

# 散乱制御のためのサブミクロン球状粒子の作製技術とその応用

越崎 直人\*・石川 善恵\*\*・Alexander PYATENKO\*\*・宮内 雅浩\*\*\*

## Fabrication and Application of Submicron Spherical Particles for Scattering Control

Naoto KOSHIZAKI\*, Yoshie ISHIKAWA\*\*, Alexander PYATENKO\*\* and Masahiro MIYAUCHI\*\*\*

Recently we found a novel fabrication technique for submicron spherical particles of various crystalline materials. This new technique “pulsed laser melting in liquid” is quite simple and versatile, just by irradiating pulsed laser light onto raw nanoparticles dispersed in liquid. Raw nanoparticles generally aggregated in liquid are instantaneously melted by laser irradiation, become liquid droplets, and are quenched to be submicron spherical particles. Submicron spheres of  $\text{TiO}_2$  with high refractive index thus prepared can be good optical scatterers based on Mie theory calculation.  $\text{TiO}_2$  submicron spheres can be used as back reflector of the quantum-dot sensitized solar cell composed of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, resulting in photo-conversion efficiency enhancement of the cell by 10% compared with that without  $\text{TiO}_2$  submicron spheres. Thus, submicron spherical particles of crystalline oxides with high refractive index are promising for various optical applications like good optical scatterers.

**Key words:** submicron spheres, laser melting in liquid, optical scatterer,  $\text{TiO}_2$

サブミクロンサイズの粒子は光の波長相当の大きさであることから、光とさまざまな相互作用を起こすものと考えられるが、サイズが比較的揃った良質の粒子は非晶質のガラスやポリマーなどに限定されていた。しかし、われわれが開発した液中レーザー溶融法により、さまざまな結晶性サブミクロン球状粒子の作製が可能となってきた。そこで、本稿では粒子作製法の詳細と得られた高屈折率サブミクロン球状粒子の光散乱体としての応用に関する研究例について紹介する。

### 1. サブミクロン球状粒子の散乱特性

サブミクロンサイズは可視光の波長と同じスケールであり、ミー散乱が支配するサイズ領域である<sup>1,2)</sup>。ミー理論は球形粒子を仮定しているため、ポリマーやガラスなどのアモルファス球状粒子ではこの理論を有効に利用できることになる。酸化チタンや酸化亜鉛のような結晶性酸化物でも球形を仮定して、屈折率  $n$  と消光係数  $k$  からミー理論に

より散乱断面積を計算することができる (<http://refractiveindex.info/>, <http://www.lightscattering.de/MieCalc/eindex.html>)。図1は酸化チタンの計算例であり、水中に置かれた酸化チタン(ルチル)の球状粒子が532 nmの光をどの程度散乱するかを、散乱断面積/幾何学的断面積のサイズ依存性として表したものである。この場合では、サイズが400 nm付近の球状粒子がその幾何学的断面積に比較して非常によく散乱することを示している。

しかし実際、酸化チタンのようなさまざまな光学物質は結晶性であるがゆえに安定結晶面が存在し、したがって通常の作製法では多面体構造の粒子が生成し、球状粒子を得ることはできない。特にサブミクロンのサイズ領域では、トップダウンプロセスである粉砕プロセスでも限界に近く、一方、ボトムアッププロセスである化学法でもナノ粒子の凝集体としてサブミクロンサイズの球状粒子が報告されているに過ぎない<sup>3)</sup>。このように、内部構造をもたない一体構造のサブミクロン球状粒子を得ること、そしてサイ

\*北海道大学大学院工学研究院量子理工学専攻 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目) E-mail: koshizaki.naoto@eng.hokudai.ac.jp

\*\*産業技術総合研究所ナノシステム研究部門 (〒305-8565 つくば市東1-1-1 中央第5)

\*\*\*東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1 S7-9)

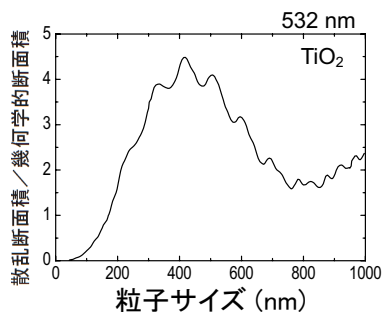


図1 532 nmの光に対する水中のTiO<sub>2</sub> (ルチル) 球状粒子の散乱断面積/幾何学的断面積のサイズ依存性.

