

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13281

研究課題名（和文）光熱ナノ構造変形を利用したダイナミックプラズモニックデバイスの創成

研究課題名（英文）Investigation of photo-thermal deformation process in semi-shell nanostructures for developing dynamic plasmonic devices

研究代表者

藤村 隆史（Fujimura, Ryushi）

宇都宮大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：50361647

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、動的プラズモニックデバイスの実現を目指してセミシェル構造における光熱変形プロセスについて調査を行った。得られた結果は以下の通りである。（1）Au-SiO<sub>2</sub>セミシェル構造においてプラズモン共鳴波長を構造形成後に照射する光によって制御できることを実験的に示した。（2）シェル金属にAu75%-Sn25%合金を用いることで変形に必要な露光量を低下できる可能性があることを示した。

研究成果の概要（英文）：In this study, the photo-thermal deformation process in semi-shell nanostructures was investigated for developing dynamic plasmonic devices. Our results are summarized as follows. (1) We experimentally demonstrated that the plasmonic resonant wavelength can be tuned by the incident light intensity in the Au-SiO<sub>2</sub> semi-shell nanostructures. (2) An alloy of Au75%-Sn25% has a great potential to reduce the required light intensity for the photo-thermal deformation process.

研究分野：光学材料

キーワード：光熱変形 セミシェル構造

### 1. 研究開始当初の背景

誘電体微小球の一部が金属で覆われた金属ナノ構造はセミシェル構造と呼ばれている。この構造は、自身の物理的な大きさよりも大きな吸収断面積を有しており、光を効率的に集める“光アンテナ”として機能する。そのため共鳴した光のエネルギーを効率よく吸収して熱に変換し、He-Ne レーザーなどの低強度のレーザー光でも金属を融解してシェル形状を変形できる。プラズモン共鳴波長は、ナノ構造の形状に強く依存するため、この形状変形により共鳴ピークを大きくシフトさせることができる。

従来のプラズモニックナノ構造は、所望の特性が現れるように設計され精密に作りこまれたナノ構造である。したがって“ナノ構造が変形する”ことは“機能が失われる”ことを意味しており、これまでに“ナノ構造の変形”を“機能発現の起点”と見なすプラズモニックデバイスは、ほとんど報告されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の最終目標は、金属ナノ構造の“形状”を光によって制御する技術を確認して、照射後に新しい機能が発現する動的プラズモニックデバイスを創成することにある。ナノ構造を形成した時点で機能が決定される従来の静的なプラズモニックデバイスとは異なり、本研究では、ナノ構造の作製後に入力する光刺激に応じて機能が変化するダイナミックなデバイスの実現を目指す。このようなデバイスの応用範囲及び実現可能性を高めるためにはいかに少ない露光量で形状変化を起こせるかが重要である。そこで本研究課題では、ナノ構造をより少ない光量で形状変形させることを狙い、光熱変形を容易に起こすことができる金属の探索とナノ構造の最適化に重点をおいて取り組んだ。

### 3. 研究の方法

#### (1) 第一原理計算による金属探索

少ない光量で効率的に構造を変化させるためにはシェルに用いる金属には、融点の低い金属を使用すべきである。また高い吸収断面積を示すためにはプラズモン共鳴スペクトルの線幅が狭いことが望ましく、これには金属の損失が小さな低損失金属が必要である。ただし純金属では低損失な金属は、金・銀などの貴金属に限られておりこれらの金属は比較的融点が高い。したがって本研究の目的を達成するためには、金・銀などの貴金属と低融点金属の合金を用いることが望ましい。しかしながらこれらの金属をむやみやたらに合金化し実験をしていたのでは効率が悪い。そこで本研究では、第一原理計算を用いて低損失・低融点金属の探索を行った。第一原理計算とは、実験データや経験パラメータなどを一切用いずに、原子種と原子の位置関係のみを設定してシュレディンガー方

