

光と機能性流体の融合による先端ナノ材料の創製と評価

齋藤健一

広島大学 自然科学研究支援開発センター, 大学院理学研究科(併任)

「要旨」

我々は、超臨界流体中で固体のパルスレーザーアブレーションを行い、ナノ構造体を創製している。この手法は世界にさきがけて開発され、その特徴は(1)数分で創製、(2)任意の物質に適用可、(3)異なる機能・構造をもつナノ構造体を選択的に創製、である。本研究では、近紫外-全可視領域で発光するシリコンナノ結晶、単一分子ラマン測定を可能にする金ナノ構造体の創製に成功した。また、生成メカニズム、発光メカニズムの研究からは、更なる高機能を得るのに必要な生成条件が示された。

「序論」

光は波と粒子の二つの性質をもち、どちらかの性質を変えるだけで、物質との相互作用は大きく変わる。我々は、光の粒子性(光子)に注目し、巨大な光子密度をもつパルスレーザーを用いナノ物質を創製している。使用しているレーザーの光子密度をピーク出力に換算すると、最大ギガワット(GW)に達し、数値的には電球 1000 万個の光を、パルス幅内に照射することに相当する。このような強光子場レーザーを固体に照射すると、光を吸収した表面近傍の原子分子が高密度に励起され、最終的に数 100m/s で表面からナノ物質が噴出する。これをパルスレーザーアブレーションという。

さきがけ研究では、超臨界流体中でシリコンと金のレーザーアブレーションを行った。生成物の電子顕微鏡(SEM)観測、分光計測、小角X線散乱(SAXS)、元素分析等より、構造解析と光物性研究を行った。シリコンでは、近紫外、紫、青、緑、赤で発光するナノ結晶が創製した。発光波長と発光強度は生成時の超臨界流体の圧力で制御でき、また発光の量子収率はバルクの 10^5 倍程大きかった。金では自己相似性のフラクタル構造をもつ金ナノネックレスが創製し、これを表面増強ラマンの基板に用いると、蛍光性色素の単一分子のラマンスペクトルの測定が可能であった。

「実験法」

ナノ物質生成の反応・観測容器となる超臨界流体用高圧セルを開発した。セルは、*in situ* 分光測定にも対応するよう 4 面光学窓を持つ形状に設計した。セル中にターゲットの固体物質をおき、液体クロマトグラフ用ポンプで流体を注入し、超臨界流体を生成した(圧力:2-20MPa, 温度 $T_r = T/T_c = 1.02-1.20$, 流体の種類:CO₂, CHF₃, SF₆)。光源は Nd:YAG レーザーの 2 倍波を用いた(波長 532nm, フルーツ:1J/cm², ピークエネルギー:0.15GW/cm²)。ターゲット表面にレーザーを 5-10 分照射し、超臨界流体の圧力を変え、ナノ物質を生成した。生成物は基板に沈降させ、電子顕微鏡、蛍光顕微鏡、顕微ラマンスペクトル、顕微発光スペクトル、吸収スペクトル、電子プローブマイクロアナライザー等で測定した。その他、*in situ* で吸収スペクトル、過渡吸収スペクトル、時間分解画像を測定する装置を開発し、超臨界流体中での生成過程の研究を現在進行中である。

「結果と考察」

図 1 は、超臨界 CO₂ の *P-T* 相図と物性値の圧力依存性である。密度、熱伝導率、比熱が圧力で大きく変わる。すなわち流体の圧力を変えるだけで、反応雰囲気(物性)を、簡便に、連続的に、広範に、そして任意に制御できる。これは超臨界流体にしか実現できない大きな特色といえる。

超臨界 CO₂ 中で固体シリコンのパルスレーザーアブレーションを行い、生成物を SEM, SAXS, ラマンスペクトル、元素分析で解析した。その結果、直径 2nm のシリコン結晶をコア、厚さ 2nm の SiO₂ シェルにもつシリコンナノ結晶が生成した。発光スペクトルならびに発光画像測定より、近紫外、紫、青、緑、赤領域での発光が観測され、発光色はアブレーション時の圧力で変化した(図 2)。また、この図から、バルクシリコンの発光が近赤外領域であり、生成したシリコンナノ結晶の発光はバルクと大きく異なることがわかる。なお、流体の比熱と熱伝導率が極大の圧力で生成すると、発光強度の高いナノ結晶が得られた。この現象を考察するために、図 1 の物性値を用い熱力学計算を行った結果、アブレーションで生成し

た、熱いシリコンナノ結晶の冷却の速度定数が最大の時、発光強度が最大となることが示された。その他、発光の量子収率測定からは、発光効率はバルクシリコンより 10^5 倍大きいことが観測された。

金のアブレーションでは、ネックレス構造を基本単位とする低次元ナノ構造体の生成が観測された。SAXS 測定より、金ナノ構造体は自己相似性を示すフラクタル構造を有し、フラクタル次元は圧力増加とともに低下した。金ナノ構造体を表面増強ラマン (SERS) の基板に用い、蛍光色素のラマンスペクトル測定を行ったところ、分子数 10^{-20} モルでも数秒で測定できる程、ラマン強度が増強された。より希薄濃度での SERS 強度の時間変化を測定し、そのヒストグラム解析より、分子数 0-5 個に相当するラマンが観測された。これは単一分子のラマン観測に相当する結果といえる。

