

# プラズモン場を用いたレーザー水熱合成によるナノ発光体の最適配置

北海道大学 電子科学研究所

准教授 藤原 英樹

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015206)

キーワード：レーザー誘起水熱合成、プラズモン、酸化亜鉛

## 1. 研究の目的と背景

本課題で利用する水熱合成法は、熱水の存在下で行われる化合物の合成・結晶成長法であり、粒子やロッド、結晶薄膜等、様々な形状・サイズの物質の合成が行われている。近年、この合成法の新たな方法として、S.H. Ko らのグループを中心にレーザーによる局所加熱を用いた酸化亜鉛や酸化チタンナノワイヤ構造の作製に関する研究が精力的に報告されている[1-3]。本手法は、吸収体薄膜上にレーザーを集光し、局所的に加熱したスポットにおいて水熱合成を行う方法であり、(1)レーザー照射による局所加熱により、照射スポットでのみ反応を誘起できる、(2)レーザーによる局所加熱を行うため、加熱条件の制御(照射パワーや時間)が容易となり、結果として構造の制御が容易となる、(3)水熱合成が可能な材料、照射レーザーを吸収する基板であれば本手法を適用出来る、といった利点を持つ。

一方、金属ナノ構造中に誘起される局在プラズモン場は、ナノ領域への光集光と電場増強により、光-物質間相互作用が強く増強される。このため、ナノサイズの低しきい値レーザーやナリソグラフィ、増強ラマン散乱を利用したセンサー応用、光電変換等のデバイス応用が盛んに報告されている。特に近年では、これらの応用に向けた重要な現象として、プラズモン場と分子間の強結合状態の実現に関する報告が様々な金属構造や分子・原子を用いて行われている。しかし、相互作用を最大化するためには、ナノスケールの局在プラズモン場中に適切に原子分子を配置する必要があるが、高い精度で狙った位置に配置する事は極めて困難である。

このような問題に対して、プラズモン場の急峻な電場勾配を利用したプラズモン光トラッピングによる分子や原子の補足が試みられており、プラズモン場の分布を反映して捕捉力が決まる事から、高強度の局在場スポットに分子を送り込む方法の一つとして注目を集めている。ただ、ブラウン運動等の熱揺らぎとの兼ね合いとなり、望む構造を望む場所にだけ配置する事は難しい。また、局在場を利用した強結合状態の報告例が存在するものの、多数の金属ナノ構造上に沢山の分子を塗布あるいは分散する事で確率的に良い配置を取るものを選択して測定をすると言った方法が行われている。このため、プラズモン場とナノ発光体間の高効率結合を実現するためには、簡便かつ制御可能な方法で金属ナノ構造のプラズモン場中にナノ発光体を確実に配置する必要がある。

本研究では、レーザー水熱合成法を用い、金属ナノ構造中の局在プラズモン場に選択的にナノサイズの発光体を作製する。レーザー照射により誘起されたプラズモン場による局所加熱を利用することで、ナノスケールのプラズモン場に選択的に構造を作製でき、金属ナノ構造とナノ発光体が結

合したプラズモン-ナノ発光体のハイブリッド構造を意図的に作製できると期待される(図1)。

本研究では、室温でも励起状態が存在する酸化亜鉛を発光体として用い、プラズモン-ナノ発光体の強結合状態の実現を行い、レーザー水熱合成による簡便な方法で最適な構造の作製を試みた(図2)。また、金薄膜に単純にレーザーを照射し、局所加熱を行うことによって、局所的に水熱合成を行い、酸化亜鉛ナノロッドアレイ構造を局所的に作製した結果についても報告する[4-5]。

## 2. 実験方法

### 2.1 金ナノダイマー構造を用いた水熱合成

本課題では、プラズモン場を誘起するための構造として、金薄膜と金ナノダイマー構造の2つの構造を準備した。いずれの構造もガラス基板上に作製を行なった。金薄膜は、ガラス基板上に厚さ 50nm の金を蒸着したものを準備した。また、水熱合成用のレーザー波長 1064nm に共鳴を持つ金属ナノダイマー構造として、一辺 170nm、高さ 30nm、ギャップ距離 10nm の金ナノ構造を、電子線描画リソグラフィーおよびリフトオフにより、ガラス基板上に作製した(図3) [6]。

