



H. Fujiwara

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

藤原 英樹*

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

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、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, 2]。本手法は、光吸収体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、回折限界を超えたナノ領域に入射電場よりもはるかに強い電場を誘起するという特徴を持つため、局在場中にあるナノ物質との強い相互作用を引き起こす。このため、ナノサイズの低しきい値レーザーやナノリソグラフィ、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[3-5]。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ナノ発光・吸収体を適切に配置する必要があるが、高い精度で狙った位置にナノ材料を配置する事は極めて困難である。

この様な問題に対し、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[6-8]。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強結合状態の測定を行っている[9]。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配置する必要がある。

本研究では、局在プラズモン場の励起に伴い発生する熱に注目し、ナノメートルサイズのシステムの効率的かつ局所的な熱源として活用することで、金属ナノ構造中に選択的にナノサイズの発光体を作製する技術を開発する。このプラズモン場を介した水熱合成(プラズモン支援水熱合成)により、ナノスケールのプラズモン場に選択的に構造を作製することが可能となり、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)。本論文では、室温でも励起子状態が存在する酸化亜鉛(ZnO)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目指し、レーザー照射による簡便な方法でナノスケールの金ナノ構造中の最適な位置に選択的に発光体を合成することに成功した結果について報告する[10]。

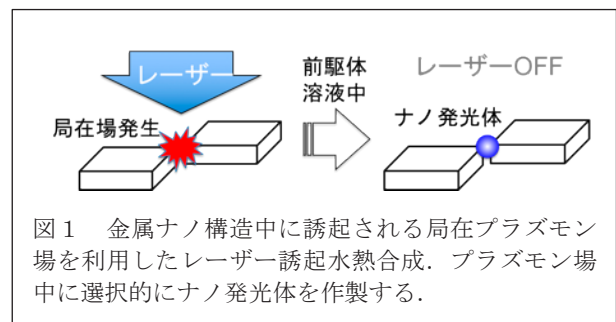


図1 金属ナノ構造中に誘起される局在プラズモン場を利用したレーザー誘起水熱合成。プラズモン場中に選択的にナノ発光体を作製する。

2. 実験方法

2.1 金ナノ構造の設計と作製

プラズモン場を誘起するための構造として、広く使用されている金ナノバー構造、金ナノダイマー構造、および、金ナノバタフライ構造の3つの構造の局在場分布および熱分布の計算を行った。いずれの構造もガラス基板上の金ナノ構造を仮定し、水中で波長 1064 nm に光共鳴

* 北海学園大学 工学部 教授

を持つ構造を数値解析的にデザインした。電場分布計算には COMSOL Multiphysics を使い、金の屈折率情報は文献[11]を用いた。その後、電場分布計算結果を元に、文献[12, 13]に従い光吸収量および熱分布を計算した。この数値解析結果をもとに、電子線描画リソグラフィおよびリフトオフにより、ガラス基板上に作製した。

2.2 プラズモン支援水熱合成

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。金ナノ構造を作製したガラス基板を倒立型顕微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 の直線偏光 CW レーザーをガラス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、金ナノ構造に対するレーザーの偏光方向やレーザー照射強度・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 (EDS) 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。

3. 実験成果

3.1 金ナノバー構造上のナノ発光体作製

最初に、金ナノ構造上に ZnO 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、シンプルなナノバー構造を用いてプラズモン共鳴と水熱合成の関係について調べた。長さを変えた金ナノバー構造を作製し、同じレーザー照射条件で水熱合成を行った。

図 2 の赤線は、バー構造の長軸方向の直線偏光を照射した際の局在場強度のバー長さ依存性の計算結果を示している。長さ 200 nm 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、長さの異なるナノバー構造 (幅は 100 nm 一定とした) を作製し、実験的に ZnO の合成量のバー長さ依存性を測定した結果を図 5 の青線で示した。照射強度は 600 kW/cm²、偏光は長軸方向に設定し

