

## ナノサイズの光で金属—半導体ハイブリッド構造を作製

～極微小発光素子，バイオセンサー，光検出素子への応用に期待～

### ポイント

- ・金ナノアンテナで光をナノサイズまで絞り込み，ナノサイズの熱源として利用する技術を開発。
- ・金ナノアンテナを熱源として利用した金属-半導体ハイブリッドナノ構造作製技術を開発。
- ・極微小発光素子，バイオセンサー，光検出素子への応用に期待。

### 概要

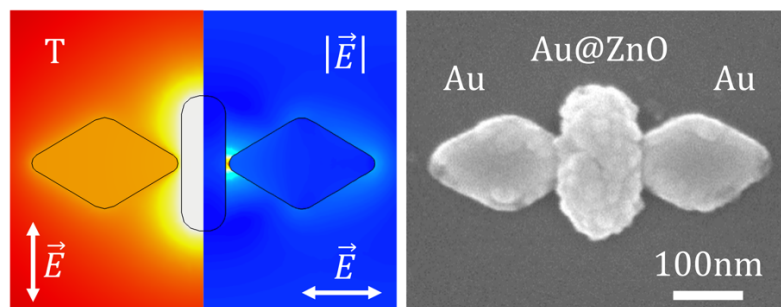
北海学園大学工学部の藤原英樹教授，北海道大学電子科学研究所の笹木敬司教授及びパン クリストフ 助教らの研究グループは，ワンステップの光照射でナノサイズの金属構造上に選択的に半導体ナノ構造を合成する新技术を開発しました（下図）。

ナノサイズの金属構造には光を閉じ込める効果(光ナノアンテナ効果\*<sup>1</sup>)があり，金属ナノ構造周辺には強い電場が誘起されます。このアンテナ効果は、発光や吸収，散乱などの様々な光-物質間の相互作用を増強する有用なツールとして利用されています。特に半導体の分野では，金属と半導体のハイブリッド化により，発光や光電変換，光触媒反応などの高効率化に向けた研究が報告されています。しかし，この効果を発揮させるには，ナノサイズの材料を金属ナノ構造の適切な位置に配置する必要があります。

本研究では，光ナノアンテナ効果を利用し，光をナノサイズの領域に集光すると同時に，光吸収に伴う金属ナノ構造の発熱をナノサイズの熱源として利用した新しい半導体合成法（プラズモン支援水熱合成\*<sup>2</sup>）を開発しました。本手法では，金属ナノ構造を適切にデザインすることにより，光の回折限界を超えた領域内で，金属ナノ構造上に局所的かつ選択的に半導体ナノ構造を合成できます。発光や光電変換，光触媒反応を起こす半導体を金属ナノ構造内に適切に配置する本手法により，ナノサイズの発光素子，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への応用が期待されます。

本研究は，科学研究費助成事業新学術領域研究「光圧ナノ物質操作」，「特異構造の結晶科学」の助成を受け行われました。

また，本研究成果は，2019年12月23日（月）公開の米国化学会専門誌 *Nano Letters* 誌にオンライン掲載されました。



（左図）金ナノアンテナ構造の数値解析結果（左半分：温度分布，右半分：電場強度分布）。

（右図）レーザー照射による水熱合成を行った後の金ナノアンテナ構造の電子顕微鏡画像。

## 【背景】

局在表面プラズモン<sup>\*3</sup>の励起は、金属ナノ構造内部の電子にエネルギーを提供し、電子-フォノンエネルギー移動による温度上昇をもたらします。この効果は、しばしばプラズモニクデバイスの効率に悪影響を及ぼすエネルギー損失と見なされますが、ナノメートル(10億分の1m)サイズのシステムの局所的な熱源の設計に有効利用できる非常に効率的なエネルギー変換プロセスでもあります。ナノスケールの局所加熱源は、最近の研究で報告されているように材料合成、マイクロバブル生成、相転移材料、生物物理学への応用が期待されています。

研究グループは、加熱源として金ナノアンテナ構造を利用し、レーザー誘起水熱合成法を利用することでナノスケール領域の任意の場所に半導体ナノ材料を合成する方法を開発しました。このレーザー誘起水熱合成法は、金薄膜などの光吸収基板にレーザー光を照射することで局所的に基板を加熱し、基板表面で水熱合成反応を誘起します。レーザー照射条件(レーザースポット径、出力、照射時間など)により光吸収層での熱生成を制御できるため、基板上的レーザー照射範囲に選択的に酸化亜鉛ナノワイヤなどのナノ発光体を作製できます(H. Fujiwara, K. Sasaki *et al.*, *New J. Phys.* **18**, 103046 (2016))。しかし、レーザー波長よりも更に小さい領域で熱を制御することは極めて難しいため、ナノメートルオーダーの精度で半導体ナノ構造を合成・配置することは困難とされてきました。

