

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289221

研究課題名(和文) 金属ナノロッドのレーザー光励起原子挙動の高分解能その場解析

研究課題名(英文) High resolution in-situ observation and analysis of atomic behavior in gold nanorods induced by irradiation with infrared laser pulses

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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金ナノロッドのパルスレーザー光照射に伴う原子レベルでの構造変化について、超高圧電子顕微鏡によるその場観察と収差補正走査透過電子顕微鏡による原子構造観察で解析を行った。波長が1064 nmの近赤外レーザー光パルスをもとに金ナノロッドに照射したところ、比較的弱い強度では単結晶を維持して外形がロッド状から{001}と{111}面を表面とする樽状へと変化した。一方、比較的強い強度では外形が球状になるとともに内部は多重双晶構造に変化した。試料ドリフト補正を行ったHAADF-STEM像では $\pm 4$  pmの精度で原子位置の決定でき、多重双晶点近傍での局所原子変位を定量解析することに成功した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at promoting our understanding of atomic behaviors in gold nanorods under illumination of infrared laser pulses, taking advantage of in-situ high voltage electron microscopy (HVEM) as well as aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM). The wavelength of laser pulses was 1064 nm. The single crystalline nanorods was gradually deformed to be a barrel-like shape with {001} and {111} habit surfaces with the number of pulses illuminated when the averaged intensity per pulse was 410 J/m<sup>2</sup>. If the intensity was twice enhanced to be 820 J/m<sup>2</sup>, the deformation was much accelerated, and some nanorods were transformed to be multiple twinned particles. Drift-compensated high-angle annular dark field (HAADF) STEM images showed so high precision in locating the atomic columns as  $\pm 4$  pm. In a deformed twinned particle, substantial displacements of atomic columns on the order of several tens of picometers were localized around multiple twin junctions.

研究分野：材料物性学

キーワード：ナノ材料 プラズモニクス レーザー光 高分解能電子顕微鏡 その場観察 原子変位 多重双晶粒子

### 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、粒子表面での伝導電子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ナノ粒子とは異なる光学特性をもつ。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人体に対して透明な近赤外域(波長  $\lambda > 700$  nm)にも強い吸収バンドが現れ、後者のピーク波長はロッド形状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がん治療などの機能性素子など様々な分野での応用が期待されている。

レーザー光を照射した後の金ナノロッドを透過電子顕微鏡(TEM)で観察したこれまでの研究によれば、照射によってナノロッドは、粗大化、球形化、伸延、特異な形に変形するなど様々な形態を呈しており、その挙動は一律かつ単純ではない。また、レーザー光を照射した金ナノロッドの内部に積層欠陥が導入されていることを明らかにして、そこからナノロッドの変形過程を推測している。一方、最近ではこのようなナノロッドの変形挙動について分子動力学計算による理論検討も進められるようになってきており、原子レベルでの詳細な挙動が予測されている。

我々は、九州大学の超高压電子顕微鏡(HVEM)において、パルスレーザー光( $\lambda=1064, 532, 266$  nm)による励起過程をその場観察・解析するために必要な装置改良と実験技術開発を進めた。これにより、レーザー光照射によるナノロッドの内部構造と外形変化の過程を、原子レベルで直接的にその場観察することが可能になった。従来の研究では、レーザー光を照射したナノロッドの集団から得たサンプルの電子顕微鏡観察に限られていた。照射環境下でのそれぞれの粒子の挙動を直接観察することは、これまでにない新しい研究展開である。

### 2. 研究の目的

- (1) 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、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ことによって明らかにすることを第一の目的とした。そのためにHVEM内において試料方位を自由に動かすことができる新しい試料ホルダーの開発・製作を進めるとともに、レーザー光励起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。
- (2) さらに、最近の発展が著しい収差補正走査