水熱合成用の前駆体溶液として、25mM の硝酸亜鉛六水和物( $ZnNT \cdot 6H_2O$ )水溶液とヘキサメチレンテトラミン(HMT)水溶液を作製し、0.1mL ずつ混合した前駆体溶液を準備した。金ナノダイマー構造を作製した石英基板を倒立型顕微

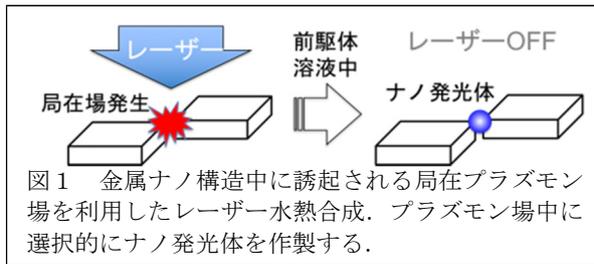


図1 金属ナノ構造中に誘起される局在プラズモン場を利用したレーザー水熱合成。プラズモン場中に選択的にナノ発光体を作製する。

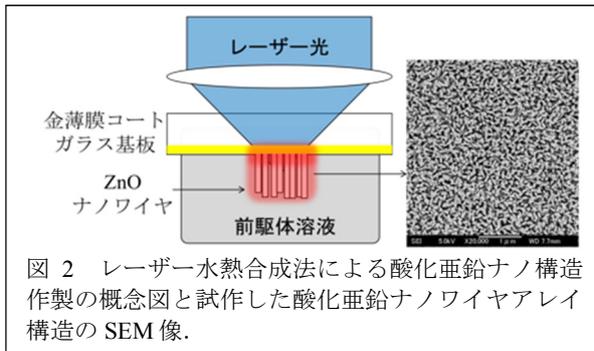


図2 レーザー水熱合成法による酸化亜鉛ナノ構造作製の概念図と試作した酸化亜鉛ナノワイヤアレイ構造のSEM像。

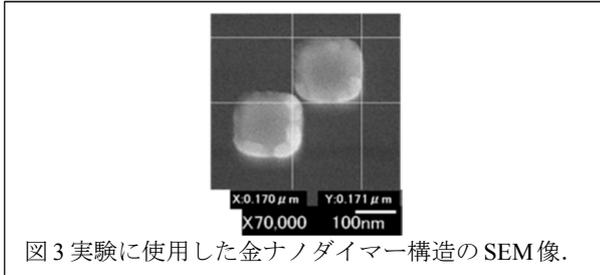


図3 実験に使用した金ナノダイマー構造のSEM像.

鏡のステージに固定し、構造上に前駆体溶液を滴下した後、波長 1064nm の CW レーザーを石英基板側から照射することで金ナノ構造を励起した。その際のレーザーの偏光方向をダイマー構造の長軸方向に設定し、レーザー照射強度・時間を変えながら ZnO ナノ発光体の作製を試みた。水熱合成後、試料を洗浄・乾燥させてから、電子顕微鏡画像やエネルギー分散型 X 線分析により、金ナノ構造上に選択的に ZnO が形成されるかどうかを確認した。

## 2.2 金薄膜を用いたレーザー誘起水熱合成

上記と同様に前駆体溶液として、25~125 mM の硝酸亜鉛六水和物水溶液とヘキサメチレンテトラミン水溶液を作製し、0.1mL ずつ混合した前駆体溶液を準備した。図2に示すように、前駆体溶液界面に、ガラス基板上的金薄膜を配置した後、金に吸収がある波長 405 nm の CW レーザーを照射し、金薄膜を局所加熱することで ZnO ナノロッドアレイ構造を作製した。この際、レーザー照射時間、レーザー照射強度、前駆体溶液濃度のパラメータを変化させ、各作製条件がナノロッドアレイ構造に与える影響について調査した。得られたロッドの平均直径は SEM 測定により決定した。ZnO ナノロッドアレイ構造を合成した後、発光スペクトルを測定した。顕微鏡ステージ上に固定した試料に、励起光として LD パルスレーザー(355 nm, 1 kHz, 300 ps)を対物レンズ(×60, NA = 0.9, スポット径 ~130 μm)で集光照射し、その発光を顕微鏡に付属した分光器で測定する事で取得した。

