

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656387

研究課題名(和文) 金ナノロッドのレーザー光励起過程の超高圧電子顕微鏡その場解析の展開

研究課題名(英文) In-situ observation of deformation process of gold nano rods under pulsed laser illumination

研究代表者

松村 晶 (MATSUMURA, SYO)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60150520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子のレーザー光照射に伴う構造変化過程を直接その場観察するために、超高圧電子顕微鏡に設置されたパルスレーザー光照射システム(波長は $\lambda=1064, 532$ nm, パルス幅は6-8 ns)の整備を行った。さらに、このシステムを用いて、特に近赤外光($\lambda=1064$ nm)のパルスレーザー光照射による金ナノロッドの変形過程を中心に直接その場観察を行った。ナノロッドは最初の1パルス照射によって大きく変形するが、その後の追照射では変形があまり進まないことが示された。また、原子分解能での電子顕微鏡観察から、ナノロッドの内部は全体的に1ショット毎大きく原子配列が変化することが初めて明らかにされた。

研究成果の概要(英文)：A pulsed laser-light illumination system was attached to a high-voltage electron microscope (HVEM) for in-situ observation of light-induced behaviors of nano objects. The wavelength of emitted laser pulses was 1064, 532 or 266 nm, and the pulse duration was 6-8 ns. Using this combined HVEM system, we observed the deformation behavior of gold nanorods irradiated by a pulsed laser (wave length: 1064 nm). A single shot of pulsed laser reduced the aspect ratio of the gold nanorods from 5 to a much smaller value. The extent of the reduction increased at higher laser intensities. However, at 0.310 mJ/mm²/pulse, additional pulsed shots induced limited further deformation. The mean aspect ratio approximated to 2.5 even after irradiation with 7 pulses (total fluence exceeding 2 J/mm²). HRTEM in-situ observation revealed that deformation was accompanied by total atomic restructuring of the nanorod interiors.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：超高圧電子顕微鏡 光励起過程 その場観察 金ナノロッド 金属ナノ粒子 プラズモニクス

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、ステンドグラスやガラス工芸品の着色剤として古くから知られているように、粒子表面でのプラズモン励起に伴う特徴的な光学特性を示す。その中で、長軸が 100 nm 以下でアスペクト比が 2~20 の棒状のナノ粒子はナノロッドと呼ばれ、その形状異方性により球形の粒子とは異なる特性をもつ。例えば、金ナノロッドでは、通常金ナノ粒子が示すような可視光域での吸収に加えて近赤外域(波長 $\lambda > 700$ nm)にも強い吸収バンドが現れ、後者のピークはロッドのアスペクト比に強く依存する。さらに、強いパルスレーザー光を照射すると、励起エネルギーの熱化により粒子形態が変化することも知られている。このような特徴的な光学特性や光励起挙動により、ナノロッドは高感度計測や記録媒体、生体内での近赤外プローブや機能性素子など様々な分野での応用が期待されている。このような金ナノロッドの形態や構造を理解するために電子顕微鏡観察は広く用いられているが、ロッド育成時やレーザー光照射後の形態やサイズ分布の確認の域を脱していない。申請者は九州大学の超高压電子顕微鏡(HVEM)に観察試料にパルスレーザー光を照射する機能を整備した。これを活用してレーザー光照射中の金ナノロッドを動的に観察することが可能になれば、ナノロッドと光との相互作用とそれに伴う挙動についての理解が飛躍的に進み、併せて様々な材料学的応用への途が大きく拓かれると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、パルスレーザー光照射機能を有する HVEM を用いて、レーザー光照射下での金ナノロッドの状態とその変化をその場