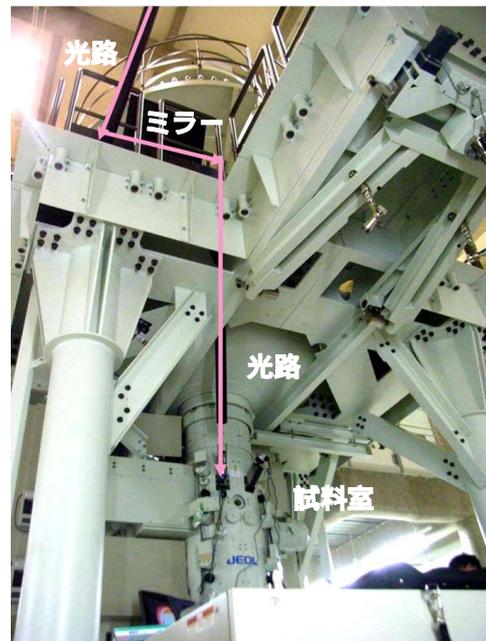


図1: 九大HVEM (JEM-1300NEF) のレーザー光照射ライン。

透過電子顕微鏡(STEM)法と併用することにより、金ナノロッドの原子構造ならびにレーザー光照射に伴う構造変化の詳細を解析することを第二の目的とした。

### 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 $\lambda=1064$  nm、パルス幅は6~8 ns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) HVEM内に挿入した試料に的確にレーザー光を照射するために、3軸で試料方位を調整することができる新たなHVEM用試料ホルダーの開発を行った。
- (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HVEM内でパルスレーザー光を照射し、加速電圧1250 kVで、形状変化の「その場」観察を行った。さらにHVEM外の大気中でも照射した試料の観察も行った。
- (4) レーザー光照射前後の金ナノロッドの詳細な原子構造を解析するために、収差補正走査透過電子顕微鏡(JEM-ARM200F)を用いたHAADF-STEM観察を行った。
- (5) 金ナノロッドの光吸収特性について、離散双極子近似(DDA)による数値計算による

検討を行った。DDA では有限の任意形状の物質を分極した  $N$  個のセルに分割することにより簡便に電磁界の吸収や散乱を計算する手法である。計算には Draine と Flatau による DDSCAT7.3 を使用した。金の誘電率は Johnson と Christy [Phys. Rev. B, **6** (1972), 15] による値を用いた。

#### 4. 研究成果

- (1) 超高压電子顕微鏡による金ナノロッドのレーザー光照射挙動のその場観察  
超高压電子顕微鏡 (JEM-1300NEF) 用に、3 軸で試料結晶方位調整が可能な電子顕微鏡用試料観察ホルダーの開発を進めた。傾斜軸 ( $x$  軸) に垂直な  $y, z$  軸を中心にそれぞれ  $\pm 7$  度、 $\pm 5$  度の範囲で試料方位を調節する機能を有する試料ホルダーを設計して製作した (図 2)。従来の HVEM 用試料ホルダーは、先端部が支点となるために傾斜軸が機械的に不安定であり、傾斜中に大きな試料移動やバックラッシュが避けられなかった。開発した試料ホルダーでは、本体とは独立に試料台が傾斜する機構にしたことにより、傾斜中の軸 ( $x$  軸) の移動を大きく抑えて、安定した試料方位設定を可能にした。試料台を小型化したために試料の  $360^\circ$  全方位回転が可能である。本研究で開発した試料ホルダーは、Melbuid 社によって商品化された。【<http://www.melbuild.com/index.html>】



図 2: 本研究で設計・製作した、3 軸試料方位調整機能を有する電子顕微鏡ホルダー。ホルダー ( $x$  軸を中心に  $360^\circ$  全方位回転が可能。試料台手前にレーザー照射窓が開いている。

HVEM 内で金ナノロッドに様々な光強度でレーザー光を照射し、その変態をその場観察した。図 3 は、1 パルスあたり平均強度  $410 \text{ J/m}^2$  で照射したときの金ナノロッドの変化を HVEM 高分解能観察で追跡した結果である。照射前は長軸方向が  $[001]$

の単結晶状態である。照射パルス量の増加とともに、徐々に長さが減少して幅広くなって行く様子が見られる。併せて、ロッド先端部表面は  $\{100\}$ 、側面部は  $\{111\}$  面への晶癖性が現れて平坦化している。これらの一連の形態変化でナノロッドの体積はほぼ一定であった。

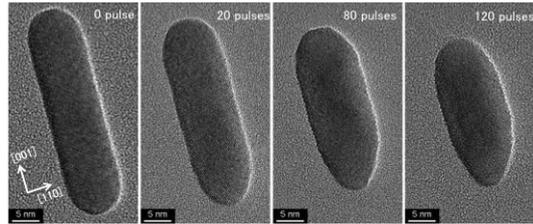


図 3: レーザー光パルス照射に伴う金ナノロッドの形態変化その場観察。平均パルス照射強度:  $410 \text{ J/m}^2$ 。左から、同じ粒子を 0, 20, 80, 120 パルス照射後に観察。内部は単結晶状態を維持している。

1 パルスあたり平均強度を  $820 \text{ J/m}^2$  としたときの同様なその場観察結果を図 4 に示す。照射強度が増加したために、わずかなパルス量でナノロッドは大きく変形し、わずか 2 パルスで強い表面晶癖性を示す樽状へと変化している。側面頂点付近は平坦でなく、細かな  $\{111\}$  面ステップからなるジグザク構造をしている。