## 3. 実験成果

### 3.1 金ナノダイマー構造上のナノ発光体作製

最初に、金ナノ構造上に酸化亜鉛が選択的に合成可能かどうかを確認するため、ダイマー構造ではなく、長さを変えた金ナノバー構造を作製し、照射レーザー偏光を長軸、短軸方向に変化させた際の ZnO 合成について検討を行なった。図4は、局在場強度のバー長さ依存性を示しており、長さ 200nm 付近において、強い局在場が誘起されることを示している。また、実験的に酸化亜鉛の合成量の長さ依存性を測定した結果を図 5 に示す。照射強度は 600kW/cm<sup>2</sup>、偏光は長軸方向に設定した。照射時間は 10s である。図中の局在場強度の計算結果(赤線)と合成量(青線)を比較すると、局在場が強く励起される際に ZnO の合成量が増加している様子が確認できる。また、プラズモン場が励起されない条件として、入射偏光を90° 回転させると、酸化亜鉛の合成は確認できなかった。これらの結果から、プラズモン場の冷気による局所加熱により、金ナノ構造上に選択的に酸化亜鉛構造を作製できることを示した。

図6は、レーザー照射(強度 40kW/cm<sup>2</sup>、照射時間 10 秒)前後の金ナノダイマー構造の電子顕微鏡画像を示している。結果を見ると、照射後にギャップ付近に何らかの構造が作製されている様子が確認できる。しかし、何回か同じ実験を繰り返したところ、安定して同様の構造を作成するまでには至っていない。また、発光スペクトルの測定を試みたが、発

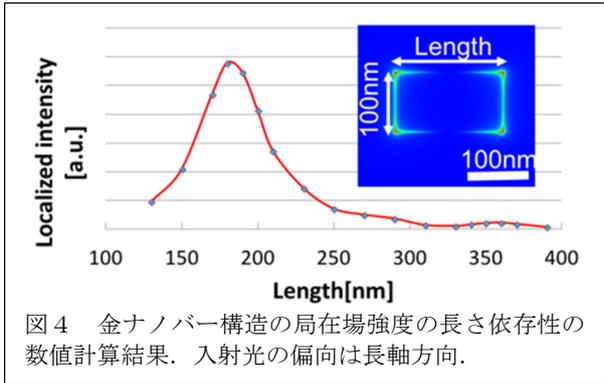


図4 金ナノバー構造の局在場強度の長さ依存性の数値計算結果. 入射光の偏向は長軸方向.

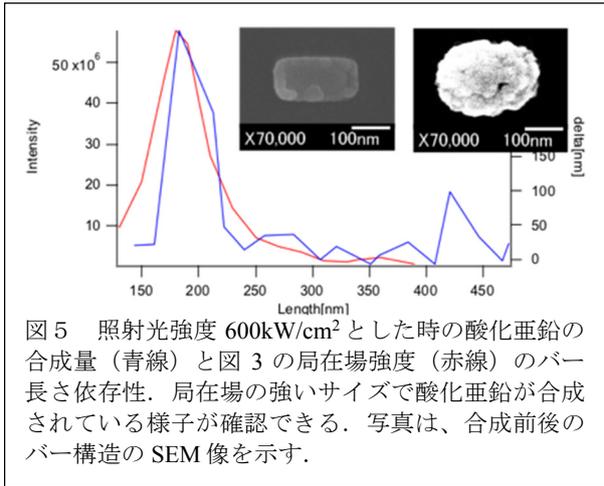


図5 照射光強度 600kW/cm<sup>2</sup>とした時の酸化亜鉛の合成量(青線)と図3の局在場強度(赤線)の長さ依存性. 局在場の強いサイズで酸化亜鉛が合成されている様子が確認できる. 写真は、合成前後のバー構造のSEM像を示す.