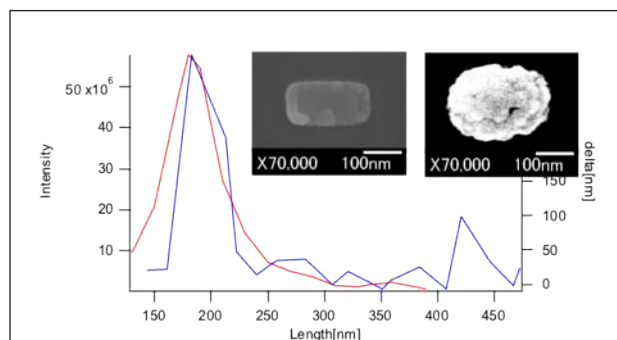


図 2 照射光強度 600 kW/cm²、照射時間 1 s とした時のナノバー構造上の ZnO の合成量 (青線) と局在場強度 (赤線) のバー長さ依存性。局在場の強いサイズで ZnO が合成されている様子が確認できる。写真は合成前後のバー構造の SEM 像を示す。

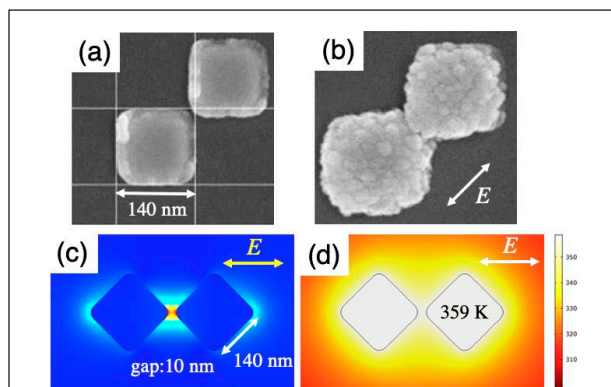


図 3 照射光強度 300 kW/cm²、照射時間 50 ms とした時の ZnO 合成結果。図中の矢印は入射偏光方向を示す。(a)レーザー照射前、(b)照射後の SEM 像。(c, d)横偏光照射時の金ナノダイマー構造の局在場分布と温度分布。図中の数字は金ナノ構造直上の温度。

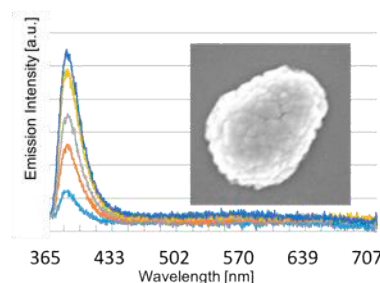


図 4 合成した ZnO からの発光スペクトル。挿入図：測定した構造の SEM 像。

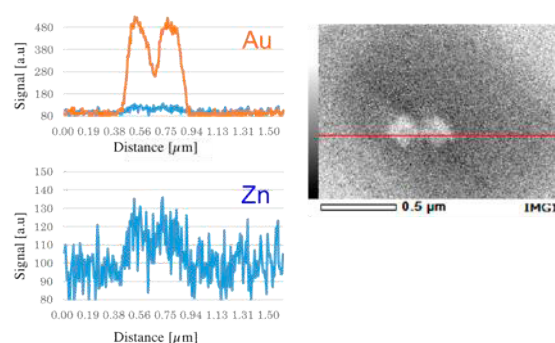


図 5 ZnO を合成した金ナノダイマー構造の EDS 測定結果と SEM 像。グラフは、右図の SEM 像の赤線に沿った成分分析結果を示している。

た。照射時間は 10 s である。青線は元の金ナノバー構造の幅からの増加量を示している。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、局在プラズモン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 (バー構造の短軸方向の偏光) した場合、ZnO の合成は確認できなかった。さらに、ガラス基板上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、ZnO が合成されている事が分かる。これらの結果から、金ナノ構

造のプラズモン共鳴により熱が発生し、金ナノバー構造上に選択的に ZnO が合成されたと考えられる。

3.2 金ナノダイマー構造上のナノ発光体作製

プラズモン場の励起による水熱合成が確認できたので、一般的に強い局在場を誘起できるナノギャップを持つ金ナノダイマー構造を用いて同様に実験を行った。プラズモン励起による局所加熱により、強い場が形成されるギャップ部に選択的に ZnO ナノ発光体を合成できるかどうかを確認した。実験では、水熱合成用のレーザー波長 1064 nm に共鳴を持つ金属ナノダイマー構造として、一辺 140 nm、高さ 30 nm、ギャップ距離 10 nm の金ナノダイマー構造を作製し、実験に用いた。