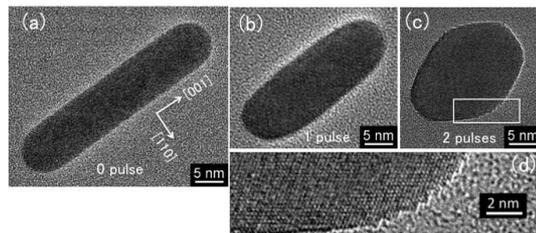


図 4: レーザー光パルス照射に伴う金ナノロッドの形態変化その場観察。平均パルス照射強度:  $820 \text{ J/m}^2$ 。同じ粒子を (a) 0, (b) 1, (c) 2 パルス照射後に観察。(d) は (c) の白枠部の拡大像。

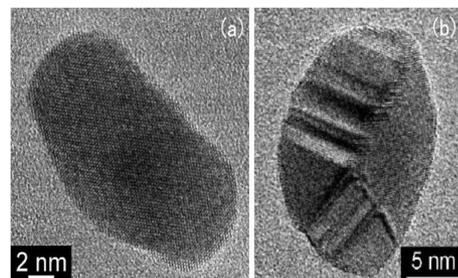


図 5: 平均強度  $820 \text{ J/m}^2$  を 1 パルス照射後に見られた形態が異なる金ナノ粒子。

しかし同じ照射強度でも、変形挙動は粒子ごとで大きく違いが見られた。その例を図 5 に示す。(a) では単結晶状態であるが外形が図 4 の例と比べて大きく変化してい

る。中には(b)のように内部がもはや単結晶でなく双晶関係にあるブロックに分割された状態も見られた。このように個々の粒子の挙動に違いが現れる原因は、レーザー光の偏光方向とロッドの配向の関係、観察局所領域での照射光強度の不均質性、ナノロッドの応力状態の違い、などが考えられる。

### (2) 金ナノロッドの光吸収特性

様々な形態、配置の金ナノロッドの光吸収特性を DDA による電磁界数値計算で検討した。図 6 は、短軸 10 nm、長軸 60 nm (アスペクト比 = 6) の金ナノロッドに波長 1064 nm の電磁波を照射したときの粒子周辺に誘起される電場強度の分布図である。ここで、 $\phi$  は電場の振動方向と金ナノロッド長軸との角度である。 $\phi = 0^\circ$  のとき粒子周辺に誘起される近接場が大きく、電場強度が最も強く表れている。一方、 $\phi = 90^\circ$  のときには近接場がほとんど誘起されないことがわかる。さらに、近接した 2 本の金ナノロッドでは近接場で電磁界が増強される様子も確認された。

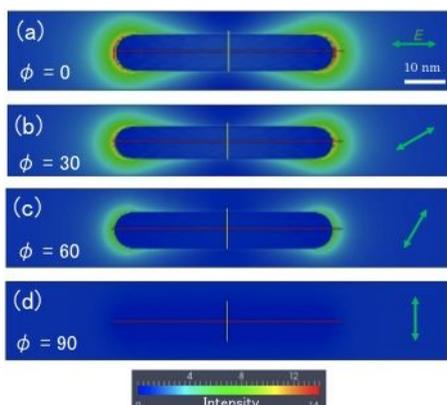


図 6: レーザー光照射によって金ナノロッド周辺に誘起される電界。光の波長 1064 nm、 $\phi$  は電場の振動方向と金ナノロッド長軸との角度。

### (3) 収差補正走査電子顕微鏡による金ナノロッドの原子構造解析

早く電子線を走査して繰り返し同じ観察領域から得た複数枚の HAADF-STEM 像について自己相関をとって重ね合わせることで、観察中の試料ドリフトや電子線プローブ走査位置の不規則性による像歪みの影響を抑える電子顕微鏡制御プラグインソフトウェアを作成した。図 7 にそのようにして得た金ナノロッドの HAADF-STEM 像を示す。ナノロッド全体に原子コラムの周期性を示す像が現れており、金ナノロッドが長軸方向に結晶の [001] が配向した単結晶であることが示されている。図中に挿入した 1 回の走査による像と比較すると、重ね合わせによって像の S/N 比が大きく改善していることがわかる。

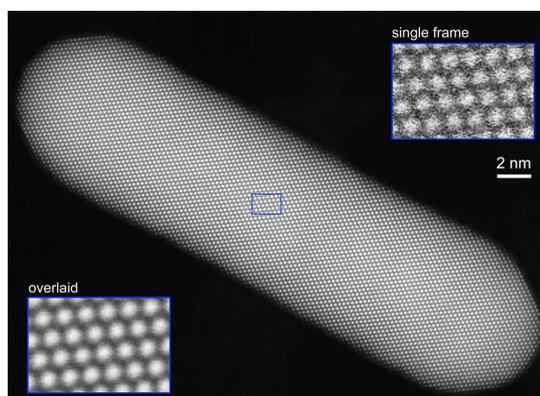


図 7: 金ナノロッドの HAADF-STEM 原子分解能像。電子線入射方位 [110]。同一視野の 29 枚の像の重ね合わせで試料ドリフト等による像ひずみを補正。右上、左下の挿入図は、ナノロッド中心の青枠部の 1 回の走査像と重ね合わせ像。