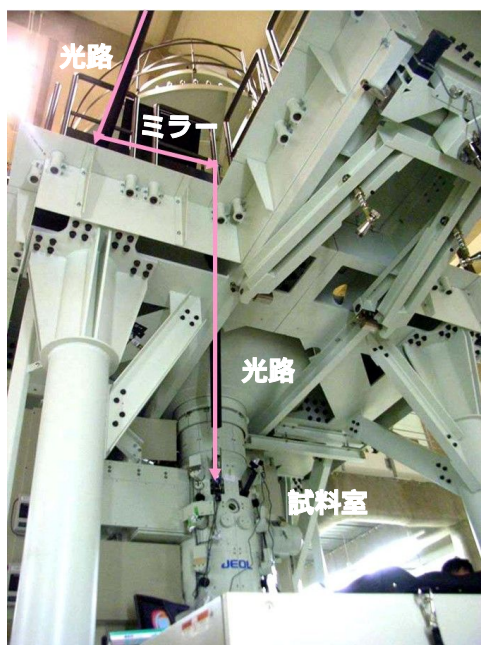


図 1: 九大 HVEM (JEM-1300NEF) のレーザー光照射ライン。

観察・解析するために必要な装置改良と実験技術開発を進めて、それらを可能にすることを第一の目的とした。さらに確立した実験によって金ナノロッドのレーザー光による励起過程を、個々の粒子の挙動を直接観察する利点を生かして、挙動を支配する因子について実験的な検討を進めることとした。

3. 研究の方法

- (1) 本研究で使用したレーザー光照射システムを有する超高压電子顕微鏡(HVEM)を図 1 に示す。別室に置かれた YAG パルスレーザー光発生装置(Quantel YG981C)から発せられたレーザー光は、光路ならびに光学ミラーを介して HVEM の試料室に導かれる。このときのレーザー光の波長は $\lambda = 1064, 532, 266$ nm, パルス幅は 6~8 ns、パルス頻度は 10 Hz であり、HVEM の試料位置でレーザー光は水平面に対して上方 44 度の角度から照射される。
- (2) 試料位置でのレーザー光強度を直接測定するために、超高压電子顕微鏡の試料ホルダーにフォトダイオードを埋め込んだ測定子を作製した。ダイオード素子としては、320~1060 nm の波長域の光に対して感度を有する Si PIN ダイオード (HAMAMTSU, S5971) を使用した。
- (3) 本研究で用いた金ナノロッドは、長軸約 50 nm、短軸約 10 nm のものである。遠心分離機により金ナノロッドを臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 溶液から分離し、これを Ar プラズマ中で表面親水化処理した支持膜 (Quantifoil 炭素膜) に滴下した後、真空にて乾燥した。その試料に超高压電子顕微鏡 (JEM1300-NEF) 内でパルスレーザー光を照射しながら、加速電圧 1250 kV で、形状変化の「その場」観察を行った。

4. 研究成果

- (1) レーザー光照射条件の設定
試料位置でのレーザー光強度が 10 mW/mm^2 レベルになるように、 $\lambda = 1064$ nm の近赤外光について減光フィルターを挿入するとともに、光学系の調整によって照射範囲を約 0.5 mm とした。図 2 に示すように、試料室を CCD カメラでもって観察することによって照射領域の広がりを確認された。

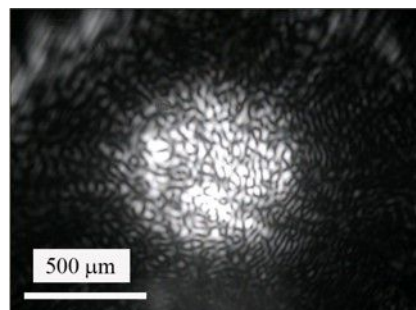


図 2: HVEM 試料室でのレーザー光。

フォトダイオード測定子に 0.1 mm 径の孔を開けたメッシュを被せて測定したレーザー光強度分布を図 3 に示す。強度分布はほぼガウス形をしており、約 0.5 mm に広がっていることが定量的に示されている。