ズの均一な結晶性サブミクロン粒子を得ることは、これまで容易ではなかった。

## 2. 液中レーザー溶融法とその酸化チタンサブミクロン球状粒子作製への適用

液中レーザー溶融法は、最近われわれが開発した新しいサブミクロン球状粒子作製法である。その手法の詳細についてはすでにいくつかの論文や総説にまとめられているが<sup>4-10)</sup>、本稿では応用例として、以下に取りあげる酸化チタンサブミクロン球状粒子の作製に適用した例を取りあげる<sup>8)</sup>。

レーザーを利用した粒子合成プロセス技術としては、液中レーザーアブレーション法とよばれる安定化剤を必要とせずにさまざまな材料のナノ粒子合成が可能な手法が近年多く研究されている。一方、液中レーザー溶融法はこれよりは低いレーザーフルーエンス (エネルギー密度) を利用した新しい手法である。得られる粒子は、アモルファスではなく結晶性、多面体ではなく球状、多孔性ではなく無孔性、また欠陥がほとんどなく、かつサイズが比較的均一なサブミクロンサイズであり、このような粒子を一段階プロセスで作製することができる。実際、既存の技術を使ってこのような粒子の生成が報告された例はこれまでになく、新しい粒子作製技術として高く評価されている。本手法の本質は、レーザーによって投入されるエネルギーが光吸収を利用して原料粒子のみに与えられることで融点以上にまで加熱され、かつ熱が拡散していく時間よりも短い時間に、溶融に必要なエネルギーをパルス的に投入することで、粒子のみが加熱・溶融・急冷の過程を経て球状粒子が得られることである<sup>11)</sup>。

図2は、酸化チタンの原料粒子 (a) と液中レーザー溶融法で得られた生成物 (b) を比較した走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。市販の酸化チタンナノ粒子 (Aldrich, 25 nm) 原料 (a) は強く凝集し、X線回折から原料は

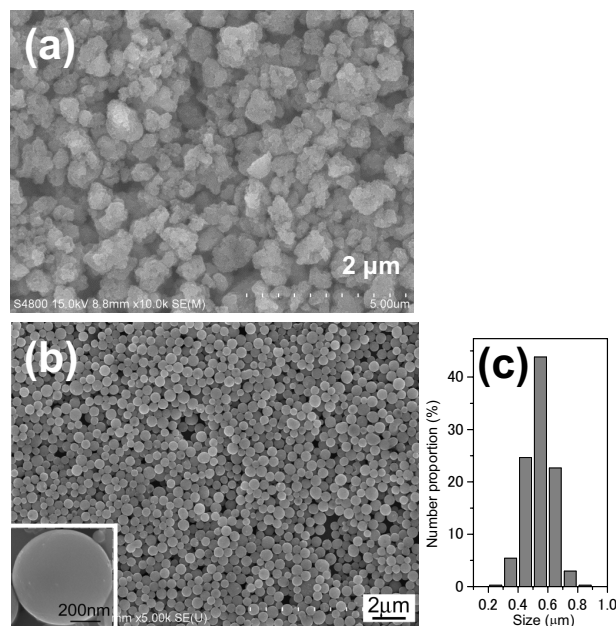


図2 (a) TiO<sub>2</sub> 原料ナノ粒子と、(b) 液中レーザー溶融法により生成した TiO<sub>2</sub> サブミクロン球状粒子. (レーザー照射条件: 355 nm, 133 mJ/pulse · cm<sup>2</sup>, 30 min, アセトン中) の電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 写真. (b) の挿入図は単一粒子のFE-SEM拡大写真. (c) (b) の粒子サイズ分布.