図 3(a) と 3(b) は、レーザー照射（強度 300 kW/cm²、照射時間 50ms）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、ギャップ部に強い電場が誘起される構造であるにもかかわらず、構造全体を覆うように ZnO が合成されている様子が確認できる。この結果は、ギャップ部で誘起されたプラズモン場により金構造が加熱され、金の高い熱伝導率により瞬時に構造全体が加熱されているためだと理解できる。実際、数値計算によってギャップ部の局在場を加熱源とする金ナノダイマー構造の温度分布計算を行ったところ、構造全体に均一に温度が上昇することがわかった（図 3(c), (d)）。

このレーザー照射により作製された構造が ZnO かどうかを確認するため、照射時間を長くし、比較的大きな構造を合成した試料の発光スペクトル測定とエネルギー分散型 X 線分析を行った（図 4、5）。挿入図に示すように、金ナノダイマー構造全体を完全に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 ZnO 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も見られないことから、結晶性の良い ZnO が金ナノ構造上に合成されていることが示唆される。さらに、上記の構造が ZnO 由来かどうかを確認するため、図 4 の構造のエネルギー分散型 X 線分析（EDS）を行った。ダイマー軸上の線分析を行った結果（図 5）、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。

3.3 金ナノバタフライ構造上のナノ発光体作製

上記の結果から、金ナノ構造のプラズモン共鳴により、ZnO を金ナノ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 ZnO ナノ発光体を作製するための金ナノ構造について検討を行った。

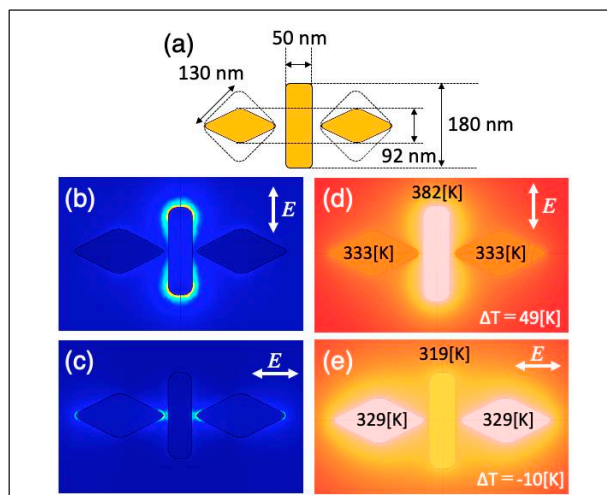


図 6 (a) 設計した金ナノバタフライ構造. (b,c) 構造の局在場分布と(d,e) 温度分布の計算結果. 図中の矢印は照射偏光の向きを示し、数字は各ナノバー、ひし形構造直上の温度を示している。

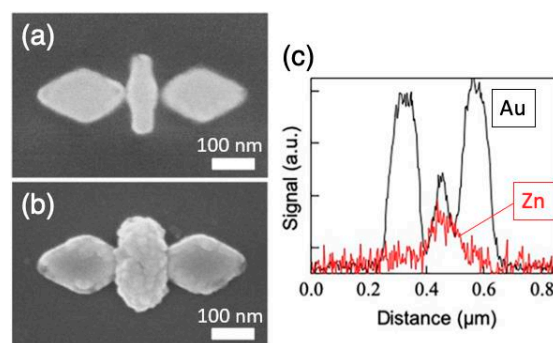


図 7 (a) レーザー照射前と(b)照射後の金ナノバタフライ構造の SEM 像. 中央のナノバー構造上に ZnO が選択的に合成されている様子が確認できる. (c) 構造(b)を横方向に走査した EDS 測定結果. 黒線が金、赤線が亜鉛の信号を示している。

ギャップ部への半導体ナノ発光体を導入す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の細さを持つ金ナノバー構造を配置した金ナノバタフライ構造を考案し、その局在場分布および熱分布についても計算を行った。この構造は、2 個のひし形構造の中心にバー構造を縦方向に配置しているため（図 6(a)）、入射偏光の向きにより、バー構造の励起とギャップ部の励起を切り替えることが可能となる。横方向偏光では、バー構造とひし形構造の間のギャップに強く光が集光され（図 6(c)）、縦偏光照射によりナノバー構造が励起される（図 6(b)）。構造設計では、縦偏光照射時に中心のナノバー構造のみの温度が高くなるような設計を行った（図 6(d)、6(e)）。強度 100 kW/cm² の縦偏光照射により、バー構造と両端のひし形構造において約 50℃もの十分な温度差が生じることが分かり、この状態で水熱合成を行うことでバー構造上のみ選択的に