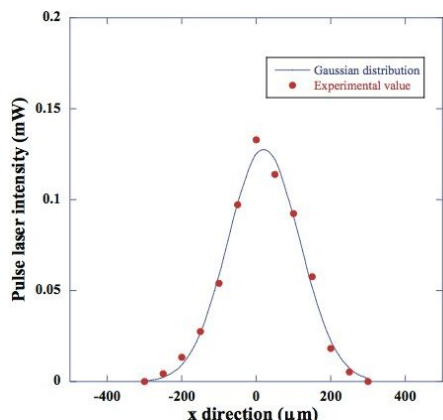


図 3：レーザー光 ($\lambda=1064$ nm) の強度分布。

図 4 はミラー位置と試料室位置でのレーザー光強度を、出力を変えながらフォトダイオード測定子によって測定・比較した結果である。全体的に試料室位置ではミラー位置と比較してレーザー光の強度が約 80 % に減衰することが明らかとなった。

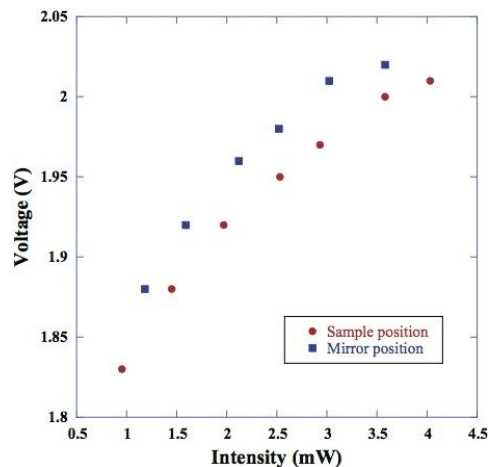


図 4：ミラー位置と試料室でのレーザー光 ($\lambda=1064$ nm) の強度。

以上の調整結果を基に、HVEM 観察試料領域でのレーザー光強度を以下の手順で定量的に決定した。まず Quantifoil 炭素膜を試料室に挿入してレーザー光を照射し、炭素膜の開口部の中心をレーザー光照射領域の中心と見なし、そこからの観察領域の距離によって図 3 の結果を用いてレーザー光強度を見積もった。

(2) 金ナノロッドの電子顕微鏡観察

図 5 に本研究で使用した金ナノロッドを高分解能電子顕微鏡観察した結果を示す。ナノロッドは単結晶状態であり、長軸が結晶の [001] 方向に沿っている。

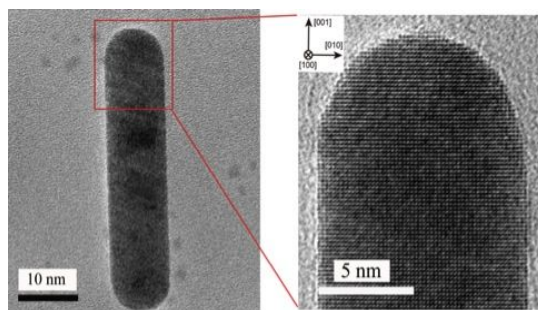


図 5：金ナノロッド試料の高分解能電子顕微鏡像。

この金ナノロッドを炭素膜上に分散させて HVEM 内で加熱したところ、図 6 が示すように 523 K 以上の温度において、徐々に球形に近づく形状変化が見られた。

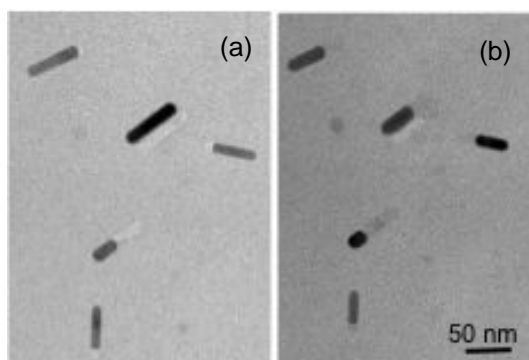


図 6：加熱による金ナノロッドの変形。
(a)初期状態。(b)573 K で 2 h 焼鈍。

(3) レーザー光連続照射実験

$\lambda=1064$ nm の近赤外光パルスを 10 Hz で連続照射したところ、 0.8 mW/mm^2 以下の強度ではほとんど変形が進まないことが明らかとなった。

