

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：13903
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2015～2016
課題番号：15K17431
研究課題名(和文)紫外プラズモニクスを利用した高感度ガスセンシング

研究課題名(英文)UV plasmonic gas sensing

研究代表者
本田 光裕 (Honda, Mitsuhiro)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50749504

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)：金属ナノ粒子中の電子と光が共鳴する現象は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる。従来は可視光領域におけるLSPRを利用したセンシングが行われてきたが、本研究課題では、紫外光領域におけるLSPRを用いたガスセンシングを提案し、概念実証を行なった。深紫外域から近紫外域のLSPRを示す金属ナノ構造を用いて、様々な濃度のエタノールまたはアセトンガスのセンシングを行い、紫外域のLSPRが揮発性有機化合物ガスのセンシングに対して有効であることを示した。装置として、紫外光源や紫外域で良好な感度を示す分光器を用いたガスセンサーを構築し、ガスセンシングの実験に用いた。

研究成果の概要(英文)：Localized surface plasmon resonance (LSPR), which is the resonance of light and the electrons in a metallic nanoparticle, have been applied in sensing with a visible light excitation. Here, gas sensing based on LSPR in the ultra violet (UV) range was suggested and demonstrated. The setup for gas sensing was constructed utilizing a UV light source and a spectrometer with enough sensitivity in UV range, which was used for the detection of ethanol and acetone gases with several concentrations using metallic nanostructures with different LSPR wavelengths in deep- and near-UV region. The obtained results brought the conclusion that the LSPR in the UV range is effective for detecting volatile organic compound gases which exhibits a UV light absorption.

研究分野：応用物理学

キーワード：紫外プラズモニクス 局在表面プラズモン ガスセンサー 揮発性有機化合物

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造へ光が照射されると、光電場は金属ナノ構造へ局在化する。この現象は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる。光電場が金属ナノ構造へ局在化した際、金属ナノ構造近傍には増強電場が生じ、その電場増強度は 10^2 倍程度に達する。金や銀ナノ構造の LSPR が利用され、分光分析、センサー、イメージングと幅広い応用研究が行われてきた。長年、LSPR の誘起に用いられる光の波長は可視域に限定されてきたが、2008 年に紫外域へと拡張された。アルミニウムナノ構造がリソグラフィ技術により作製され、紫外光領域である 300 nm に LSPR が観察された^[1]。以降、紫外域の LSPR を利用した生体分子の高感度分光分析や酸化チタン光触媒作用の増強が報告された^[2,3]。多くの金属酸化物や生体分子を含めた有機分子は紫外域に吸収を持つため、紫外域の LSPR は太陽電池やバイオセンシング・イメージング等への幅広い応用が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、紫外域の LSPR を利用して揮発性有機化合物ガスを高感度にセンシングすることである。多くの有機分子は紫外光を吸収し、誘電率の実部が紫外域で極大値をとる。金属ナノ構造近傍の誘電率の変化により LSPR 波長はシフトするため、紫外域で大きな誘電率を持つ有機分子の検出には、紫外域に LSPR を示す金属ナノ構造の利用が有効であると考えられる。R.P. Van Duyne らは、R6G 分子の可視域における吸収ピーク波長近傍において、LSPR のシフトが大きくなることを実証している^[4]。本研究課題では、紫外域に LSPR 波長を持つ卑金属のナノ構造を作製し、揮発性有機化合物 (VOC) ガスのセンシングを行う。

3. 研究の方法

紫外域で LSPR を示す金属は Al や In 等の卑金属である。卑金属ナノ構造の作製を液相レーザーアブレーション (図 1) により行った。様々な液相中に固定された卑金属 (Al, In, Zn) ターゲットにパルスレーザーを照射し、ナノ粒子の分散液を得た。生成したナノ粒子を石英基板上に分散し、LSPR 波長と構造の分析を行なった。紫外可視吸収スペクトル測定により LSPR 波長を観察し、透過型電子顕微鏡・X 線光電子分光・X 線回折によりサイズ・形状・表面化学組成・結晶構造の評価を行った。紫外域に LSPR 波長を持つナノ構造を用いて、VOC ガス (エタノール、アセトン) のセンシングを行なった。図 2 に示すようなセンシングのための装置を構築した。紫外可視吸収スペクトル測定には、紫外域 (190 nm~) に検出感度がある小型分光器 (Steller 社製、SILVER NOVA) を用いた。光源としては重水素・ハロゲンランプ (Steller 社製、SL-5)