合成することが出来ると期待される。その後、横偏光照射により作製した ZnO 発光体を励起することにより、ギャップ部のプラズモン増強により ZnO から得られる発光を増強することができると期待される。

この結果から、図 7(a) の様な構造を設計・作製した。縦偏光のレーザー照射 (70 kW/cm^2 , 10ms) により、数値計算から期待された通りに ZnO がバー構造上のみ合成されている様子が確認できる (図 7(b))。さらに、この構造を横方向に走査した EDS 測定の結果 (図 7(c)) から、金ナノバタフライ構造の中心のナノバー構造付近からのみ亜鉛信号を検出し、プラズモン支援により選択的に ZnO が合成できていることを確認した。

4. 結論

本研究では、金属ナノ構造のプラズモン共鳴を利用した局所加熱を利用し、金属ナノ構造の任意の場所に意図的かつ選択的に ZnO ナノ発光体を作製する方法について研究を行った。その結果、プラズモン場の励起に伴う熱の発生により、ZnO が金ナノ構造上のみ合成されることを実験的に確認した。また、ナノ発光体合成の最適配置を実現する新規金ナノバタフライ構造を数値解析的に提案し、その局在場計算と熱分布計算結果から、照射偏光に応じて局所的な金属ナノ構造の加熱が可能となることを明らかにした。この結果を基に、実験的に金ナノバタフライ構造を作製し、照射偏光制御により ZnO 発光体をナノ金構造のギャップ部に選択的に合成することに成功した。これらの結果から、金ナノ構造の光学的特性と熱的特性の両方のデザインにより、プラズモン共鳴の選択的励起による金ナノアンテナ構造上への局所的な材料合成が可能となることを初めて実証した。

半導体材料を金属ナノ構造内に適切に配置できる本手法により、発光デバイスだけでなく、光電変換素子やエレクトロニクス素子、量子効果を用いた光演算素子、超高感度に光を検出する装置など、様々なフォトニックプラズモニックハイブリッドデバイスへの応用が期待される。

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。また、本成果は、北海道大学電子科学研究所の笹木敬司教授、Pin Christophe 助教との共同研究により得られた成果である。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] 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).
- [3] R. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, X. Zhang, "Plasmon lasers at deep subwavelength scale", *Nature* **461**, 629-632 (2009).
- [4] K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, "Nanoparticle Plasmon-Assisted Two-Photon Polymerization Induced by Incoherent Excitation Source", *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6928-6929 (2008).
- [5] 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).
- [6] Y. Tanaka, S. Kaneda, K. Sasaki, "Nanostructured Potential of Optical Trapping Using a Plasmonic Nanoblock Pair", *Nano Lett.* **13**, 2146-2150 (2013).
- [7] C. Pin, S. Ishida, G. Takahashi, K. Sudo, T. Fukaminato, K. Sasaki, "Trapping and Deposition of Dye-Molecule Nanoparticles in the Nanogap of a Plasmonic Antenna", *ACS Omega* **3**, 4878-4883 (2018).
- [8] H. Fujiwara, K. Sudo, Y. Sunaba, C. Pin, S. Ishida, K. Sasaki, "Spin-Orbit Angular-Momentum Transfer from a Nanogap Surface Plasmon to a Trapped Nanodiamond", *Nano Lett.* **21**, 6268-6273 (2021).
- [9] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, W. E. Moerner, "Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna", *Nat. Photonics* **3**, 654-657 (2009).
- [10] H. Fujiwara, T. Suzuki, C. Pin, K. Sasaki, "Localized ZnO Growth on a Gold Nanoantenna by Plasmon-Assisted Hydrothermal Synthesis", *Nano Lett.* **20**, 389-394 (2020).
- [11] P. B. Johnson, R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals", *Phys. Rev. B* **6**, 4370-4379 (1972).
- [12] G. Baffou, C. Girard, R. Quidant, "Mapping Heat Origin in Plasmonic Structures", *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136805 (2010).
- [13] H. Ma, P. Tian, J. Pello, P. M. Bendix, L. B. Oddershede, "Heat Generation by Irradiated Complex Composite Nanostructures", *Nano Lett.* **14**, 612-619 (2014).