$\lambda=532$ nm の可視光パルスを 10 Hz で連続照射したところ、同じ照射強度であっても $\lambda=1064$ nm の近赤外光パルス照射と比較してナノロッドの変形速度は遅い。これは金ナノロッドのレーザー光の吸収断面積が、可視光領域と比べて近赤外光領域で大きくなっていることに由来するものと考えられる。

(4) パルスレーザー光照射実験

$\lambda=1064$ nm の近赤外光パルスを 1 ショットずつ照射して、金ナノロッドの形態変化を観察した。図 7 に強度 $0.31 \text{ mJ/mm}^2/\text{pulse}$ のレーザー光パルスの照射前(a)、1 パルス照射後(b)、3 パルス照射後(c)、7 パルス照射後(d)の観察結果を示す。不純物として存在していた球状のナノ粒子は全く変化していないのに対して、ナノロッドの大部分は長軸が減少するように変形している。しかしながら、レーザー照射により誘起されるナノロッドの変形挙動は一樣ではないことも分かった。これは、ナノロ

ッドへと付与されるエネルギーはパルス強度だけではなく、レーザー光の偏光方向、熱放散や電磁的相互作用である近接場効果等のそれぞれのナノロッドの局所環境に依存するためと考えられる。

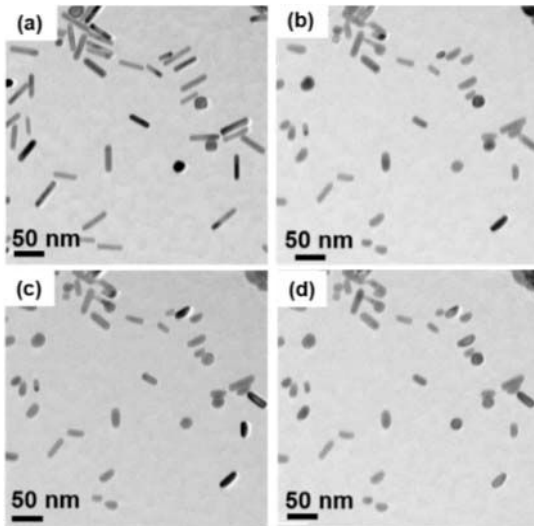


図 7：強度 $0.31 \text{ mJ/mm}^2/\text{pulse}$ の近赤外レーザー光 ($\lambda=1064 \text{ nm}$) パルスの照射による金ナノロッドの形態変化。(a)照射前、(b)1 pulse、(c)3 pulse、(d)7 pulse。

図 7 に示した観察結果から測定した金ナノロッドのアスペクト比をパルス数の関数として図 8 に示す。個々のナノ粒子のアスペクト比は最初の 1 パルスの照射により大きく減少するが、さらに照射を続けてもあまり減少しない。7 パルス照射後のナノロッドのアスペクト比は 2 程度にとどまっており、これはナノロッドがまだ棒状であることを示している。

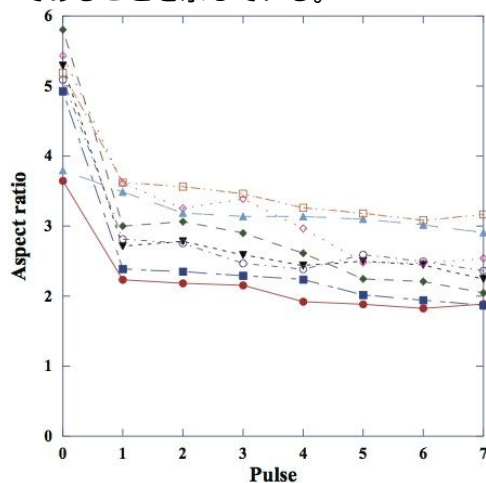


図 8：強度 $0.31 \text{ mJ/mm}^2/\text{pulse}$ の近赤外レーザー光 ($\lambda=1064 \text{ nm}$) パルスの照射による金ナノロッドのアスペクト比の変化。