を用いた。窒素と様々な濃度の VOC ガスを交互に導入した際の LSPR 波長のシフトを観察した。シフト量の LSPR 波長依存性から紫外域の LSPR を利用することの有効性を示した。また、シフト量とガス濃度の関係から感度を評価した。

4. 研究成果

本研究課題において得られた成果は主に以下の二点である。

(1) 液相レーザーアブレーションによる卑金属ナノ構造の生成

(2) 紫外プラズモニクスによる揮発性有機化合物ガスセンシング：装置の構築と概念実証

それぞれについて、以下の通り報告する。

(1) 液相レーザーアブレーションによる卑金属ナノ構造の生成

様々な溶媒を液相として用いて、卑金属 (Al, In, Zn, Sn) のレーザーアブレーションを行なった。レーザーとして Nd:YAG レーザーを使用した。紫外プラズモニクスナノ粒子の生成のために、酸素元素を含まない不燃性の有機溶剤 (クロロホルム、四塩化炭素) やイオン液体を液相として用いてレーザーアブレーションを行なった。波長として 1064 nm または 266 nm、パルス幅としてミリ秒とナノ秒を使用した。いずれのレーザーパラメータ (波長、パルス幅、強度) を用いた場合でも、生成されたナノ粒子中には溶媒由来の元素が多く含まれることが XPS 測定により分かった。アルミニウム、インジウム、亜鉛ナノ粒子表面組成はそれぞれ Al₂O₃C₃、In₂O₃C₃、Zn₂O₃C₃ であった。ナノ粒子内部は金属の割合が増加するものの、依然として酸素と炭素が 40~50 atm.% 含まれていた。ナノ粒子の吸収スペクトル測定からもミリ秒やナノ秒パルスを用いたレーザーアブレーションにより生成されたナノ粒子はプラズモニクスな特性を示さないことが確認された。

亜鉛とスズの液相レーザーアブレーションにおいて、特異な形状または組成のナノ構造が得られた。図 1 右に実験系の概略図を示す。図 1 左は水中で生成されたナノ構造の TEM 像である。ミリ秒パルスを用いた水中レーザーアブレーションにおいては、主にナノロッド状の構造が生成されることが分かった。生成物の XRD パターンから、六方晶の酸化亜鉛結晶が生成されたことが分かった。酸化亜鉛のナノ結晶は c 軸方向に成長する傾向があり、ミリ秒パルスをターゲットに照射する際に生じる熱によって c 軸方向の結晶成長が加速され、ロッド形状の粒子が生成したと考えられる。また、超短パルスレーザーを用いた液中レーザーアブレーションでは球形に近いナノ粒子が生成することや、温水 (約 80° C) 中で酸化亜鉛ナノ結晶が凝集と再結晶化を繰り返しナノロッド構造を形成する

ことから、ミリ秒パルスを用いたナノ粒子生成において熱的過程の寄与が大きかったと考えられる。パルス幅と強度を変化させた際には、ナノロッドのアスペクト比が1.6から6まで変化した。照射したレーザー光のパルス幅や強度の違いによるアスペクト比やXPSにより観察された表面化学組成の変化は、生じる熱エネルギーの大小に起因すると予想される。一方、エタノール中で生成された構造は、各レーザー条件下で球形に近い亜鉛結晶であった。XPSによる表面組成の観察結果は、亜鉛と酸化亜鉛の組成の存在を示し、照射パルスエネルギーの増加に伴って酸化物の含有率が高くなる結果が得られた。エタノール中での材料生成においても、ミリ秒パルスにより生じた熱的反応過程に起因する形状や組成の変化が観察された。以上の成果に関して、学術誌 (Phys. Chem. Chem. Phys.) や国際学会 COLA-2015 で報告した。