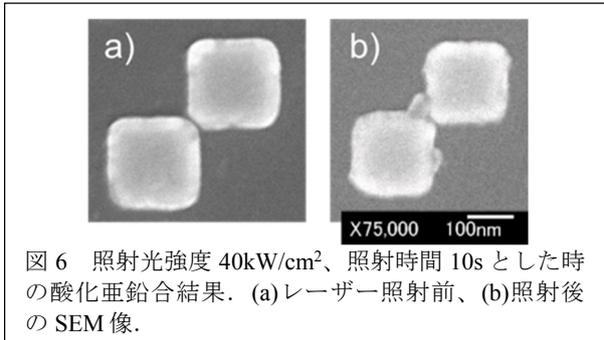


図6 照射光強度 40kW/cm<sup>2</sup>、照射時間 10s とした時の酸化亜鉛合成結果. (a)レーザー照射前、(b)照射後のSEM像.

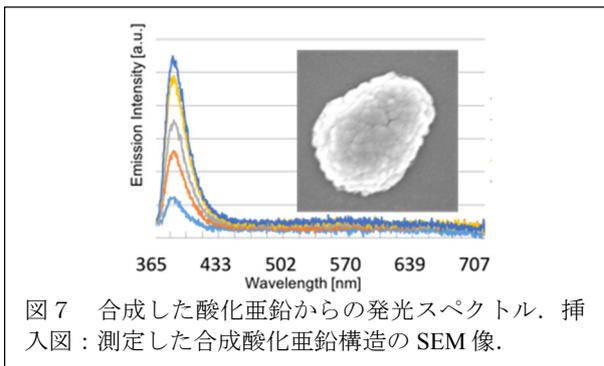


図7 合成した酸化亜鉛からの発光スペクトル. 挿入図: 測定した合成酸化亜鉛構造のSEM像.

光が弱く、スペクトルを測定できなかった。このため、レーザー照射により作製された構造が酸化亜鉛かどうかを確認するため、同じ照射強度で2分間レーザーを照射した構造を作製し、発光スペクトル測定を行って結果が図7である。

挿入図に示すように、金ナノダイマー構造全体を覆うように構造が作製されており、この塊から発光スペクトルを測定したところ、380nm 付近にピークを示す発光スペクトルを得た。このスペクトルは酸化亜鉛の発光スペクトルとよく一致しており、構造欠陥に由来する可視発光が見られないことから、

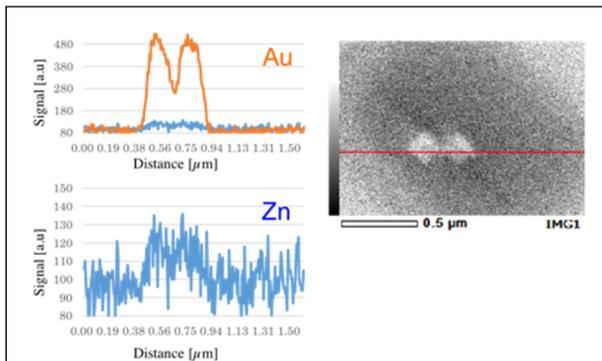


図8 酸化亜鉛を合成した金ナノ構造のエネルギー分散型 X 線分析結果と SEM 像. グラフは、右図の SEM 像の赤線に沿った成分分析結果を示す.

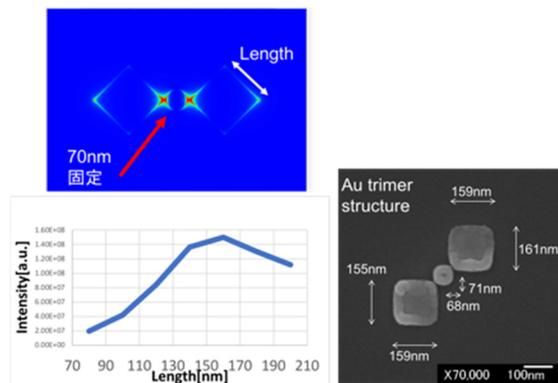


図9 左図：三量体金ナノ構造の局在場分布、ギャップ強度の金ナノディスクサイズ依存性の計算結果. 右図：試作した三量体金ナノ構造の SEM 像.