程式を数値的に解くことで物性予測を行う計算方法である。この第一原理計算を用いることで、セミシェル構造の光学応答を計算するのに必要な誘電関数も得ることができる。本研究では、第一原理計算ソフトウェアとして多くの実績がある VASP を用いて計算を行った。具体的には、金または銀をベースとしてさまざまな金属との 2 元系合金、3 元系合金の電子状態を計算し、誘電関数を取得した。得られた誘電関数を用い今度は離散双極子近似 (DDA) によってセミシェル構造の光学スペクトルを計算し、所望の高い吸収断面積が得られるかの評価を行った。今回この DDA の計算プログラムにはフリーの計算プログラムである DDSCAT を用いた。評価したナノ構造は金属セミシェル構造を用い、コアは半径 50nm の SiO<sub>2</sub> 微小球、シェル金属の厚さは 20nm として計算を行った。

#### (2) 光熱変形プロセスの解明と構造最適化

ナノ構造を少ない露光量で構造変形させるには、まずセミシェル構造の光熱変形プロセスを理解し、ナノ構造の最適化を図ることが重要である。そこで下記の 2 点の実験を行った。

##### ① 光照射による構造変形実験

直径 100nm の SiO<sub>2</sub> 微小球をコアとしてガラス基板上に固定化し、その上からスパッタによって金を 10nm 成膜してセミシェル構造を形成した。作製したセミシェル構造に図 1 に示すような光学系によって共鳴波長のレーザー光を照射し、光強度や照射時間を変えながら吸収スペクトル測定や電子顕微鏡像 (SEM 像) の観察を行った。

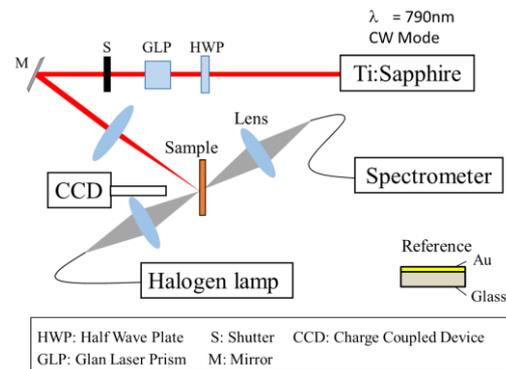


図 1. 光熱変形の測定光学系

##### ② 恒温槽を用いた構造変形実験

光照射実験では実際にどれぐらいの温度で構造変形が起こっているかを確認することができない。そこで同様のセミシェル構造を恒温槽に入れて一定温度下で 1 時間保持しその後室温に戻して吸収スペクトル変化、SEM 像の観察を行った。これにより光照射によってどの程度まで温度が上昇し構造変形が起きているかを知ることができる。またセミシェル構造の最適化を行うため、様々なシェル厚さのセミシェル構造を作製し、構造変形の温度閾値の評価を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) VASP と DDA による合金の評価

低損失な金属として Au, Ag, Cu, 低融点金属として Bi, Sn, Ga を様々な配合比で混ぜた合金の第一原理計算を行った。その結果、Sn を 25% 程度混ぜた Au-Sn の合金において良好な結果が得られた。以降ではこの結果について述べる。

Au-Sn 合金は、Sn の添加量が増えるにつれて融点が低下し、約 25% 程度の Sn 添加で融点は 280°C まで低下することが知られている。

(Au100%の融点は 1063°C) 今回の計算では、Sn 含有量の増加に対する誘電率の変化と吸収効率の低下をみるために、Sn 含有量が 12.5%、15.6%、25% の Au-Sn 合金について計算を行った。まず VASP によって得られた誘電率の実部と虚部の波長依存性を図 2 に示す。比較のため Sn:0% として Au の誘電率の文献値 [A. D. Rakić et al, Appl. Opt. **37**, 5271 (1998)] も併せてプロットした。図のように誘電率の実部は Sn の添加によってそれほど大きくは変わらないものの、虚部は Au100% と比較して虚部の値が次第に大きくなっていくことがわかる。

