

## 高分子溶液中のレーザーアブレーションにおける銀ナノ粒子生成機構

(九大先導研<sup>1</sup>・CREST<sup>2</sup>・九大総理工<sup>3</sup>・北大理<sup>4</sup>) ○辻 剛志<sup>1,2</sup>・DH Thang<sup>1</sup>・仲西 正孝<sup>3</sup>・岡崎 有起<sup>3</sup>・坪井 泰之<sup>4</sup>・辻 正治<sup>1,2</sup>

### 【序】

液相レーザーアブレーションは、溶液中に設置した金属などのターゲットに対してレーザーアブレーションを行う方法であり、噴出した物質が溶液中で凝集することによってナノ粒子が生成することから、新たなナノ粒子作製法として注目されている。これまでに、レーザー光の波長、強度、パルス幅などの様々な作製条件とナノ粒子の生成効率や粒径などの関係が調べられてきたが、溶媒の物性や添加物の効果については、界面活性剤[1]や塩[2]を添加した例などを除き、系統的な研究は行われていない。本研究では、溶媒の密度や粘度に影響を与える高分子を添加することによって、ナノ粒子の生成効率や粒径がどのように変化するかを調べると共に、アブレーション現象の直接観察によってその要因の解明を試みた。

一方、『純粋なコロイドが得られること』は、純水中でレーザーアブレーション法を用いて作製したコロイドの特徴の一つであるが、これはまた、この方法で作製したコロイドが、様々な添加物とナノ粒子との相互作用を解明するための理想的な出発物質であることを示している。したがって、本研究では、添加物として金属コロイドの保護物質として代表的な高分子である polyvinylpyrrolidone (PVP)を用い、銀ナノ粒子とPVPとの相互作用に関しても情報を得ることを試みた。

### 【実験】

今回の実験で用いた PVP の分子量は 40,000 で、濃度 2~18 mM の水溶液を作製した。これらの水溶液中に設置した銀板に対して、波長 1064 nm、強度 10 mJ/pulse の Nd:YAG レーザー光を用いて 10 分間アブレーションを行い、銀ナノ粒子を得た。得られたナノ粒子の生成効率と粒径は、UV スペクトルおよび TEM によって評価した。さらに、ナノ秒時間分解のシャドウグラフ法[3]を用いてアブレーション現象の観察を行った。

### 【結果と考察】

図 1 に濃度 2~18 mM の PVP 溶液中で作製した銀コロイドの吸収スペクトルを示す。PVP 濃度と共に銀ナノ粒子の生成量が増加することがわかった。

図 2 上にはこれらのコロイド中の銀ナノ粒子の粒径分布を示す。平均粒径は PVP 濃度と共に減少したが、大粒径の粒子が存在し、粒径分布には大きな違いが見られなかった。しかしながら、これらの銀コロイドに再度レーザー光(波長 355 nm)を 10 分間照射したところ、PVP の有無による顕著な違いが平均粒径および粒径分布に現れた(図

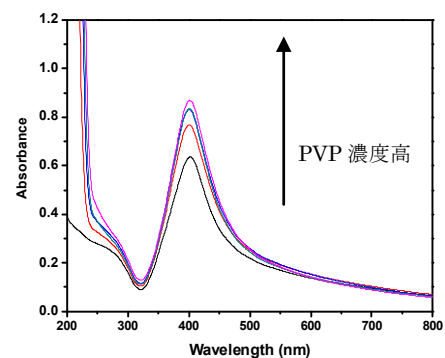


図 1:PVP 溶液中のレーザーアブレーションによって作製した銀コロイドの吸収スペクトル。

2 下)。すなわち、純水中には粒子の溶融による大きな粒子が存在したのに対して、PVP 溶液中ではフラグメンテーションが優先的に起こった。これは、アブレーション過程とコロイドへのレーザー照射過程で、ナノ粒子の前駆体である噴出物やフラグメントに対する PVP の作用が異なることを示している。