$\lambda=1064 \text{ nm}$ の近赤外光パルスを $0.46 \text{ mJ/mm}^2/\text{pulse}$ の強度で照射した時の金ナノロッドのアスペクト比のパルス数変化を図 9 に示す。最初の 1 パルスの照射により個々の粒子のアスペクト比は大きく減

少しているが、アスペクト比の変化率は照射量の増加に伴って徐々に減少している。7 パルス照射後のアスペクト比は 1 ~ 2 の値を示しており、大部分の粒子が球状粒子へと変形している。

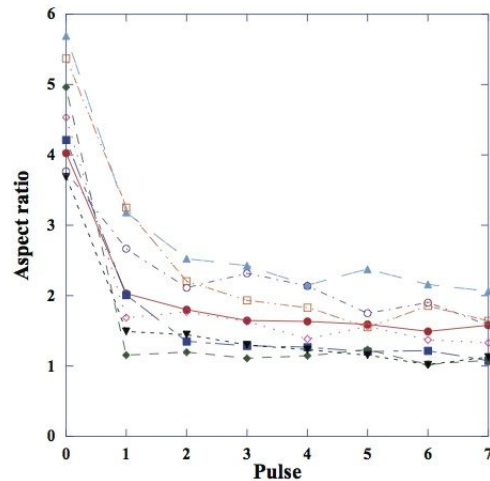


図 9：強度 $0.46 \text{ mJ/mm}^2/\text{pulse}$ の近赤外レーザー光 ($\lambda=1064 \text{ nm}$) パルスの照射による金ナノロッドのアスペクト比の変化。

パルス強度が $0.31 \sim 1.5 \text{ mJ/mm}^2/\text{pulse}$ の範囲でのレーザー光の照射量に対するアスペクト比の平均値の変化を図 10 に示す。各照射強度において、最初の 1 パルスでアスペクト比は大きく減少しており、ナノロッドが球形化しているが、その後は照射を続けても変形はそれほど進まない。また変形能は、レーザー光の照射量ではなくパルス強度に依存していることが示されている。

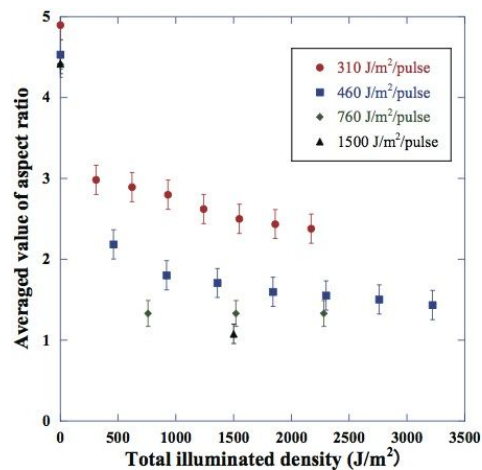


図 10：様々な強度でのパルスレーザー光照射による金ナノロッドのアスペクト比の変化。($\lambda=1064 \text{ nm}$)

ナノロッドの長軸方向のプラズモン励起による吸収ピークは、ナノロッドのアスペクト比に依存しており、アスペクト比の減少に起因して吸収ピーク波長が短波長側へとシフト(ブルーシフト)する。本研究

で使用したナノロッドの長軸由来の吸収ピークは $\lambda=925$ nm 付近にあり、照射光の波長より短く、1パルス照射での変形によって吸収ピークがブルーシフトしたことによって、後続照射でのプラズモン励起が弱められ変形能が減衰したものと考えられる。

パルスレーザー光照射後の金ナノロッドを高分解能 TEM 観察したところ、図 11 に示すように、外形の変化とともに、内部では多くの欠陥が形成されている様子が確認された。照射前は明確な結晶方位を有する単結晶であったが、照射後は小さなドメイン分割されており、ナノロッド全体で内部の原子配列が大きく変化することが初めて明らかにされた。