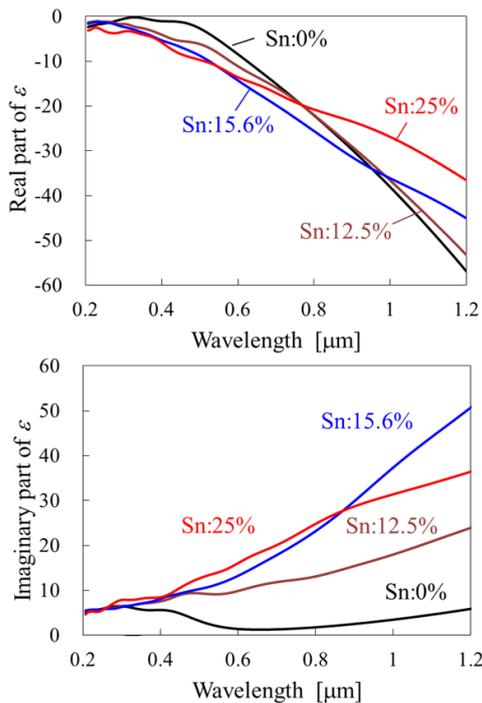


図 2. Au-Sn 合金の誘電率の計算値

得られた誘電率の値を用いて DDA によってセミシェル構造の吸収効率を計算した結果を図 3 に示す。Sn の添加率が増加するに従い共鳴ピークは短波長にシフトしていくが、吸収ピークの高さ自体は添加量によって大きな差は見受けられない。結果として Au75%-Sn25% 合金では吸収断面積は Au の 40% 程度に低下するものの融点が 3 分の 1 以下に低下するため、結果的に 30% 程度光熱変形に必要な露光エネルギーが低下できる可能性があることがわかった。

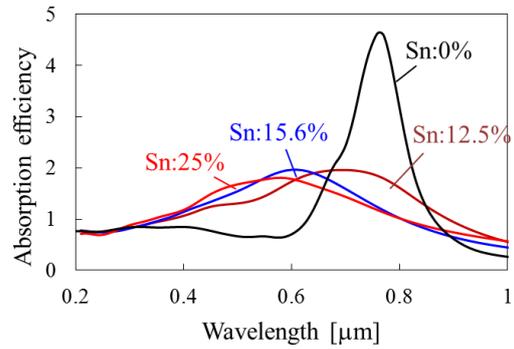


図 3. Au-Sn 合金のセミシェル構造における吸収スペクトル

##### (2) 光熱変形プロセスの解明と構造最適化

###### ① 光照射による構造変形実験

作製したセミシェル構造の光照射による構造変形の様子を図 4 に示す。照射前 SiO<sub>2</sub> 微小球の上部半分を覆ってシェル形状をしていた Au は、光照射後に球状に丸くなり微小球の上に乗っている様子がみとれる。このような金属形状の変形に伴いプラズモン共鳴ピークは大きくシフトする。(図 5)

