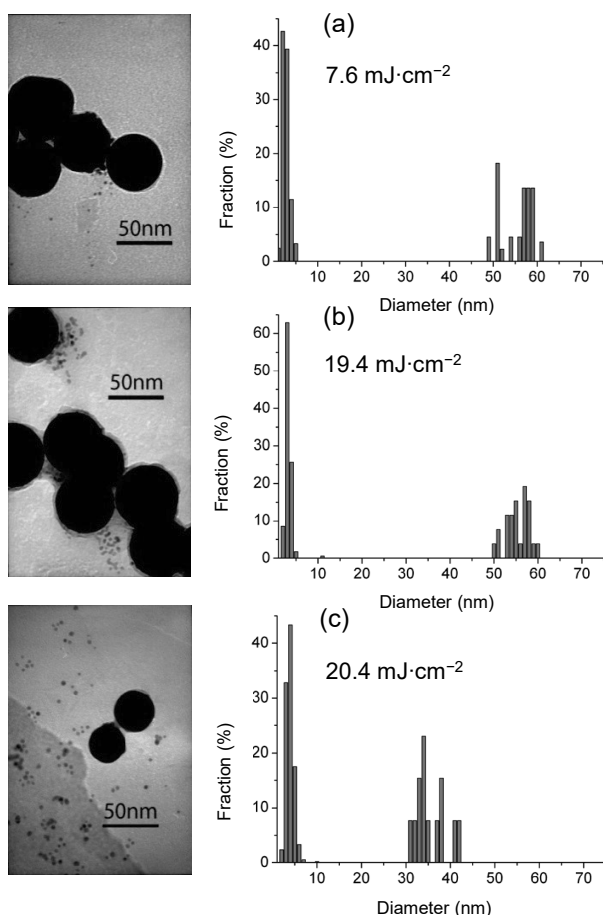


Fig. 2 TEM photographs and the corresponding size distributions of Au NPs after irradiation with 400 nm femtosecond laser pulses at different laser fluences. Repetition rate: (a), (b) 100 Hz, (c) 1 kHz.

(TEM)画像およびサイズ分布のヒストグラムを示す。

(a), (b)は100 Hz, (c)は1 kHzで3600ショット照射した。この場合、 $6 \text{ mJ cm}^{-2}$ をしきい値としてフラグメンテーションが観測され、明確に二極分布が観測されたが、100 Hz照射では大きな粒子はフルエンスによらず元のサイズのままであった。これに対し、1 kHz照射では、大きいほうの粒子サイズはフルエンスの増加により徐々に元のサイズより小さくなった。Fig. 2(c)では $20.4 \text{ mJ cm}^{-2}$ の場合を示した。100 Hz照射ではフルエンスに依存しないことから、非熱的過程、すなわち、粒子温度が沸点に達する前に、レーザーの空間分布のピーク強度で照射を受けた粒子の分裂が起こると考えたとつじつまが合う。金ナノ粒子の光照射は、電子励起とそれに引き続く電子緩和による電子温度の上昇を引き起こす。粒子温度は電子-格子緩和により上昇する。したがって、繰り返し周波数が低い場合、電子温度の上昇(8000-10000 K)が粒子からの電子放出を促し、これによって、クーロン爆発のような現象に至るのではないかと考えられた<sup>15)</sup>。これに対し、1 kHz照射では、大きな粒子のサイズが元の粒子よりフルエンスに依存して小さくなっている。この場合、速い繰り返し照射による熱の蓄積によって粒子温度の上昇が起こるため、大きい粒子のサイズも小さくなると考えられた。

ナノ秒パルスおよび連続波(CW)レーザー照射では熱的過程が支配的である。この点については、単一粒子のCWレーザー照射を用いて詳しい説明がなされた<sup>16)</sup>。Fig. 3は光学顕微鏡下で、単一金ナノ粒子(直径100 nm)に対してレーザーピーク強度および照射時間を変化させて空間Gaussianビーム(直径 $1 \mu\text{m}$ )の中心強度で照射した場合の粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。対物レンズで強く集光することで、CWレーザーでもナノ秒レーザー並みのパワー密度( $< 10^6 \text{ W cm}^{-2}$ )を実現できる。実験では、ガラス基板上の粒子に対して大気下でレーザー照射が行われた。単一粒子を用いることでレーザー加熱によって粒子から蒸発が起こり冷えて周りに微粒子が析出するアブレーションの状況を再現することができる。サイズ減少のしきい値 $15\text{--}20 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ ( $1.5\text{--}2.0 \times 10^6 \text{ W cm}^{-2}$ )から計算される粒子温度は金の常圧の沸点3100 Kより明らかに低い2000-2600 Kであると見積もられた。ここでは、沸点より低い温度でおこる表面蒸発が大きく関与することが示唆された。10 ms照射では、レーザー強度の増加とともにサイズは小さくなり、①レーザー強度に依存して表面から一定の距離までの蒸発が進行することを示す。また、10 msと5 sでは大きさは変わらず、②ある程度蒸発が進行するとそれ以上進まないことも分かった。