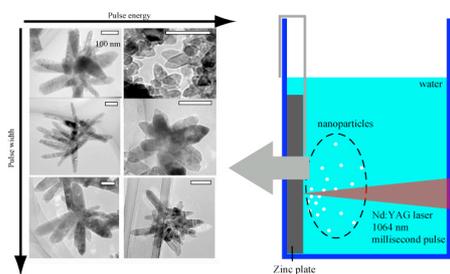


図1 液相レーザーアブレーションの装置概略図 (右) と生成された酸化亜鉛ナノロッドの透過型電子顕微鏡像 (左)

スズをターゲットとして用いた場合には、粒径が約 20 nm の球形に近い形状の粒子が生成された。形状やサイズに関して、超短パルスレーザーを用いた際の生成物と同様であったが、組成に関して違いが観察された。生成されるナノ粒子の組成に関して、照射光が低エネルギーの際は Sn/SnOx のコアシェル構造が観察され、パルス幅 2 ms、ピークパワー 5 kW の高エネルギー条件下では内部まで酸化された SnO/SnOx 構造が観察された。レーザー誘起プラズマの発光スペクトル測定から反応場の温度を推測すると、各条件下で 2750 K と 3500 K 程度であった。スズの沸点が 2875 K であることから、低エネルギー条件下では溶融したスズが表面から酸化されることでコアシェル構造をとり、高エネルギー条件下ではスズが気化した結果内部まで酸化された構造が生成されたと考えられる。以上の成果に関して、応用物理学会、東海大学テニユア・トラックシンポジウム、レーザー学会若手研究発表会などで発表を行なった。また、現在論文は投稿中である。

(2) 紫外プラズモニクスによる揮発性有機化合物ガス (VOC) センシング：装置の構築と概念実証

図2に構築したガスセンシング装置の概略図を示す。紫外光領域で利用可能な分光器、

光源、ファイバー、レンズを選定し、装置に使用した。バルブとして電磁バルブを導入し、プログラムで一定時間ごとに正確にガスの切替を行った。VOCガスは、各VOC蒸気の窒素ガス希釈によりサンプリングバッグに準備し、ガス濃度を検知管により測定した。紫外プラズモニクスナノ構造としては、真空加熱蒸着法により作製したインジウムナノ構造を使用した。インジウムの蒸着膜厚と蒸着基板角度を調整し、ナノ構造のサイズを制御した。センシング実験を行い、以下の成果が得られた。

- ・インジウムのサイズ制御を行うことにより、LSPR波長を深紫外域である270 nmまで短波長化させた。(図3)
- ・深紫外域にLSPR波長を持つナノ構造がエタノールガスに対して高い感度と小さな検出限界を示すことが確認され、VOCガスセンシングにおける紫外プラズモニクスの有効性が示された。(図4)
- ・紫外プラズモニクスを利用し、エタノールとアセトンガスをそれぞれ100 ppmと1500 ppmまで検出した。銀ナノ粒子を用いた際の検出限界^[5]より2桁低い値である。