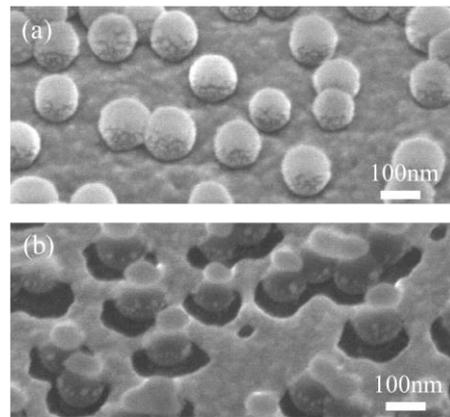


図 4. ガラス基板上に形成されたセミシェル構造の SEM 像 (a) 光照射前 (b) 光照射後

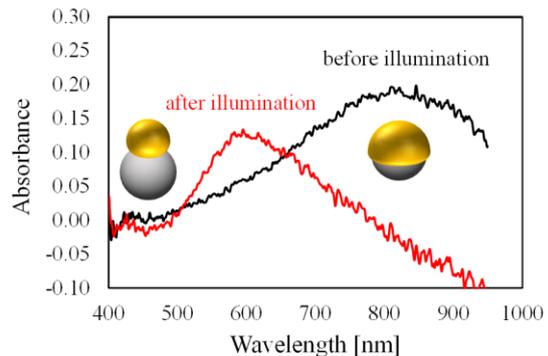


図 5. 光照射前後の吸収スペクトル

この構造変形がどの程度の露光量で生じるかを調べるため、光強度を変化させて光照射した。照射前後のスペクトルシフト量の光強度依存性をプロットしたグラフを図 6 に示す。図 6 より光熱変形は、ある閾値以上の光

強度によって生じ、それ以降はほぼ線形にシフト量が増加している様子が見て取れる。このようなセミシェル構造のスペクトルシフトの振る舞いは、図7に示したように金属シェルの被覆角が露光量の増加とともに小さくなっていくと考えることで説明することができる。実際、光照射後のSEM像からも同様の構造を確認することができた。(図8)

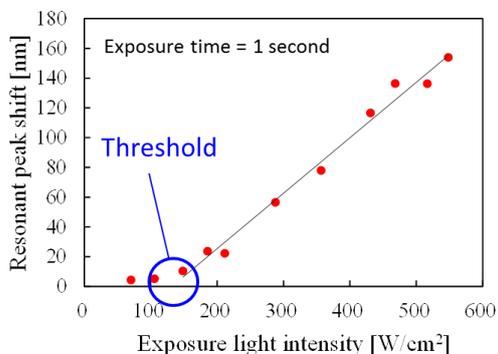


図6. ピークシフト量の光強度依存性

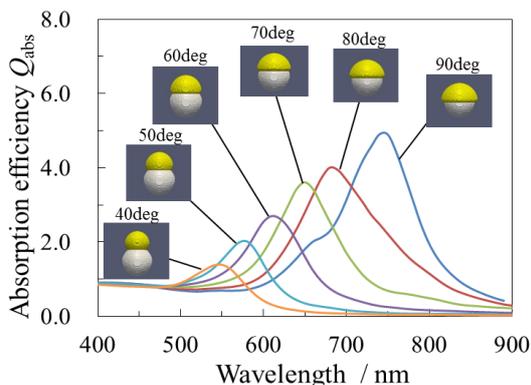


図7. DDA によって計算した吸収効率の被覆角依存性

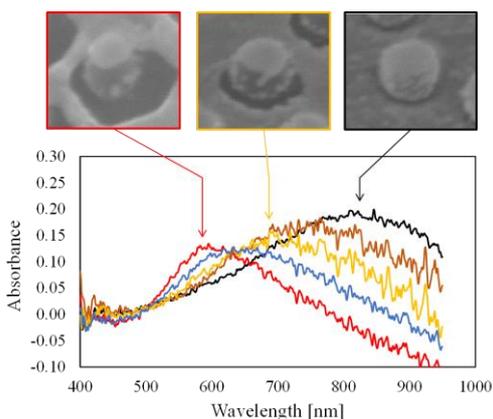


図8. 光熱変形後のスペクトルとSEM像

セミシェル構造の光熱変形プロセスは、当初ある閾値以上の露光量でシェル金属が融点に達して融解変形し、ステップ関数的に共鳴ピークがシフトすると考えていたが、実際には中間状態が存在し、光熱変形後の金属ナノ構造の形状は光照射時の露光量に依存し

て決定することが明らかとなった。このようなセミシェル構造の特性は、プラズモン共鳴波長を構造形成後に自由にチューニングできることを意味しており、従来材料にはない大変特異な現象であるといえる。

