

研究テーマ名：複合量子ビーム同時照射による表面ナノ構造構築のその場観察とその表面プラズモン特性に関する研究	研究室名：量子エネルギー変換材料分野 氏名：于 睿譔
---	-------------------------------

### 1. 研究成果の概要

本研究では局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を利用した新たな光学デバイスを開発するため、イオンおよびレーザー照射前後の表面ナノ構造を解析すると共に、先進球面収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Titan) を用いて、電子エネルギー損失分光 (EELS) により誘電体基板 ( $\text{SiO}_2$  ガラスと  $\text{SiN}$  ガラス) と金ナノ粒子の複合ナノ構造の 表面プラズモン特性を評価し、離散双極子近似 (DDA) 法 による計算機シミュレーションと比較検討した。

#### 量子ビーム照射誘起ナノ構造構築のその場観察

本研究では複合量子ビーム超高压電子顕微鏡 (MQB-HVEM) を用いて、均一な膜厚を有する  $\text{SiO}_2$  ガラス薄膜 (8nm) 表面上の金薄膜 (15nm) の レーザー照射誘起 dewetting のその場観察実験を行った。エネルギー密度が  $66\text{mJ}/\text{cm}^2$  のナノ秒パルスレーザーで 7200 パルス照射により形成した金ナノ粒子は、ほとんど球形ナノ粒子であり、平均アスペクト比は約 1.09 であることが分かった。一方、レーザーエネルギー密度を  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  にして 7200 パルス照射により形成した金ナノ粒子には、一部の金ナノ粒子がロッド状であり、平均アスペクト比は約 1.26 になった。その場観察の結果から、レーザー照射により形成した金ナノ構造の サイズ分布や分散状態をレーザーエネルギーにより制御 できることが分かった。

#### DDA 法による計算機シミュレーション

我々は、近接する金ナノ粒子対/誘電体複合ナノ構造の可視光吸収スペクトルと LSPR ピークの波長の入射光で誘起された表面プラズモン分布を計算機シミュレーションした。

DDA シミュレーションの結果から、近接する金ナノ粒子対が誘電体基板に埋め込まれた深さの増加に従って、LSPPR ピークの波長がレッドシフト (長波長側へ) を示した。更に、近接する金ナノ粒子対の半分以上

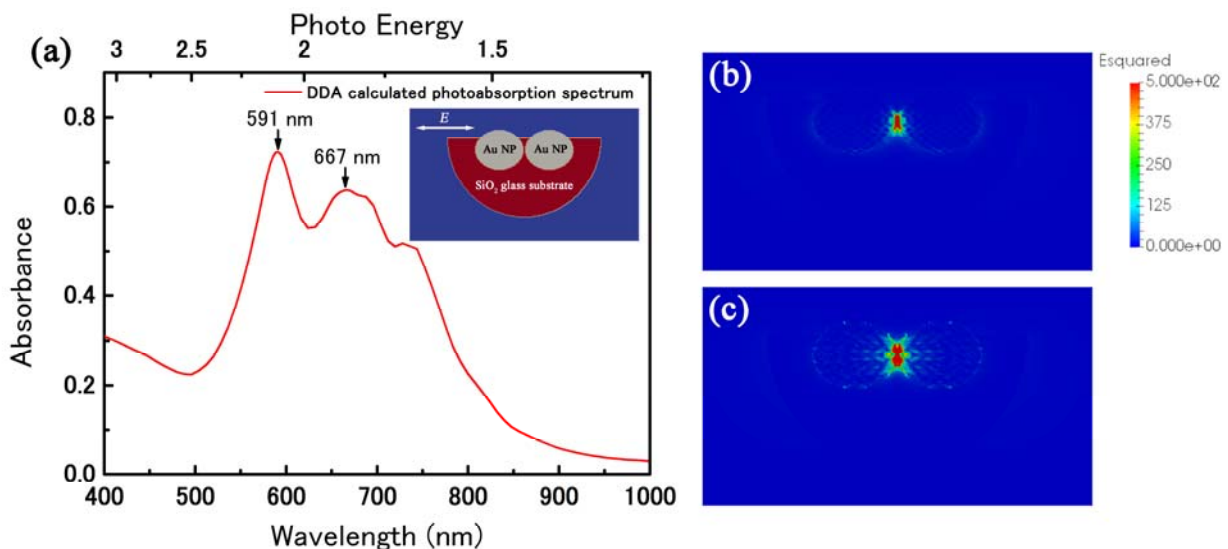


図 1、DDA 法を使用して、 $\text{SiO}_2$  ガラス基板側に金ナノ粒子の断面投影面積が約 70%埋め込まれた近接する金ナノ粒子対の複合ナノ構造の DDA シミュレーション結果。(a) 金ナノ粒子/ $\text{SiO}_2$  複合ナノ構造の断面模式図と DDA シミュレーションした複合ナノ構造の可視光吸収スペクトル；(b)-(c) それぞれ、DDA シミュレーションした複合ナノ構造の 591 nm と 667 nm の入射光で誘起された表面プラズモン分布。