低温相であるアナターゼであり、そのピーク幅から一次粒子が小さいことがわかった。このような原料粒子をアセトン中に分散し、この分散液に YAG レーザーの三倍高調波 (波長 355 nm) を非集光で 30 分間照射したところ、(b) のような球状粒子が得られた (水やエタノール中でも同様の粒子は作製可能)。500 nm 径の単一粒子の拡大図をみると球状で滑らかな表面であり、原料と全く異なることがわかる。また、生成物の X 線回折結果から、レーザー照射後は高温安定相のルチルが生成していることがわかった。また、回折線幅の減少から得られた球状粒子はナノ粒子の凝集集合体ではなく、1つの大きな球状粒子であり、その後の透過型電子顕微鏡 (TEM) を使った研究では多くの場合単結晶状であることもわかってきている。

図3は、入力レーザーのフルーエンスや照射時間を変化させたときに得られる酸化チタン球状粒子の平均粒子サイズ (動的な光散乱法により得られた値) がどのように変化するかを示したものである。フルーエンスが 50 mJ/pulse cm<sup>2</sup> では、いずれの照射時間でも、原料粒子から形態変化はほとんど起こらなかった。フルーエンスを大きくして 67~133 mJ/pulse cm<sup>2</sup> の範囲では、酸化チタンで光吸収が起こる波長 355 nm のレーザー光を 20 分間照射すると球状粒子が生成し、平均粒子サイズが 255 nm から 442 nm へと徐々に大きくなる。また、照射時間を 30 分にすると、20 分間照射の場合と比較してサイズは 295~483 nm へと少し

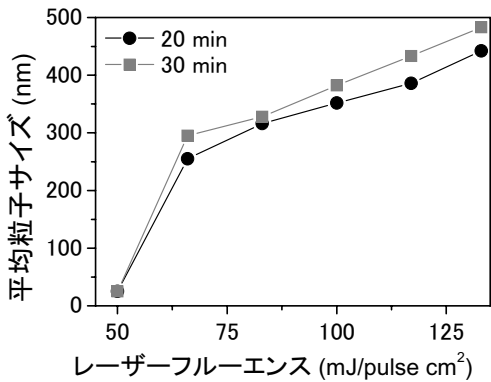


図3 液中レーザー溶融法により得られたTiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子の平均サイズのフルーエンス依存性。●と■はそれぞれ20分間、30分間のレーザー照射。

大きくなった。このようにフルーエンスと照射時間により平均粒子サイズの大きさを制御できることがわかる。一方、波長532 nmのレーザー光ではTiO<sub>2</sub>球状粒子生成には333 mJ/pulse cm<sup>2</sup>のフルーエンスが必要であった。バンドギャップが3.2 eVの原料酸化チタン(アナターゼ)の光学吸収が球状粒子生成に重要な役割を果たしていることが、この結果から明らかである。

### 3. 酸化チタンサブミクロン球状粒子生成のメカニズム

液中レーザー溶融法ではサブミクロンサイズの球状粒子が得られるが、その理由は図4により説明できる<sup>12)</sup>。この図は、特定のサイズの粒子にレーザー光が照射され、吸収されたエネルギーがすべて粒子の加熱に使われて溶融が起こったと仮定したときの、入射レーザーフルーエンスと粒子サイズとの関係を、ミー理論と熱力学データを利用して酸化チタンの場合で計算した結果である。この際、一次近似として液相分子の熱分解や分解生成物との化学反応は起こらないとして計算した。得られた曲線は100~400 nmのサイズ領域で最小になり、それより大きなサイズ領域ではサイズの増大に伴い緩やかに増加した。粒子の直径を $d$ とすると、光吸収は粒子断面積 $d^2$ に比例して増加するが、粒子の熱容量は $d^3$ に比例して増加するため、粒子の溶融に必要なレーザーフルーエンスは $d$ に比例して大きくなるためと考えられる。一方、100 nm未満の領域では、サイズの減少に従い急激に増大した。これは、粒子サイズが小さくなると光の吸収効率が小さくなるため、必要なフルーエンスが大きくなると考えられる。したがって、100~400 nmのサイズ領域で粒子の溶融に必要なフルーエンスが最小となるが、この結果と実際得られる粒子のサイズの範囲とが比較的良好に一致することから、このモデルの妥当性が示唆される。球状粒子が得られる実際のフルーエンスは