## ②恒温槽を用いた構造変形実験

恒温槽で試料を一定温度で保持して加熱前後のスペクトル変化を測定した結果を図9に示す。この実験で用いた試料は①の実験と同様の直径100nmのSiO<sub>2</sub>微小球をコアとし金を10nm成膜したセミシェル構造である。図6と同様に変形の始まる閾値の温度が存在しそれは約50°Cであった。シェル厚の異なるセミシェル構造を形成し、同様の実験を行ったが、変形閾値の温度はシェル厚に依存することなくほぼ一定値であった。ガラス基板に金を堆積させて作製した金平板の場合、250°Cの加熱温度まで吸収スペクトルの変化が生じないことから、金をシェル形状にすることで大幅に構造変形温度を低減できることがわかった。

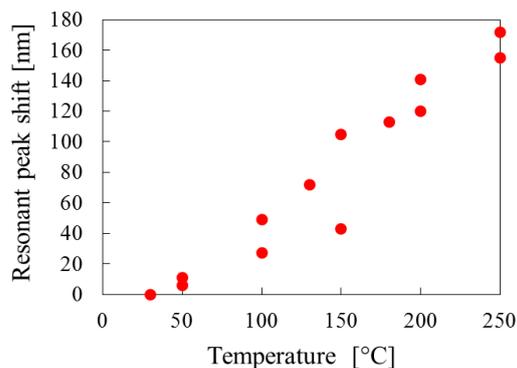


図9. ピークシフト量の温度依存性

一方でシェル金属をより融点の低いアルミニウムに変更して同様の実験を行った。その結果、200°Cの加熱でも構造変形が観測されなかった。このことはセミシェルの構造変形のし易さは単純に金属の融点だけでは決まらないことを意味しており、酸化被膜の形成やコア材料とのぬれ性などの要因も大きく影響していることを示唆している。今後はさらに金属材料やコア材料を変えて同様の評価を行い、セミシェル構造における構造変形の物理をより詳細に明らかにしていく。

## 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)

[学会発表] (計8件)

- ①松森基真, 佐藤諒真, 藤村隆史, “アルミニウムセミシェル構造の熱安定性とプラズモン吸収スペクトル特性,” 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月16日, パシフィコ横浜 (神奈川)

- ②鈴木周, 藤村隆史, “金属セミシェル構造における加熱構造変形特性の評価,” 第11回関東学生研究論文講演会, 2017年3月7日, 宇都宮大学(栃木)
- ③小山高大, 藤村隆史, “3次元熱伝導シミュレーターを用いた金属ナノ構造の伝熱解析,” 第11回関東学生研究論文講演会, 2017年3月7日, 宇都宮大学(栃木)
- ④五十里昂悠, 藤村隆史, “離散双極子近似を用いたAlセミシェル構造の光学特性の評価,” 第11回関東学生研究論文講演会, 2017年3月7日, 宇都宮大学(栃木)
- ⑤佐藤諒真, 藤村隆史, “プラズモニック光メモリーの為の金属セミシェル構造の作製と評価,” 第11回関東学生研究論文講演会, 2017年3月7日, 宇都宮大学(栃木)
- ⑥松森基真, 藤村隆史, “不動態化によるアルミニウムセミシェル構造のプラズモン吸収スペクトル変化,” 第11回関東学生研究論文講演会, 2017年3月7日, 宇都宮大学(栃木)
- ⑦R. Fujimura, S. Shibata, O. Takhiro, and R. Sato, “Optically Tunable Plasmonic Resonance in Semi-Shell Nanostructures for Plasmonic Optical Memory,” in The 26th International Symposium on Optical Memory 2016年10月18日, 京都リサーチパーク(京都)
- ⑧柴田祥平, 藤村隆史, “光熱変形時における金属ナノ構造の吸収スペクトル特性,” 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月16日, 朱鷺メッセ(新潟)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤村 隆史 (FUJIMURA, Ryushi)  
宇都宮大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50361647