図 3 に 18 mM PVP 溶液中のアブレーション現象のシャドウグラフを示す。レーザー照射後に、プラズマ発光、衝撃波の発生、プラズマバブルの発生が順に観測された。PVP 溶液中のプラズマバブルの最大径は水中に比べて小さく、PVP 溶液中で発生したプラズマは、溶液の粘度あるいは密度の増加によって水中よりも強く溶液に閉じこめられることが推定された。このことから、PVP 添加によるアブレーション効率の増加は、プラズマによる二次的エッチング効果の増加によるものであることが推定される。一方、アブレーション

過程とコロイドへのレーザー照射の過程との間で粒径分布に違いが現れた要因は、前者の過程におけるナノ粒子の生成が主としてプラズマバブルの内部で起こるために、ナノ粒子前駆体が PVP と接触する頻度が後者の過程に比べて低いこと、であると推定される。

一方、Ag を含む PVP の Raman スペクトルを測定したところ、 $1700\text{ cm}^{-1}$  付近に新たなバンドが出現し、Ag-PVP 間相互作用によるものであると考えられる。さらに、コロイドへのレーザー照射によってこのバンドの強度が増加した。このことは、レーザー照射によって銀ナノ粒子が分解と融合を繰り返す過程で、PVP との相互作用が増加することを示唆している。

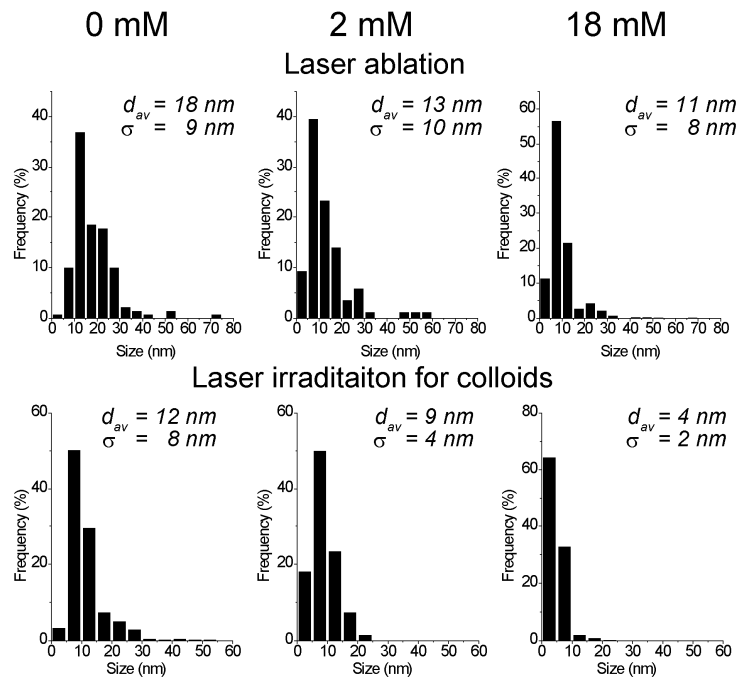


図 2: PVP 溶液中で作製した銀コロイドの粒径分布(上), および銀コロイドへレーザー光を照射した後の粒径分布(下)。

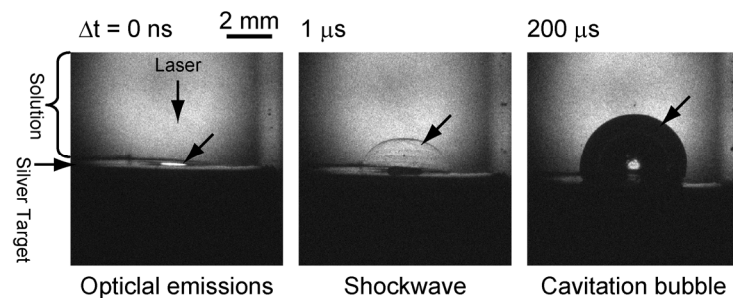


図 3: 18 mM PVP 水溶液中の銀板に対するレーザーアブレーションのナノ秒時間分解シャドウグラフ。

- [1] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, J. Phys. Chem. B **105** (2001) 5114.
- [2] C.H. Bae, S.H. Nam, S.M. Park, Appl. Surf. Sci. **197** (2002) 628.
- [3] T. Tsuji, Y. Okazaki, Y. Tsuboi, M. Tsuji, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 3.