この①と②の結論を応用して、レーザー強度と照射時間を制御することで、アブレーションによる粒子サイズコントロールを行った例をFig. 4に示した<sup>16)</sup>。まず、直径約100 nmの粒子から出発し、これにまず $43.1 \text{ mJ cm}^{-2}$ の弱い強度のレーザーを照射すると(a)では直径 $92 \pm 5 \text{ nm}$ となった。だんだん強度を増やしていくと $69 \pm 3$  (b),  $52 \pm 2$  (c),  $44 \pm 2 \text{ nm}$  (d)というようにサイズ減少が見られた。同時に10 nmより小さい粒子も生成した。この現象を観測するためには、水の臨界圧22.1 MPaを超える高圧を印加する必要がある。これは、常圧では金ナノ粒子周囲の溶媒加熱によってバブル発生が起こり、バブル中では熱伝導が著しく抑えられるため、金粒子の温度が沸点以上になってしまうことをコントロールできないためであった。実際、常圧で実験した場合、様々の

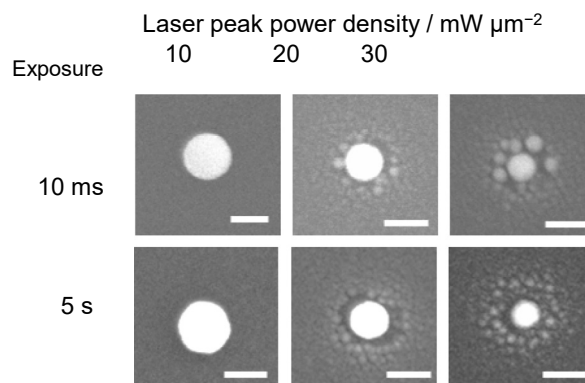


Fig. 3 SEM images of single Au NPs at air/glass interface. Images were captured after illumination for 10 ms, and 5 s with a 488-nm CW laser, all under the same excitation conditions. Scale bars: 100 nm.

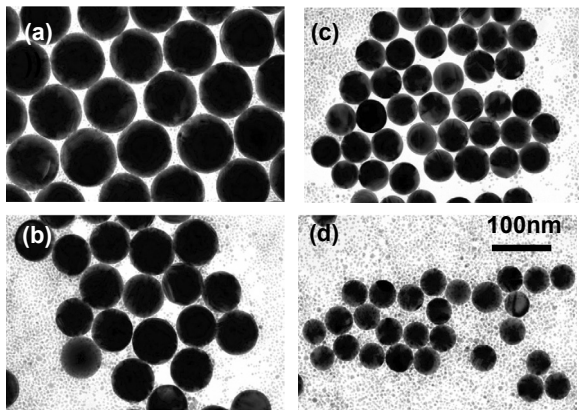


Fig. 4 TEM photographs of Au NPs at 100 MPa after irradiation with 532-nm nanosecond laser pulse at various laser fluences: (a) 43.1, (b) 60.2, (c) 90.2, (d) 106.5 mJ cm<sup>-2</sup>.

粒子サイズが観測される。

光熱変換による金ナノ粒子のレーザーアブレーションに関して、粒子温度に着目した形態変化はFig. 5のようにまとめられる。

Fig. 5 が示すように、融点前後で融解が始まり、球形粒子ができる。表面蒸発は沸点以下で起こる。この現象はFig. 3 でも示した徐々にサイズが減少する実験事実を説明する。そして、粒子温度が沸点を超えると爆発的な蒸発により粒子は細分化する。なお、フェムト秒レーザーを用いた非熱的アブレーションでも現象的にはこれと似たものとなる。