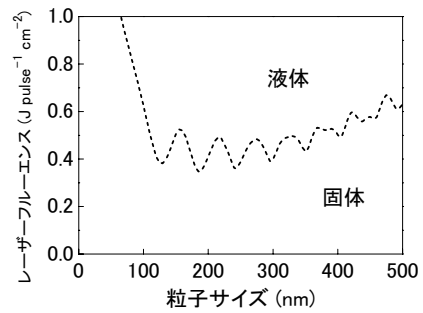


図4 TiO<sub>2</sub>球状粒子を液中レーザー溶融法に得るために必要なレーザーフルーエンスの粒子サイズ依存性。照射されたレーザー光のエネルギーがすべて粒子に吸収されて、加熱に使われ融点に到達したと仮定して計算。

図4の計算値より小さいが、これはレーザー照射によって生成するTiO<sub>2</sub>の還元相が光吸収効率の増加を引き起こし、これにより溶融に必要なフルーエンスが低下するためではないかと考えている。

実際の実験では、粒子のサイズ分布やレーザーパルスの時間的・空間的ばらつきがあっても、原料粒子は液体中に分散し、攪拌により容器中をランダムに動き回っているため、ばらつきの効果は平均化されてしまうことになり、サブミクロンサイズの粒子がある分布をもって得られることになる。また、サイズ分布は標準偏差/平均で0.1~0.2程度と、比較的良好に揃ったものが得られる。

この手法では、ナノ粒子の原料からサブミクロンの大きな球状粒子が得られるが、これには原料粒子の液体中での凝集状態が重要な役割を果たしている<sup>13)</sup>。いったん凝集粒子の一部が溶融すると、近くにある粒子を取り込みながら徐々に大きくなり、球状粒子を形成する。フルーエンスが大きければ、図4から溶融できる粒子サイズの範囲は大きくなり、より大きな球状粒子が溶融して、周りの凝集粒子を取り込んでさらに大きくなる。また、レーザーの照射時間を長くすると溶融・急冷の繰り返し回数が多くなり、近くの粒子を徐々に取り込みながら徐々にサイズが大きくなると考えられ、図3の結果をよく説明できる。

### 4. 酸化チタンサブミクロン球状粒子の光散乱特性

図5は、図3に示された異なる粒子サイズのTiO<sub>2</sub>球状粒子の可視紫外域での消光スペクトルである。この図では、比較がしやすいように可視域での最大消光値が1になるようにスペクトルを規格化してある。410 nm以下の吸収はルチル相酸化チタンのバンドギャップ3.02 eVに対応しているが、一方、得られた消光スペクトルのピーク位置は粒子サイズ増加とともに440 nmから760 nmへと徐々にレッドシフトし、かつピーク幅も大きくなった。このような可



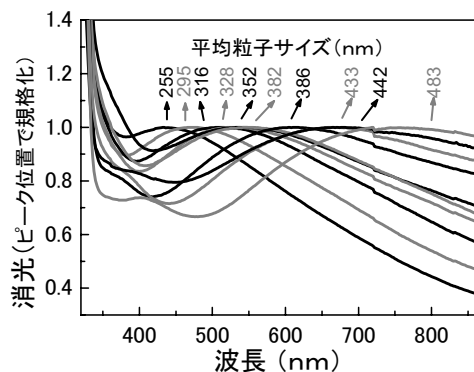


図5 図3で得られたさまざまなサイズのTiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子の紫外-可視域の規格化された消光スペクトル. 粒子サイズの増加とともに消光ピーク位置がレッドシフトしている.

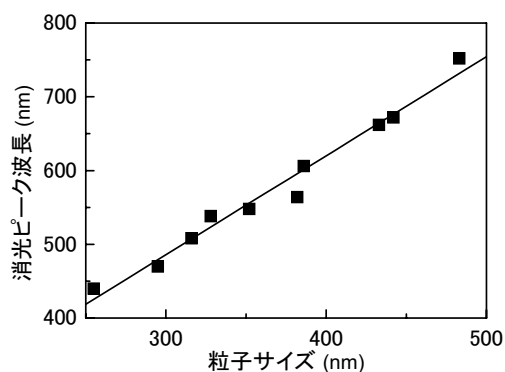


図6 TiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子サイズと消光ピーク位置の関係.