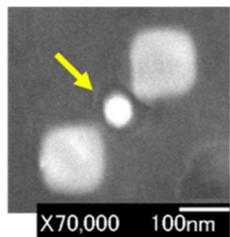


図10 レーザー照射後の三量体金構造の SEM 像.

結晶性の良い酸化亜鉛が金ナノ構造上に選択的に形成されていることが示唆される。また、ガラス基板には水熱合成により作製された構造は見られず、金ナノ構造周辺においてのみ、構造が形成されている事が分かる。このことから、金ナノ構造のプラズモン共鳴により熱が発生し、酸化亜鉛が合成されたと考えられる。

さらに、上記の構造が ZnO 由来かどうかを確認するため、図6(b)の構造のエネルギー分散型 X 線分析を行った。ダイマー軸上の線分析を行った結果(図8)、SEM 像観察と同様に金ナノ構造上のみ亜鉛が検出された。これらの結果は、金ナノ構造のプラズモン共鳴励起による熱の発生により、金ナノ構造上に選択的に ZnO が形成された事を示していると考えられる。

上記の結果から、金ナノ構造のプラズモン共鳴により、酸化亜鉛構造を金構造上に選択的に作製できることが明らかとなったが、さらなる選択性を求め、最終的には局在場が最大となるナノサイズのギャップ部分にのみ酸化亜鉛構造を作製するための金ナノ構造について検討を行った。熱を効率よくナノ領域で発生、閉じ込めるための構造として、ダイマー構造のギャップ部に電子線描画で作製できる最小サイズ

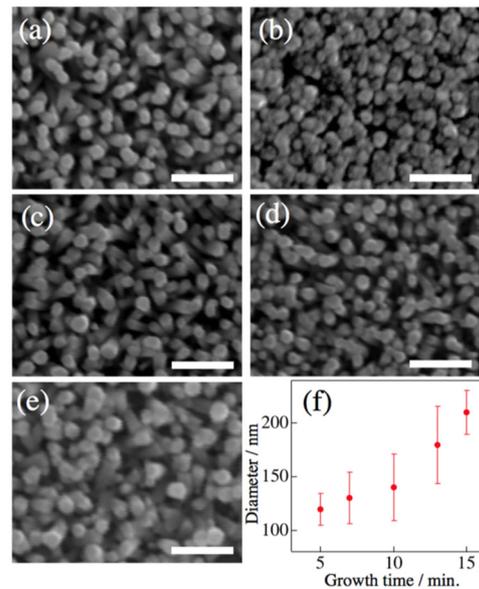


図11 レーザー誘起水熱合成結果の SEM 像 (照射時間：(a) 5, (b) 7, (c) 10, (d) 13, (e) 15 分). 白線：1μm. (f) ナノロッド径の照射時間依存性 (照射強度 2kW/cm<sup>2</sup>).

の金ディスクを配置した。このディスクにより、外側の二つの金ナノディスク構造よりも効率的に最小のディスクが加熱されると期待され、この効果により、この中心のディスク上に選択的に酸化亜鉛が形成されることを期待した。数値解析の結果、中心部分のディスクサイズを 70nm とし、ギャップサイズを 10nm とした時、外側のディスク構造が一边 160nm の時に局在場強度が最大となることがわかった。この結果から、図9右図のような構造を設計・作製した。まだ予備実験的な結果であるものの、レーザー照射により酸化亜鉛が形成される様子を確認し、ある条件下 (300kW/cm<sup>2</sup>, 10ms) においては、図10に示すように、中心部分に何らかの構造が形成される様子を確認した。今後は、さらなる照射条件の探索、再現性の確認、エネルギー分散型 X 線分析による酸化亜鉛分布の確認を行い、プラズモン場の支援による水熱合成酸化亜鉛構造の最適配置を実現する。