## 【研究手法・研究成果】

これを受け研究グループでは、この手法を金属ナノ構造に応用し、金属ナノアンテナ構造のプラズモン励起を介した局所加熱により、金属ナノアンテナ構造上に直接酸化亜鉛ナノ発光体を合成する新しい方法(プラズモン支援水熱合成)を提案・開発しました。

今回新たに開発した技術では、まず、数値解析的にナノ熱源として有効な金ナノアンテナ構造のデザインを行いました。この金ナノアンテナ構造はレンズの働きを持っており、光を照射すると光がナノ空隙に絞り込まれ閉じ込められて、極めて強い光のスポット(絞り込む前の1万倍以上の明るさ)を形成します(図1上段)。特に設計した構造では、入射光の偏光方向により、異なる2つの局在場モードが励起されます。横方向偏光では、バー構造とひし形構造の間の隙間に強く光が集光され、縦偏光では、中心のナノバー構造に光が集光されます。この光集光により、金ナノアンテナ構造が加熱され、照射偏光に応じて温度分布が異なります(図1下段)。構造設計では、中心のナノバー構造の温度が特異的に高くなるような設計を行いました。この計算結果を基に、ナノサイズの高金ナノアンテナ構造を最先端微細加工技術により作製しました(図2)。ガラス基板上に厚み30nmの高金ナノ構造を作製後、その構造をレーザー誘起水熱合成用の光学系(図3)にセットし、金ナノアンテナ構造のプラズモン励起による局所加熱により、酸化亜鉛の水熱合成を試みました。試作した構造について、電子顕微鏡画像やエネルギー分散型X線分析(EDS)測定により、酸化亜鉛合成を評価しました。

設計した金ナノアンテナ構造のプラズモン励起を介した局所加熱により、狙った場所に選択的に酸化亜鉛を合成することに成功しました(図4)。さらにEDS測定の結果から、金ナノアンテナ構造の中心のナノバー構造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酸化亜鉛を合成したことを確認しました。今回の結果から、金ナノアンテナ構造の光学的特性と熱的特性の両方を考慮することで、プラズモン共鳴の選択的励起により、金ナノアンテナ構造上に局所的かつ選択的に酸化亜鉛を合成できることを初めて実証したほか、レーザー照射による金ナノアンテナ構造のプラズモン励起によるナノスケール領域での局所加熱で、ナノサイズの領域において半導体ナノ構造を空間的に作り分けられることが明らかとなりました。

## 【今後への期待】

ナノ熱源は、材料合成、マイクロバブル生成、相転移材料、生物物理学への応用が期待されています。また、半導体の発光素子や光電変換素子、光触媒素子の効率を増強する方法として、金属ナノ構造のプラズモン場を利用した手法が注目を集めています。本手法のように金属ナノ構造のプラズモン場をナノ熱源として利用することにより、半導体構造を適切な場所に選択的に配置することが可能となれば、強力なナノ光源や高効率な光電変換、光触媒などの実現が期待できます。また、レーザー照射により金属を局所加熱する本手法は、電子回路との親和性が高いことが期待され、半導体エレクト

ロニクスや光量子情報処理・通信デバイスなどの分野への応用も期待されます。

## 論文情報

論文名 Localized ZnO Growth on a Gold Nanoantenna by Plasmon-Assisted Hydrothermal Synthesis (レーザー誘起水熱合成法を用いた金ナノアンテナ上の局所的な酸化亜鉛成長)  
著者名 藤原英樹<sup>1</sup>, 鈴木達朗<sup>2</sup>, パン クリストフ<sup>2</sup>, 笹木敬司<sup>2</sup> (<sup>1</sup>北海学園大学工学部, <sup>2</sup>北海道大学電子科学研究所)  
雑誌名 *Nano Letters*(米国化学会専門誌)  
DOI 10.1021/acs.nanolett.9b04073  
公表日 2019年12月23日(月)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海学園大学工学部 教授 藤原英樹(ふじわらひでき)  
TEL 011-841-1161 FAX 011-551-2951 メール h-fujiwara@eli.hokkai-s-u.ac.jp  
URL <https://sites.google.com/view/hfujiwara>  
北海道大学電子科学研究所 教授 笹木敬司(ささきけいじ)  
TEL 011-706-9396 FAX 011-706-9391 メール sasaki@es.hokudai.ac.jp  
URL <http://optsys.es.hokudai.ac.jp>

## 配信元

北海学園大学工学部(〒064-0926 札幌市中央区南26条西11丁目1-1)  
TEL 011-741-1161 FAX 011-551-2951 メール kawamura@hgu.jp  
北海道大学総務企画部広報課(〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)  
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