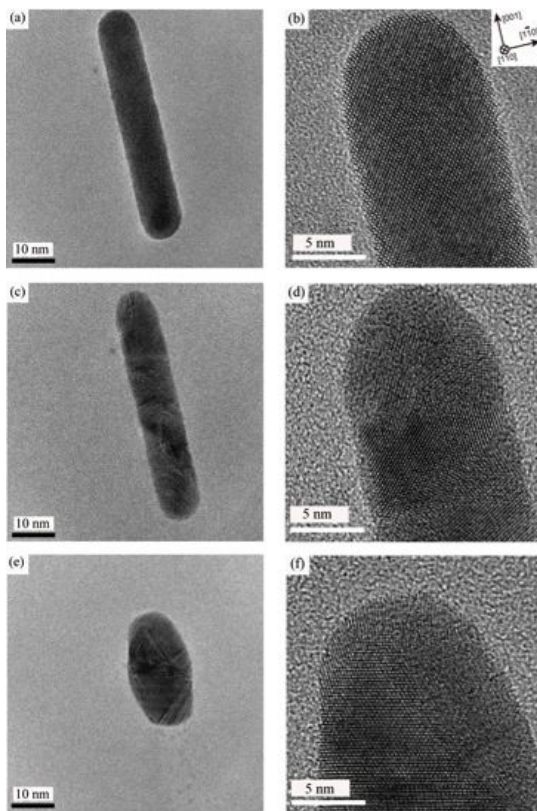


図 11 : パルスレーザー光 ($\lambda=1064$ nm) 照射による金ナノロッドの内部構造変化 .
パルス強度は 0.43 mJ/mm²/pulse .
照射前(a, b), 1 pulse (c,d), 2 pulse(e,f) .

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

N. Sumimoto, K. Nakao, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, Y. Niidome, “In situ observation of structural transformation of gold nanorods under pulsed laser irradiation in an HVEM”, *Microscopy*, **63**, DOI: 10.1093/micro/dfu012, (2014), 査読有.

K. Nakao, N. Sumimoto, T. Yamamoto, K.

Yasuda, S. Matsumura, Y. Niidome, “In-situ observation of morphological changes of gold nanorods under pulsed laser irradiation in HVEM”, *Conference Proceedings APMC 10 / ICONN 2012 / ACMM 22*, Vol. 1, 340-1/340-2, (2012) 査読無.

[学会発表](計 9 件)

N. Sumimoto, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, “In situ high resolution TEM observation of deformation behavior of gold nanorods under pulsed laser illumination”, *Frontiers of Electron Microscopy for Materials Science 2013*, 2013 年 9 月 9 日, Mantra Lorne, Victoria, Australia.

N. Sumimoto, K. Nakao, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, Y. Niidome, “In-situ observation of laser-light induced deformation of gold nano-rods in HVEM”, *PRICM-8 / Advanced Materials Characterization and Evaluation: Nanomaterials Characterization and Evaluation*, 2013 年 8 月 5 日, Waikoloa, Hawaii, USA.

住本 尚, 中尾浩一郎, 山本知一, 大尾岳史, 安田 和弘, 松村 晶, “金ナノロッド形状変化のレーザー光照射下「その場」観察”, 第 69 回日本顕微鏡学会学術講演会, 2013 年 5 月 21 日, 吹田市・ホテル阪急エキスポパーク, 日本.

K. Nakao, N. Sumimoto, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, Y. Niidome, “In-situ observation of laser-light induced deformation of gold nano-rods in HVEM”, *10th Asia-Pacific Microscopy Conference*, 2012 年 2 月 8 日, Perth Convention and Exhibition Centre, Perth, Australia.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

松村 晶 (MATSUMURA SYO)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号 : 60150520

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

安田 和弘 (YASUDA KAZUHIRO)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 80253491

新留 康郎 (NIIDOME YASURO)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 50264081