### 3.2 金フィルム構造上のナノロッドアレイ作製

ナノ発光体の作製ではなく、酸化亜鉛ナノロッドアレイの選択的な作製および構造制御を試みるため、金フィルム上に吸収波長のレーザー (405nm) を照射し、レーザー照射時間を変化させて作製した試料の SEM 像とロッドサイズの照射時間依存性を図11に示す。このときのレーザー照射強度は 2 kW/cm<sup>2</sup>、前駆体溶液濃度は 25 mM とした。結果から、ロッド径は照射時間に対して増加傾向を示す様子が確認できた。別の数値計算結果から、酸化亜鉛の発光波長の光を強く散乱し、発光増強を促すロッドサイズは 100~130nm 程度であることが明らかとなっている[7,8]。このため、発光特性の改善のためには 10 分程度の照射時間が適当であると考えられることから、後述の実験では、照射時間を 10 min として実験を行った。

同様にして、照射強度、前駆体溶液濃度についても最適化を行った結果、酸化亜鉛の発光を改善する最適な作製パラメータとして、照射強度 1.25 kW/cm<sup>2</sup>、照射時間 10 min.、前駆体溶液濃度 75~100 mM を得た。この値を基に、多重散乱のフィードバックに基づくランダムレーザー発振の

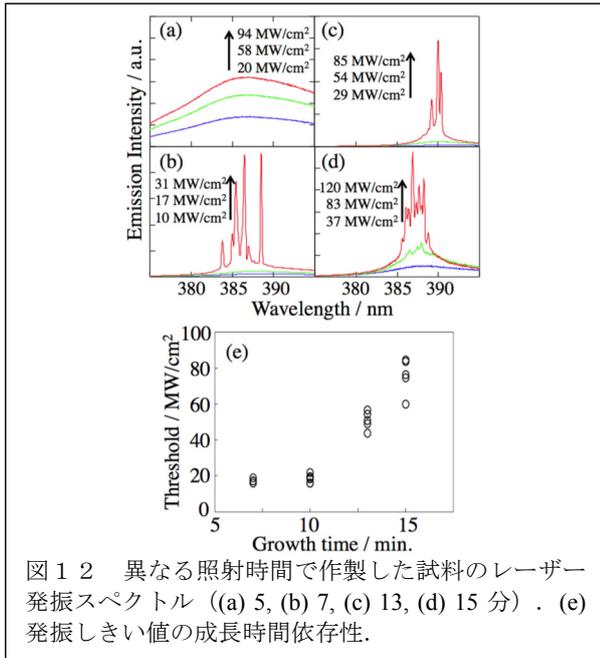


図 1 2 異なる照射時間で作製した試料のレーザー発振スペクトル ((a) 5, (b) 7, (c) 13, (d) 15 分) . (e) 発振しきい値の成長時間依存性.

観測を行い、そのしきい値がどのように変化するかを確認した。結果を図12に示す。いずれのサンプルにおいてもランダムレーザー特有のマルチモードの離散ピークを観測し、発光ピークの励起光強度依存性を測定すると、数十 MW/cm<sup>2</sup> 以上の励起光強度から急峻に発光が増加するレーザー発振特有の現象を確認できた。また、同様の測定を繰り返し行い、各ナノロッドサイズに対する発振しきい値をプロットすると、照射時間の最適化(ロッドサイズの最適化)により、ZnO ナノロッドアレイ構造中のランダムレーザー発振効率の改善に成功した。