視域でのレッドシフトはバンドエッジ吸収端のシフトではなく、粒子サイズが入射光の波長相当になったときに起こる共鳴散乱に起因するものと考えられた。この解釈によれば、大きな粒子の場合にピークが長波長側にシフトすることも説明でき、また長波長側のピーク幅が大きくなるのは得られた粒子のサイズ分布の広がりから起因するものと考えられた。図6は平均粒子サイズと消光ピーク位置の関係を示したもので、ほぼ線形であり、その傾き1.5は理論的な予測値の<sup>14)</sup>より小さかった。現状ではこの理由は明らかでないが、球状粒子の広いサイズ分布に起因するのかもしれない。

## 5. 酸化チタンサブミクロン球状粒子の湿式太陽電池への応用

典型的な量子ドット増感太陽電池では、厚さと光の侵入深さが高効率素子を得るために重要である。薄膜デバイスは、光によって生成したキャリアの電荷移動と電解質中のレドックス対の拡散に有利であるが、可視光が完全に薄膜中の量子ドット層に吸収されることはない。吸収されな

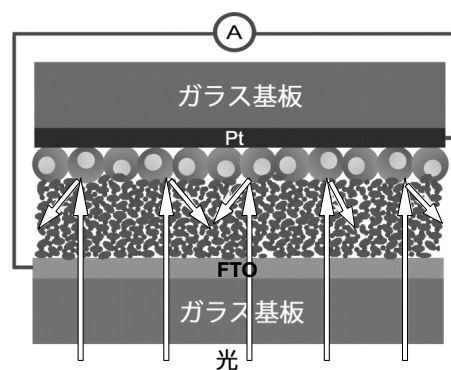


図7 サブミクロン球状粒子を利用した量子ドット増感太陽電池の構造模式図. 導電性酸化層であるFTOと対極のPt層の間は下から量子ドットを固定化したTiO<sub>2</sub>ナノ粒子層、光散乱用TiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子層である.

かった光は対極に到達してしまい、入射光の一部しか利用されなかったことになる。しかし湿式太陽電池において有効に使い切れなかったこのような光は、散乱体を導入することで効率的に利用することが可能となる。

酸化チタンは、高温安定相のルチル型で屈折率2.7、光触媒として検討が進められているアナターゼ相は2.5と、いずれもガラスやポリマーと比較して非常に大きく、散乱特性も大きいと考えられる。また、化学的にも安定であるという特徴も有していることから、TiO<sub>2</sub>サブミクロンは散乱体として大変有望な候補である。そこで、液中レーザー溶融法により得られるTiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子を散乱体として量子ドット増感太陽電池に導入し、光電変換効率の改善を試みた。上記のように、本手法では作製条件によってサブミクロン領域で粒子サイズ制御が可能であり、最適な散乱ピーク位置をもつ粒子を選択的に合成することができることや、高屈折率を有するルチル相が得られることから、有利な手法と考えられる。

図7は光電変換効率の評価に用いた典型的な量子ドット増感太陽電池の構造である。導電性FTOガラス上に感応層である市販のメソポーラス酸化チタンナノ粒子を利用して作製したCdS/CdSe量子ドット増感TiO<sub>2</sub>層をコーティングした<sup>15)</sup>。ここまでの典型的な太陽電池の構造であるが、サブミクロン球状粒子の散乱効果を利用した太陽電池では、この上に、上記の方法で得られたTiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子(平均サイズ483 nm)の分散液を滴下し、乾燥させることで球状粒子膜を得た。このようにして得た量子ドット増感光電極は30 μm厚のスペーサーをもったサンドイッチセル内に対極・電解質とともに設置し、一般的な光電極特性評価用の測定系を用いて光電変換効率を測定した。図8は、このようにして作製した量子ドット増感太陽電池の断面写真であり、6 μm厚のメソポーラスTiO<sub>2</sub>