「展望」

超臨界流体中で固体物質のパルスレーザーアブレーションを世界にさきがけて行い、シリコンと金において、光機能を有するナノ構造体が生成した。特に、臨界点に近い熱力学状態でナノ物質を生成すると、高い機能発現が観測された。今後は、さきがけ研究で芽生えたテーマを、中・長期的に発展させてゆく。ここ数年は、ハイブリッドナノ構造体の創製と機能、乱れた系と秩序系のそれぞれの階層構造からなるメソスコピック集積体の物性研究を展開してゆきたい。

発表論文

1. K. Saitow, *J. Phys. Chem., B* 109, 3731 (2005).
2. 齋藤健一, 高圧力の科学と技術 (日本高圧力学会誌, 総説) 16, 120 (2006)
3. K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami, *J. Phys. Chem. C* 112, 18340 (2008).
4. D. Kajiya, Y. Mouri, K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* 112, 7980 (2008).
5. K. Otake, M. Abe, K. Nishikawa, K. Saitow, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 2801 (2006).
6. K. Saitow, T. Yamamura, submitted to *Nano Letters*.

連絡先: saitow@hiroshima-u.ac.jp
研究室 HP: 「広島 光機能」で検索

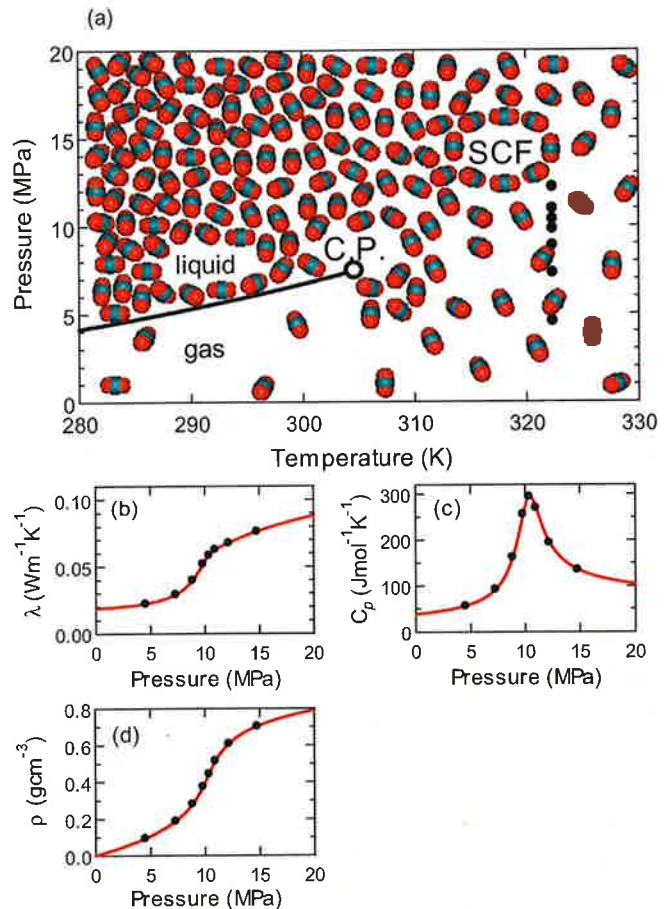


図1 超臨界CO₂の熱力学状態。図中の黒点はナノ物質生成時の状態を示す。(a)圧力—温度相図。CO₂の密度を分子分布の濃淡で模式的に示している。(b)熱伝導率の圧力依存性。(c)熱容量の圧力依存性。(d)密度の圧力依存性。

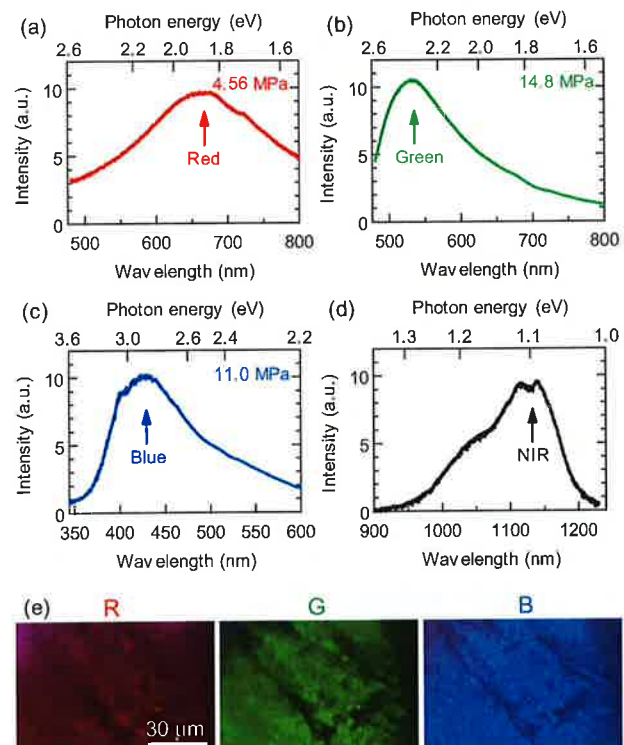


図2 シリコンナノ結晶の発光スペクトルと発光画像。アブレーション時の圧力で発光色が異なるナノ結晶が生成する。(a)赤発光するシリコンナノ結晶。(b)緑発光するシリコンナノ結晶。(c)青発光するシリコンナノ結晶。(d)バルクシリコンの発光。近赤外で発光。(e)光の三原色で発光するシリコンナノ結晶の発光画像