#### 4. 結論

本研究では、金属構造とレーザーによる局所加熱を用いた水熱合成法を利用し、意図的かつ選択的に所望の酸化亜鉛構造を作製する方法について研究を行なった。その結果、金ナノ構造中に誘起される局在プラズモン場を利用した ZnO ナノ発光体の水熱合成では、装置の不安定さ等により作製条件の定量的な議論は難しいものの、特定の照射条件において ZnO が金ナノ構造上に選択的に作製される様子を確認した。今後は、照射レーザーのパルス化や高熱伝導基板の利用による熱発生の抑制を行い、プラズモン場中のより限られた領域における ZnO 合成を試みるとともに、紫外域にプラズモン共鳴を持つアルミ構造の利用による ZnO からの発光増強の観測を試みる。ナノ発光体と金属ナノ構造が強く結合した状態を簡便かつ意図的に作製できる手法の開発を目指すことで、発光特性や励起効率を改善した酸化亜鉛—プラズモン結合デバイスの作製を目指す。

一方、金薄膜上におけるレーザー誘起水熱合成法を利用したナノロッドアレイ構造作製では、レーザー照射時間、レーザー照射強度、前駆体溶液濃度といった作製条件を変化させた場合のロッド径と紫外発光特性への影響を明らかにし、実際に作製条件の調整により散乱・利得特性を改善したサンプルにおいて、誘起されるランダムレーザー発振の確率を大幅に改善(10%から70%)させることに成功した。今後、この成果を基に、欠陥導入ナノロッドアレイ構造におけるランダムレーザー発振特性制御や、レーザー誘起水熱合成法を用いて作製した ZnO ナノロッドアレイを用いた電流励起ランダムレーザーの実現、さらにはこれらの技術を合わせ

た、発振特性制御による低しきい値電流励起型ランダムレーザーなどが実現していく事を期待している。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人 天田財団 2015 年度一般研究開発助成(課題番号 AF-2015206)、および、科研費(課題番号 17K0501607)の助成を受けて実施されたことをここに記し謝意を示します。金ナノ構造および酸化亜鉛の分析には、北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析を使用した。

#### 参考文献

- [1] J. Yeo, S. Hong, M. Wanit, H. W. Kang, D. Lee, C. P. Grigoropoulos, H. J. Sung, S. H. Ko, "Rapid, One-Step, Digital Selective Growth of ZnO Nanowires on 3D Structures Using Laser Induced Hydrothermal Growth", *Adv. Funct. Mater.* **23**, 3316 (2013)
- [2] Y. Xie, S. Yang, Z. Mao, P. Li, C. Zhao, Z. Cohick, P.-H. Huang, and T. J. Huang, "In Situ Fabrication of 3D Ag@ZnO Nanostructures for Microfluidic Surface-Enhanced Raman Scattering Systems", *ACS Nano* **8**, 12175 (2014).
- [3] J. Yeo, S. Hong, G. Kim, H. Lee, Y. D. Suh, I. Park, C. P. Grigoropoulos, and S. H. Ko, "Laser-Induced Hydrothermal Growth of Heterogeneous Metal-Oxide Nanowire on Flexible Substrate by Laser Absorption Layer Design", *ACS Nano* **9**, 6059 (2015)
- [4] H. Fujiwara, T. Suzuki, R. Niyuki, and K. Sasaki, "ZnO nanorod array random lasers fabricated by a laser-induced hydrothermal growth", *New J. Phys.* **18**, 103046 (2016).
- [5] H. Fujiwara and K. Sasaki, "Fabrication of low-threshold ZnO nanorod array random laser using a laser-induced hydrothermal synthesis", *Proceedings of the Optofluidics 2017*, 04196 (2017).
- [6] Y. Tanaka, M. Komatsu, H. Fujiwara, and K. Sasaki, "Nanoscale Color Sorting of Surface Plasmons in a Double-Nanogap Structure with Multipolar Plasmon Excitation", *Nano Lett.* **15**, 7086-7090 (2015).
- [7] R. Niyuki, H. Fujiwara, T. Nakamura, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, "Double threshold behavior from a resonance-controlled ZnO random laser", *APL Photonics* **2**, 036101 (2017).
- [8] H. Fujiwara, Y. Yasuda, H. Orita, S. Ishida, and K. Sasaki, "Localized field control at the nano-scale", *Proc. SPIE* **10252**, 1025216 (2017).