## 【用語解説】

- \*1 光ナノアンテナ効果 … 局在表面プラズモンの励起により特定波長の光が金属ナノ構造に捕捉され、高密度な光の場を形成する現象。
- \*2 プラズモン支援水熱合成 … 金属ナノ構造の局在表面プラズモン励起に伴う発熱を用いて前駆体水溶液を加熱し、半導体を合成する方法。金属ナノ構造近傍にのみ選択的に半導体を合成することが可能となる。
- \*3 局在表面プラズモン … 直径数十 nm 程度の金、銀、銅などの金属ナノ構造に光を照射すると、その光のエネルギーが吸収され、金属ナノ構造内の電子の集団振動が誘起されることが知られている。この電子振動のことを局在プラズモンと呼ぶ。この時、光のエネルギーは金属ナノ構造表面やナノスケールの間隙に閉じ込められる。

【参考図】

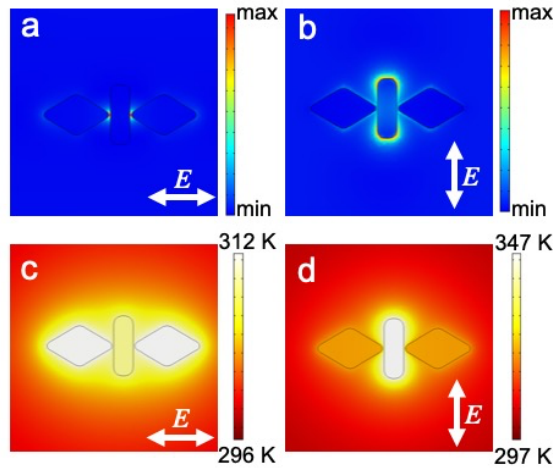


図1. 直線偏光近赤外光を照射した時の金ナノアンテナ構造の (a,b) 局在場分布と (c,d) 温度分布の計算結果 (照射強度は  $70 \text{ kW/cm}^2$ )。図中の矢印は照射光の偏光方向を示す。

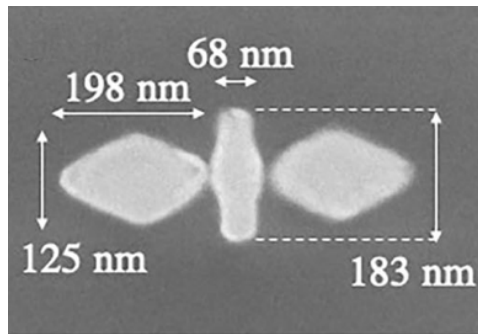


図2. 金ナノアンテナ構造の電子顕微鏡写真。白線は  $100 \text{ nm}$  のスケール。一辺  $120 \text{ nm}$ 、厚さ  $30 \text{ nm}$  の金のナノひし形構造 2 個の間に、幅  $70 \text{ nm}$ 、長さ  $180 \text{ nm}$  のナノバー構造を配置した。ナノひし形構造とナノバー構造は、 $10 \text{ nm}$  だけ離して配置しナノサイズの空隙を作っている。横偏光の近赤外光を金ナノアンテナ構造に照射すると、中心のナノ空隙に光が集められ、縦偏光の光を照射すると、中心のナノバー構造に光が集中する。このようなナノアンテナ構造は、最先端の超微細加工技術によって作製が可能となった。

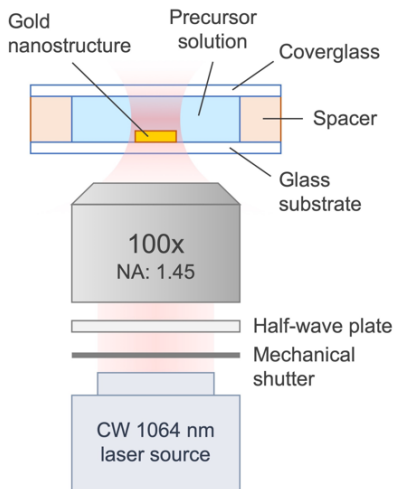


図3. プラズモン支援水熱合成を行うための実験装置の概念図。

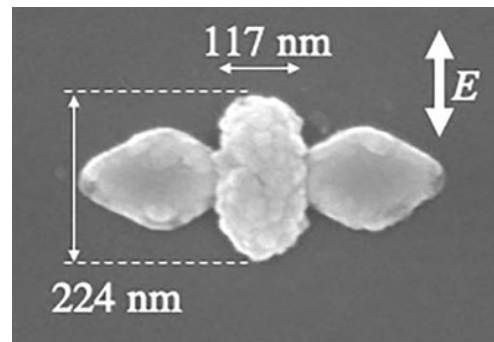


図4. 図2の金ナノアンテナ構造に縦偏光の近赤外レーザー光を照射した後の電子顕微鏡画像 (強度:  $70 \text{ kW/cm}^2$ , 照射時間:  $10 \text{ ms}$ )。図中の矢印は照射光の偏光方向を示す。中心のナノバー構造上のみ酸化亜鉛が合成されている。