### 3. プラズモニックバブルダイナミクス

キャビテーション気泡とは異なるメカニズムで生成するバブルとして、プラズモニック気泡(plasmonic bubble)が知られる<sup>18)</sup>。金ナノ粒子にレーザーを照射後、粒子から周囲媒体への熱伝導の結果媒体が沸騰しバブルを生じる現象である (Fig. 6 上段)。ラプラス圧が働いているため、常圧の沸点である373 Kでは水は沸騰することができず、実際には500–550 Kで爆発的に沸騰し、バブルを生じる。プラズモニック気泡は金ナノ粒子のサイズ

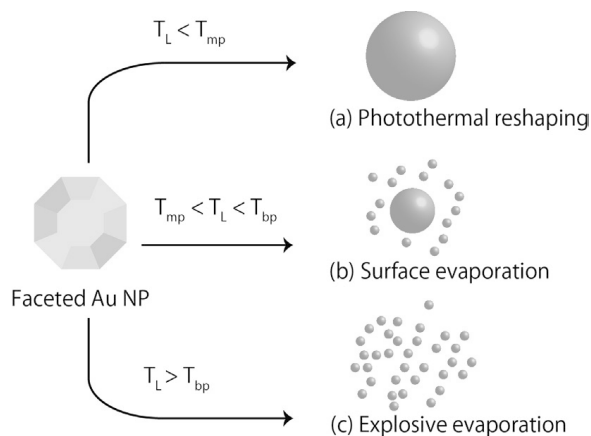


Fig. 5 Schematic of photothermal size reduction as a function of particle temperature,  $T_L$ .

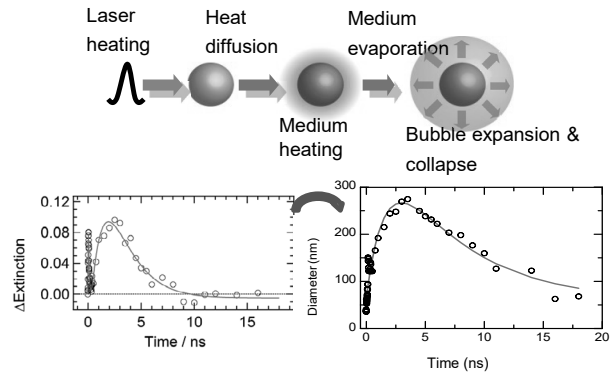


Fig. 6 Bubble dynamics under 355 nm irradiation (15 ps, 5 mJ cm<sup>-2</sup>).

減少に重要な役割を果たす。すなわち、バブル内では粒子温度が制御できなくなり、ナノ粒子の爆発的蒸発が起こりやすくなる。

Fig. 6 (下段左)は15 psパルス励起による光消衰(光吸収および光散乱を含む)の時間変化(観測波長 450 nm)を示す<sup>19)</sup>。励起直後、金ナノ粒子の加熱によりプラズモンバンドの幅広化(broadening)が起こる。このため、励起直後、プラズモンピークでブリーチング、その両側で正の消衰シグナルが生じる。そして、金ナノ粒子の周囲媒体が加熱されると屈折率低下を起こし、このため消衰の減少が起こる。バブルが発生すると(200 ps 後)バブルサイズが小さい場合は周囲屈折率低下により消衰信号のさらなる低下が起こり、バブルが大きくなると散乱が大きくなるため消衰が増加に転じ、バブルの崩壊とともに再度減少する。この光消衰信号の時間変化はバブル直径の時間変化(Fig. 6 下段右)に変換された。バブル直径対時間の関係で見ると、バブルは生成後成長し、プラトーに達したのち崩壊する現象が再現されている。この場合のバブル寿命(half-life)は10 nsであった。

バブル発生には周囲媒体温度が500–550 Kに上昇するためのしきいフルエンスが存在する。このしきいフルエンスは、粒子サイズ依存性がある (Fig. 7)。Plechら<sup>18)</sup>は、フェムト秒レーザーおよびナノ秒レーザー励起の場合、金ナノ粒子のサイズが大きいかほどしきいフルエンスは低下するというデータを得た (Fig. 7 左側)。彼らは、粒子の冷却は表面対体積比で決まり、粒子サイズが小さいほど冷却が速いためしきいフルエンスが大きくなると説明した。しかし、片山らのピコ秒パルスレーザー励起実験では<sup>19)</sup>、直径60 nmに極小が存在するデータを得たため (Fig. 7 右側)、本来極小は存在すべきかが問題となった。これについて、最近、Baffouら<sup>20)</sup>は数値シミュレーションにより、極小の存在するバスタブ型が妥当であるとした。Baffouらによれば、次の2点がバスタブ型になる原因であるとしている。すなわち、小さい粒子でしきい値が高いのは小さい粒子ほど熱放出が大きいことによる。そして、粒子サイズが大きくなるにしたがって光吸収は非線形的に増加して頭打ちになることが、大きい粒子でしきい値がやや大きくなる理由である。