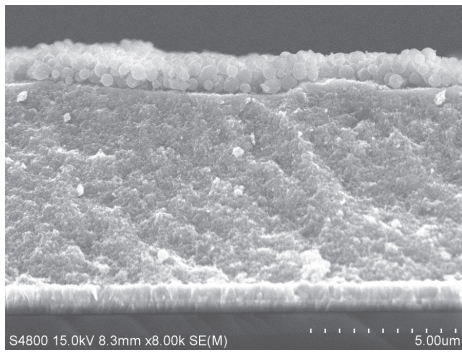


図8 TiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子を光散乱層として導入した量子ドット増感酸化チタンナノ粒子電極の断面FE-SEM写真.

ナノ粒子薄膜の上に1.5 μm厚のTiO<sub>2</sub>球状粒子層がみられる。

太陽電池の電流電圧特性は測定条件に敏感であることから、多数回の測定の平均としてデータを得た。図9 (a)は散乱層としての球状粒子のある場合とない場合の典型的な電流電圧特性を比較したものである。散乱層がない場合は短絡電流密度11.0 mA cm<sup>-2</sup>、エネルギー変換効率2.31%であったが、散乱層がある場合はそれぞれ11.5 mA cm<sup>-2</sup>、2.58%となった。この結果は光電変換効率の10%向上を意味している。また、図9 (b)の光電変換効率スペクトルの比較では、散乱層がある場合のほうがない場合と比較してかなり大きいことがわかる。加えて、散乱層がある場合の光電変換効率スペクトルは赤外域に向けて広がっている様子がみられたが、これはTiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子の広い光散乱特性に起因するものと考えられた。

散乱層作成時のTiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子分散液の滴下量を変化させることで散乱層厚さを制御し、太陽電池効率に及ぼす散乱層厚さの効果を検討した。滴下量が少ないとTiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子が太陽電池表面をすべて覆うことができないため、光を有効に回収できずに、効率の向上は確認できなかった。一方で、1.5 μmより厚い光散乱層にした場合でも短絡光電流密度が減少したが、これは電解質溶液中のレドックス対の電荷移動が起こりにくくなるためと考えられた。このように、光散乱層には最適な厚みがあると考えられた。

## 6. 中空酸化チタンサブミクロン球状粒子の散乱体利用の可能性

図10は、ミー理論によって計算した532 nmの光に対する中空のTiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子の散乱断面積を、中空でない場合の値と比較したものである。中空の粒子については粒子サイズを固定し、中空部の大きさを変えて最大

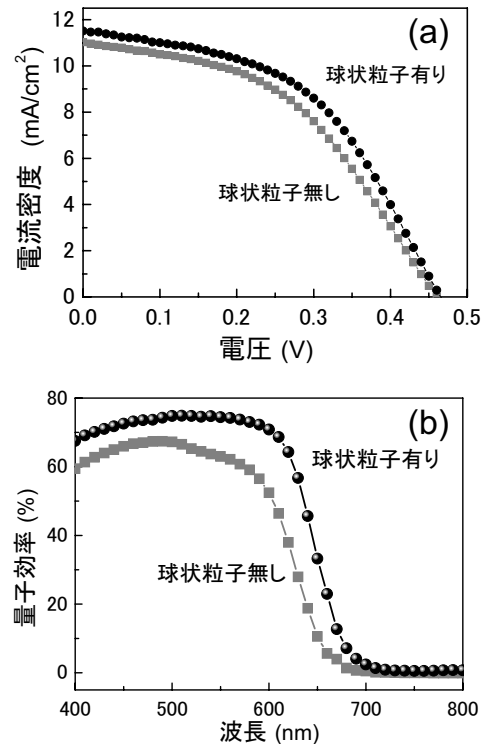


図9 光散乱層としてのTiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子の有無による光電流-電圧特性(a)と量子効率スペクトルの変化(b).

