

## 1Ep02 超臨界流体中でのレーザーアブレーションによるシリコンナノ粒子の選択的創製

○ 齋藤 健一・西川 恵子(千葉大理・千葉大院自然)

「序」超臨界流体の特徴は、1)気体・液体では到達できない中密度領域を連続的に走査でき、2)分子の集合状況が温度・圧力により著しく変化する、ことである。演者らは、動的光散乱<sup>1)</sup>、THz 吸収スペクトル<sup>2),3)</sup>、振動ラマンスペクトル<sup>4),5)</sup>の分光測定を行い、並進・回転・振動運動から超臨界流体の構造研究を行ってきた。その結果、分子ダイナミクスの視点から超臨界流体を眺めると、気液曲線の延長付近にその名残が存在し、そこで流体の局所構造が gas-like から liquid-like に変化することが、それぞれの実験結果から示された。

本講演では基礎的な研究成果<sup>1)-6)</sup>を基盤にし、超臨界流体を用いたマテリアルサイエンスへ踏み込んだ、最近の成果を紹介する。高強度なパルスレーザーを固体シリコンに集光しレーザーアブレーションを誘起すると、可視領域で発光するクラスターの生成が報告されている。このクラスターは基礎・応用の両面から注目されているが、電子状態の異なるクラスターを選択的に創製する手法が確立されていない。本研究では、反応場に超臨界流体、手法にアブレーションを用い、電子状態の異なるシリコンナノクラスターの選択的創製の研究を行った。超臨界流体は、流体の構成分子が溶質やナノ粒子に選択的にまとわりつく性質があり、この性質は温度・圧力により数 100 倍変化する。一方、レーザーアブレーションでは、生成した熱い原子・分子集団のエネルギー緩和がクラスター生成過程に大きく関与する。従って、超臨界流体中でアブレーションを行うと、温度・圧力でクラスター生成の初期過程を制御し、電子状態の異なるクラスターを選択的創製が期待される。

「装置開発とその評価」開発した装置は、超臨界流体サンプルセル、吸光光度計、ナノ秒 YAG レーザーの3つから構成される。装置は全て併せて 30x60x20 cm<sup>3</sup>程度の寸法に収まり、コンパクトに設計されている。サンプルセルの耐熱性は 200℃、耐圧性は 400 気圧である。セルは4面に窓を持つ構造に製作し、吸収・蛍光・散乱スペクトルなど各種分光測定に対応可能である。セルはバンドヒーターで加熱され、温度は熱電対で計測され、それらの入出力は PID 制御されている。その結果、温度・圧力の安定化は 0.1% 程度に抑えられている。

吸光光度計には光の入射・検出側ともにコリメートレンズを付けた光ファイバーが用いられている。その結果、入射光・検出光を任意の方向に取り出すことができようになり、また迷光が少なくなった。そして明るい部屋でもスペクトル測定が行え、スペクトルのその場観測も可能になった。装置の光源はハロゲンランプ、検出器は CCD カメラである。現在での有効波長領域は 400-1200 nm であり、吸光度は  $1 \times 10^{-3}$  付近までは観測可能である。

「実験法」シリコンは純度 99.9999 % のバルク単結晶を用いた。超臨界流体には CO<sub>2</sub> を用いた。アブレーション時の流体の温度は 49.3℃、圧力は 0.1-13 MPa の範囲であった。この条件での実験は密度範囲 1.6-643 mg cm<sup>-3</sup> (400 倍の連続的な密度変化に相当) で、臨界温度から 6% 高い条件での等温変化の測定に相当する。

吸収スペクトル測定は *in situ* で行った。すなわち、アブレーション前の超臨界 CO<sub>2</sub> の透過スペクトル( $I_0$ )、

アブレーション後の透過スペクトル( $I$ )をそれぞれの圧力で測定した。これら $I_0$ と $I$ から得られる吸収スペクトルは YAG レーザー照射前後での差スペクトルに相当し、レーザー照射による変化のみを検出できる。アブレーションの光源は、波長 532 nm、パルス幅 7 ns の Nd: YAG レーザーである。レーザー照射は 25 mJ/pulse, 20 Hz, 5 min で行った。

「結果と考察」 アブレーションを行った全ての圧力(密度)において、微粒子の吸収スペクトルが観測された。観測された電子状態は可視領域に吸収ピークをもち、いくつかの構造が存在した。吸収スペクトルの形状は、アブレーションを行った時の流体の密度により顕著に異なった。また、動的光散乱の測定から生成した微粒子の大きさを測定したところナノメートルサイズであった。従って、超臨界 CO<sub>2</sub> 中でシリコンのレーザーアブレーションによりナノ粒子の生成が確認された。そして、流体の密度を変化させることにより、異なる電子状態をもつナノ粒子が生成した。これらの結果は、超臨界流体とレーザーアブレーションの融合により、電子状態の異なるナノ粒子を選択的に創製できることを示している。

得られたスペクトルを複数のガウス関数を用いて解析した。その結果、スペクトルは複数のピークをもつバンド成分からなり、それぞれの相対強度がアブレーション時の密度によって顕著に変化した。すなわち、密度増加に伴い 1.6 eV 付近のバンドの相対強度は減少し、2.5 eV 付近のバンドの強度が増加した。さらに圧力が増えると逆の現象がおき、前者の強度は上昇し、後者は減少することも確認された。また高密度側ではさらに新しいバンドも現れた。以上のように、各バンド成分の相対強度がアブレーションを行う密度に対して顕著に変化することがわかる。

超臨界流体中でのレーザーアブレーションにより、電子状態の異なるナノ粒子の創製が観測された。シリコンは太陽電池としてもよく利用されている。従って、吸収波長の異なるシリコン微粒子の創製により、大表面積かつ高効率であり波長選択可能な太陽電池などの光デバイスへの発展も期待される。

謝辞 齋藤は本テーマの遂行において(財)実吉奨学金、千葉大学なのはなベンチャー賞より資金面で援助していただいた。この場をお借りして感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) K. Saitow, H. Ochiai, T. Kato, and K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.* **116**, 4985 (2002).
- 2) K. Saitow, H. Ohtake, N. Sarukura, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **341**, 86 (2001).
- 3) K. Saitow, K. Nishikawa et al., *Rev. Sci. Inst.* **71**, 4061 (2000).
- 4) K. Saitow, K. Otake, H. Nakayama, K. Ishii, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 209 (2003).
- 5) H. Nakayama, K. Saitow, M. Sakashita, K. Ishii, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 324 (2001).
- 6) K. Nishikawa, H. Ochiai, K. Saitow, and T. Morita, *Chem. Phys.* **286**, 421 (2003).