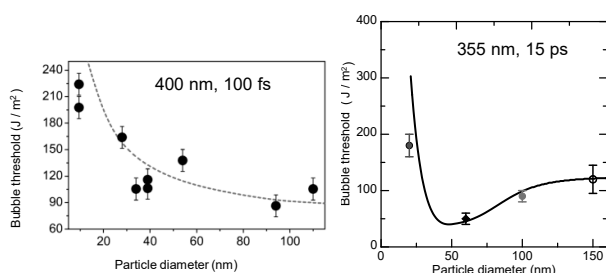


Fig. 7 Relations between diameter and bubble threshold.



Fig. 8 Two models proposed for bubble formation.

なお、バブル形状に関しては、Fig. 8 左のJanus型<sup>21)</sup>とFig. 8 右の同心円型<sup>18)</sup>が提案されている。ダイナミックに生成・消滅するナノスケールのバブルを実験的につかまえる努力が進行している<sup>22)</sup>。

#### 4. まとめと展望

液中でのレーザー照射によるナノ粒子作製の現状について、特に金ナノ粒子を代表例とする貴金属ナノ粒子に絞って作製法や生成機構および問題点を解説した。すでにこの20年の間に膨大な研究の蓄積がなされ、その全容をここで述べることは難しく、著者の問題意識に基づいた記述になっている点は否めない。興味ある点、疑問点があれば原著論文を参照されたい。

#### 参考文献

- 1) A. Fojtik and A. Henglein: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 252.
- 2) J. Neddersen, G. Chumanov, and T. M. Cotton: *Appl. Spectrosc.* **47** (1993) 1959.
- 3) F. Mafune, J.-Y. Kohno, Y. Takeda, and T. Kondow: *J. Phys. Chem. B* **105** (2000) 5114.
- 4) S. Barcikowski and G. Compagnini: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 3022.
- 5) V. Amendola and M. Meneghetti: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 3027.
- 6) S. Ibrahimkutty, P. Wagener, T. dos Santos Rolo, D. Karpov, A. Menzel, T. Baumbach, S. Barcikowski, and A. Plech: *Sci. Rep.* **5** (2015) 16313.
- 7) C.-Y. Shih, C. Wu, M. V. Shugaev, and L. V. Zhigilei: *J. Colloid Interface Sci.* 2016; DOI: 10.1016/j.jcis.2016.10.029.
- 8) P. V. Kamat, M. Fluminani, and G. V. Hartland: *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 3123.
- 9) C. Novo and P. Mulvaney: *Nano Lett.* **7** (2007) 520.
- 10) K. Yamada, K. Miyajima, and F. Mafune: *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 11246.
- 11) A. Takami, H. Kurita, and S. Koda: *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 1226.
- 12) S. Inasawa, M. Sugiyama, and Y. Yamaguchi: *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 9404.
- 13) A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, and J. Boneberg: *Nature Phys.* **2** (2006) 44.
- 14) S. Hashimoto, D. Werner, and T. Uwada: *J. Photochem. Photobiol. C* **13** (2012) 28.
- 15) D. Werner, A. Furube, T. Okamoto, and S. Hashimoto: *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 8503.
- 16) K. Setoura, Y. Okada, and S. Hashimoto: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 26938.
- 17) D. Werner and S. Hashimoto: *Langmuir*, **29** (2013) 1295.
- 18) A. Siems, S. A. L. Weber, J. Boneberg, and A. Plech: *New. J. Phys.*, **13** (2011) 043018.
- 19) T. Katayama, K. Setoura, D. Werner, H. Miyasaka, and S. Hashimoto: *Langmuir*, **30** (2014) 9504.
- 20) K. Metwally, S. Mensah, and G. Baffou: *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 28586.
- 21) E. Acosta, M. G. Gonzalez, P. A. Sorichetti, and G. D. Santiago: *Phys. Rev. E* **92** (2015) 062301.
- 22) C. Boutopoulos, A. Hatef, M. Fortin-Dechenes, and M. Meunier: *Nanoscale*, **7** (2015) 11758