の散乱断面積を与えるときの値をプロットしている。この図から明らかのように、中空粒子の散乱断面積はその値が大きいかつ粒子サイズ依存性が小さいことから、粒子サイズ制御の精度が要求されないことなど、散乱体としてメリットが大きいと考えられる。

実際、ポリマーの中空粒子は市販されているが、酸化チタンではナノ粒子の凝集体として中空粒子の作製が試みられている<sup>16)</sup>。図11は、液中レーザー溶融法で短い照射時間によって得られたサブミクロン球状粒子のTEM写真の一例である。中空の球状粒子と考えられる粒子がいくつか散見される。現状ではサブミクロン球状中空粒子のみを選択的に作製する技術の確立には至っていないが、今後の研究の進展により、より散乱特性に優れたサブミクロン中空球状粒子の選択的合成の実現が期待される。

液中レーザー溶融法により作製が可能となった結晶性TiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子の優れた散乱特性を利用して、湿式太陽電池の背面反射体として利用することにより、サブミクロン球状粒子がない場合と比較して10%の湿式太陽電池の光電変換効率を実現した。この例では、TiO<sub>2</sub>サブミクロン球状粒子のパッシブな光機能特性の応用として位置づけられる。一方、ZnOサブミクロン球状粒子膜では、ZnO自体のもつアクティブな発光特性と屈

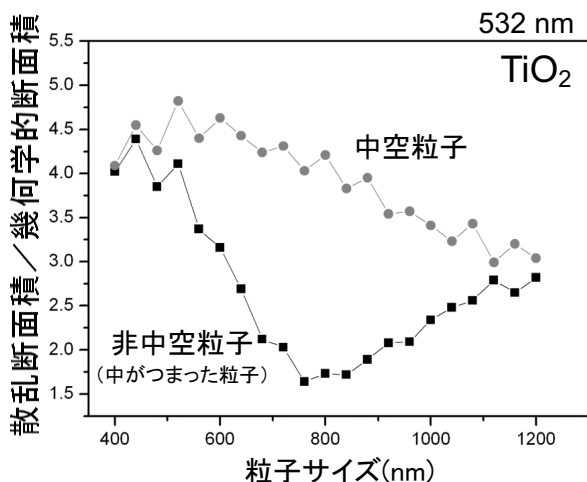


図10 ミー理論によって計算した波長 532 nm の光に対する TiO<sub>2</sub> サブミクロン球状粒子の散乱特性のサイズ依存性を、中が詰まった非中空粒子と中空粒子の場合で比較。中空粒子の場合には中空部の大きさを変えて最大の散乱強度が得られる値でプロット。

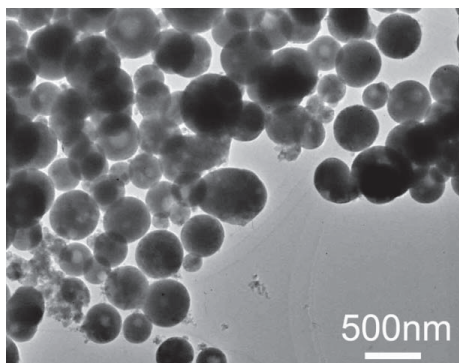


図11 液中レーザー溶融法で得られたサブミクロン球状粒子のTEM写真。

折率 1.9 程度の散乱体としての機能を組み合わせることで、ランダムレーザー発振の実現に成功している<sup>17,18)</sup>。

結晶性サブミクロン球状粒子は、このように材料自体の光学特性とサイズに起因する光学特性を組み合わせることで、さまざまな光機能材料としての可能性を切り開く新素材と考えられる。光学分野の研究者からのさまざまな応用提案に応えるべく、材料選択性や量産性などの作製技術の高度化に現在取り組んでいるところである。

## 文 献

- 1) G. Mie: "Beiträge zur Optik trüber Medien," Ann. Phys., **330** (1908) 377-455.
- 2) E. D. Palik (ed.): *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, New York, 1985).
- 3) P. Murugavel, M. Kalaiselvam, A. R. Raju and C. N. R. Rao: "Submicrometre spherical particles of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and PZT by nebulized spray pyrolysis of metal-organic precursors," J. Mater.