が誘電体基板に埋め込まれた場合には、**電場ベクトルが金ナノ粒子の配列方向と平行な直線偏光の入射光で二つ LSPR ピークを励起することができることが分かった**。図 1 には、金ナノ粒子の断面投影面積が約 70%SiO<sub>2</sub> ガラス基板に埋め込まれた場合における、近接する金ナノ粒子対の複合ナノ構造の DDA シミュレーション結果を示す。図 1 (a) に示した計算した可視光吸収スペクトルには、二つの LSPR ピークが存在し、それらの波長がそれぞれ 591 nm と 667 nm であることが分かった。そこで、DDA シミュレーションした複合ナノ構造の 591 nm と 667 nm の入射光により誘起された表面プラズモン分布イメージを図 1 (b) と (c) に示した。この結果から、**LSPR ピークによって、励起される領域が異なる**ことが分かった。

#### STEM-EELS による表面プラズモン特性を測定

我々は、20 nm 金薄膜蒸着した TEM 用 SiN 薄膜に 1800 パルスナノ秒パルスレーザーと  $1.2 \times 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> の 100 keV の Ar イオンを組み合わせて**同時照射**することによって、**量子ビームの相乗照射効果**を利用し、**周期的配列の金ナノ粒子**を作製した。**STEM-EELS による形成した周期的配列の金ナノ粒子の表面プラズモン特性について考察した**。STEM-EELS のゼロロスピークで試料の厚さを分析した結果から、金ナノ粒子が基板に埋め込まれたと考えられる。この周期的配列の金ナノ粒子/SiN 複合ナノ構造は、それぞれ 1.4~15 eV と 2.2~2.3 eV の領域に**二つプラズモンロスピーク**があることが分かった。電子顕微鏡では、可視光では実験が難しい弱い励起モードが検出できることから、引き続き比較検討していく予定である。

本研究で得られた知見は**複合量子ビーム照射によるナノ粒子形成や周期的ナノ構造形成機構の理解と局在表面プラズモン共鳴を利用した革新的な光学デバイス開発**へ大きく寄与するものであり、今後の産業応用が期待される

## 2. 研究成果発表リスト (口頭発表・論文等)

### ①既発表

学会発表：

・日本顕微鏡学会第 7 2 回学術講演会、○于 睿譔(北海道大学)、Lei Yanhua(北海道大学)、石岡 準也(北海道大学)、大久保 賢二(北海道大学)、谷岡 隆志(北海道大学)、大多 亮(北海道大学)、柴山 環樹(北海道大学)、渡辺 精一(北海道大学)、仙台国際センター、仙台、2016年 6月 15日。

・The 7th International Symposium of Advanced Energy Science –Frontiers of Zero Emission Energy–、○Ruixuan Yu(Hokkaido University), Junya Ishioka(Hokkaido University), Tamaki Shibayama(Hokkaido University), Sousuke Kondo(Kyoto University) and Tatsuya Hinoki(Kyoto University)、京都大学吉田キャンパス 百周年記念ホール、京都、2016年 9月 6日。

### ②発表予定

学会発表：

・日本顕微鏡学会第 73回学術講演会、○于 睿譔(北海道大学)、Lei Yanhua(北海道大学)、石岡 準也(北海道大学)、大久保 賢二(北海道大学)、谷岡 隆志(北海道大学)、大多 亮(北海道大学)、柴山 環樹(北海道大学)、渡辺 精一(北海道大学)、札幌コンベンションセンター、札幌、2016年 5月 31日。

論文発表：

・Plasmonic Surface Nanostructuring of Au-dots@SiO<sub>2</sub> via Laser-Irradiation Induced Dewetting, Ruixuan Yu, Tamaki Shibayama, Junya Ishioka, Xuan Meng, Yanhua Lei, and Seiichi Watanabe, 洋誌「Nanotechnology」査読中。

## 3. 研究結果のプロジェクト研究等への活用・展開予定

量子ビーム照射により作製した金ナノ粒子/誘電体複合ナノ構造の顕微ラマン散乱スペクトルなど光学特性を測定して、光学デバイスの可応用性を検討する。更に、光触媒とバイオセンサーなど光学デバイスを試作する

## 4. 特記事項

なし

注：全体で 2 ページ以内であれば枠の大きさを自由に変更可。