本研究成果に関して、応用物理学会 春季学術講演会で報告を行った。論文は執筆中である。

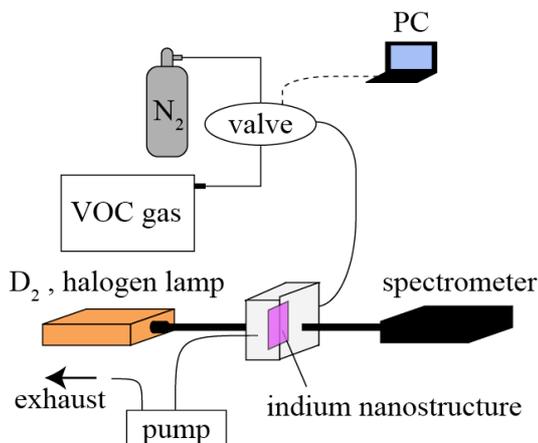


図2 紫外プラズモニクスを利用したガスセンシング装置の概略図

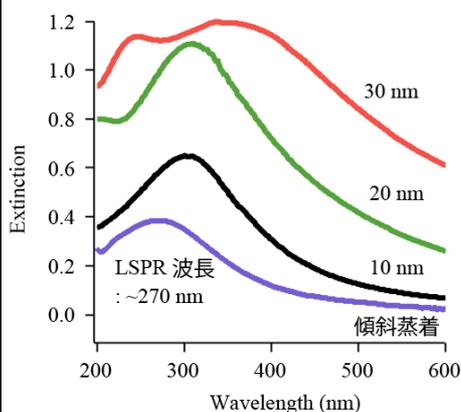


図3 インジウムナノ構造の消光スペクトル

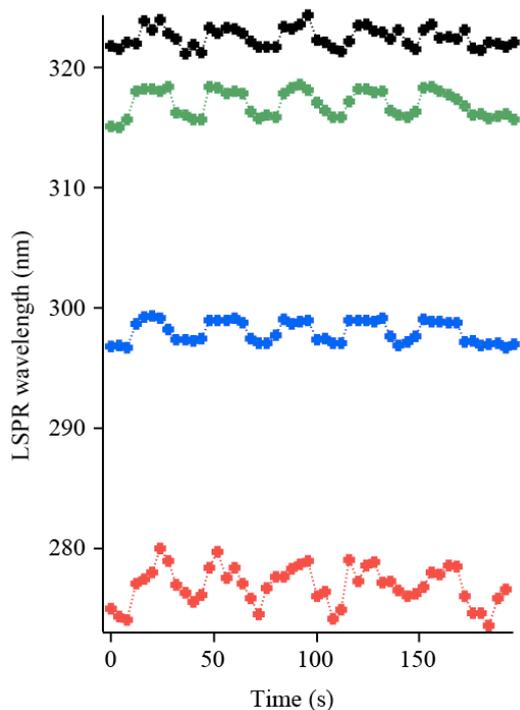


図4 VOCガスセンシングのLSPR波長依存性

引用文献：

- [1] Langhammer et al., Nano. Lett., 8, 5, 1461 (2008)
- [2] S.K. Jha et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 1966 (2012)
- [3] M. Honda et al., Appl. Phys. Lett., 104, 061108 (2014)
- [4] J. Zhao et al., IEEE J. Quantum Electron., 14, 6, 1418 (2008)
- [5] W. Ma et al., Sensors, 11(9), 8643 (2011)

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 1 件)

Mitsuhiro Honda, Taku Goto, Tatsuki Owashi, Aleksey Rozhin, Tsuyohito Ito, Shigeru Yamaguchi, Sergei Kulinich
 "ZnO nanorods prepared via ablation of Zn with millisecond laser in liquid media"
 Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 23628 (2016)

[学会発表] (計 4 件)

"Zinc oxide nanomaterials prepared by millisecond pulsed laser ablation in liquid and their use for gas sensing"

Mitsuhiro Honda, Sergei A. Kulinich
 5th Annual Congress of Nano Science and Technology-2015 2015年9月

"ZnO nanostructures prepared through millisecond pulsed laser ablation in liquid"

Mitsuhiro Honda, Tastsuki Owasi, Susuke Bitoh, Satoru Iwamori, Sergei A. Kulinich
 International conference on laser ablation

(COLA-2015) 2015年8月

「水中ミリ秒パルスレーザーアブレーションによる金属酸化物ナノ粒子合成過程の考察」

近藤 崇博、尾鷲 竜樹、本田 光裕、Kulinich Sergei、岩森 暁、山口 滋
 第77回 応用物理学会秋季学術講演会
 2016年9月

「紫外プラズモニクスを利用したガスセンシング」

本田 光裕、近藤 杏香
 第64回 応用物理学会春季学術講演会
 2017年3月

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]
 ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本田 光裕 (Honda, Mitsuhiro)
 名古屋工業大学・大学院工学研究科 物理工学専攻・助教
 研究者番号：50749504

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

クリニッチ セルゲイ (KULINICH, Sergei)

東海大学・創造科学技術研究機構・准教授