- Chem., **7** (1997) 1433-1438.
- 4) Y. Ishikawa, Y. Shimizu, T. Sasaki and N. Koshizaki: "Boron carbide spherical particles encapsulated in graphite prepared by pulsed laser irradiation of boron in liquid medium," Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 161110.
- 5) Y. Ishikawa, Q. Feng and N. Koshizaki: "Growth of submicron spherical boron carbide particles by repetitive pulsed laser irradiation in liquid media," Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., **99** (2010) 797-803.
- 6) H. Q. Wang, A. Pyatenko, K. Kawaguchi, X. Y. Li, Z. Swiatkowska-Warkocka and N. Koshizaki: "Selective pulsed heating for the synthesis of semiconductor and metal submicrometer spheres," Angew. Chem. Int. Ed., **49** (2010) 6361-6364.
- 7) H. Q. Wang, N. Koshizaki, L. Li, L. Jia, K. Kawaguchi, X. Y. Li, A. Pyatenko, Z. Swiatkowska-Warkocka, Y. Bando and D. Golberg: "Size-tailored ZnO submicron spheres: Bottom-up construction, size-related optical extinction, and selective aniline trapping," Adv. Mater., **23** (2011) 1865-1870.
- 8) H. Q. Wang, M. Miyauchi, Y. Ishikawa, A. Pyatenko, N. Koshizaki, Y. Li, L. Li, X. Y. Li, Y. Bando and D. Golberg: "Single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> hollow spheres: Room-temperature synthesis, tailored visible-light-extinction, and effective scattering layer for quantum dot-sensitized solar cells," J. Am. Chem. Soc., **133** (2011) 19102-19109.
- 9) 越崎直人, A. Pyatenko, H. Q. Wang, 石川善恵: "液中レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子作製", レーザー研究, **40** (2012) 83-87.
- 10) 越崎直人, 辻 剛志, 石川善恵: "液中レーザー溶融法によるサブミクロン球状金属粒子作製", まてりあ, **53** (2014) 87-93.
- 11) A. Pyatenko, H. Q. Wang, N. Koshizaki and T. Tsuji: "Mechanism of pulse laser interaction with colloidal nanoparticles," Laser Photonics Rev., **7** (2013) 596-604.
- 12) 石川善恵, 越崎直人, Alexander Pyatenko: "液中レーザー溶融法による酸化チタン真球粒子の合成", レーザー研究, **40** (2012) 133-136.
- 13) Y. Ishikawa, Y. Katou, N. Koshizaki and F. Qi: "Raw particle aggregation control for fabricating submicrometer-sized spherical particles by pulsed-laser melting in liquid," Chem. Lett., **42** (2013) 530-531.
- 14) P. Stamatakis, B. R. Palmer, G. C. Salzman, C. F. Bohren and T. B. Allen: "Optimum particle size of titanium dioxide and zinc oxide for attenuation of ultraviolet radiation," J. Coat. Technol., **62** (1990) 95-98.
- 15) Z. Liu, M. Miyauchi, Y. Uemura, Y. Cui, K. Hara, Z. Zhao, K. Sunahara and A. Furube: "Enhancing the performance of quantum dots sensitized solar cell by SiO<sub>2</sub> surface coating," Appl. Phys. Lett., **96** (2010) 233107.
- 16) M. C. Tsai, J. Y. Lee, P. C. Chen, Y. W. Chang, Y. C. Chang, M. H. Yang, H. T. Chiu, I. N. Lin, R. K. Lee and C. Y. Lee: "Effects of size and shell thickness of TiO<sub>2</sub> hierarchical hollow spheres on photocatalytic behavior: An experimental and theoretical study," Appl. Catal., B, **147** (2014) 499-507.
- 17) H. Fujiwara, R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji and K. Sasaki: "Low-threshold and quasi-single-mode random laser within a submicrometer-sized ZnO spherical particle film," Appl. Phys. Lett., **102** (2013) 061110.
- 18) 藤原英樹, 煮雪 亮, 笹木敬司, 辻 剛志, 石川善恵, 越崎直人: "酸化亜鉛サブマイクロメートル球状粒子を用いた新規ランダムレーザーの開発", レーザー加工学会誌, **21** (2014) 42-45.

(2014年8月12日受理)