図 7 の金ナノロッドの HAADF-STEM 像においてロッド中心部の原子コラム位置の周期性の揺らぎを統計解析したところ、図 8 に示すように原子コラム像の周期性からのずれは 10 pm 範囲内にほぼ収まっており、標準偏差 4 pm の 2 次元ガウス分布によく近似できることが示された。すなわち、このようにして得た HAADF-STEM 像では原子コラム位置を  $\pm 4$  pm の精度で決定できることが示された。

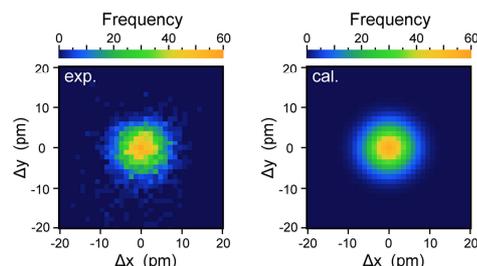


図 8: 図 7 の金ナノロッド胴体部の原子コラム位置の周期性からの変位分布(左)とそれに関する 2 次元ガウス分布近似(右)。

$x$ 、 $y$  は画像のそれぞれ水平、垂直方向への変位。

金ナノロッド全体の原子コラム位置を判定したところ、ナノロッド先端部で有意な原子変位が観測された。図 9 に、正規の結晶格子位置から 10 pm 以上の変位が観測された原子コラムをについて、それらの変位方向と大きさを矢印で示す。右上の先端部について見ると、全体的にロッドの長軸方向に沿って外側に、一方それとは垂直方向には内側に原子が変位していることが分かる。一方、左下の先端部では全体的に多くの原子コラムが大きく変位している。これはこの部分が右下方向へ剪断変形をしていることによる。このような本研究によって pm オーダーの高精度な原子位置

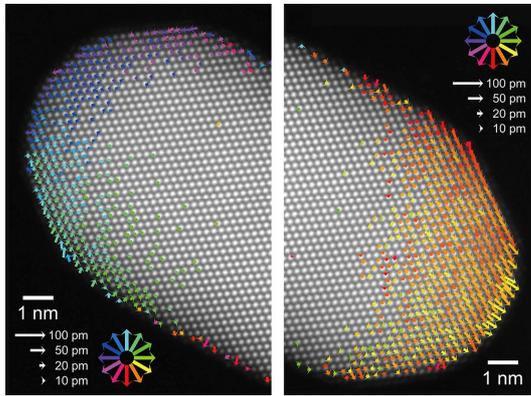


図 9: 図 7 の金ナノロッド先端部の原子変位。結晶格子周期から 10 pm 以上の変位を矢印で示す。矢印の色、長さはそれぞれ方向と変位量を表している。

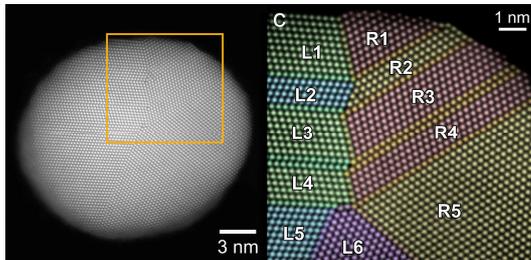


図 10: 平均強度  $7.2 \text{ J/m}^2$  を 1 パルス照射した金ナノロッド。全体像(左)と四角部の拡大像(右)。互いに双晶関係にある細かなドメインに分割されている。

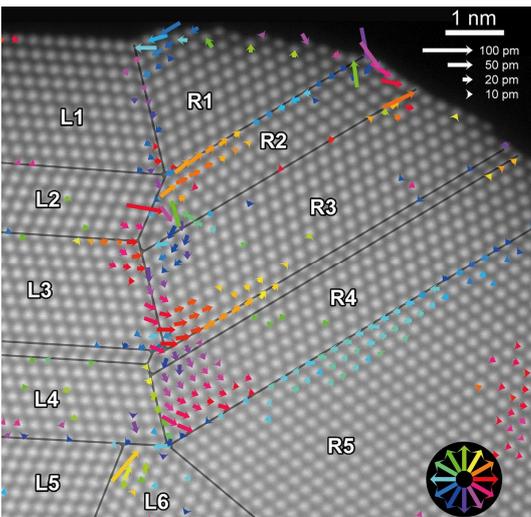


図 11: 図 10 の金ナノ粒子内部の原子変位。結晶格子周期から 10 pm 以上の変位を矢印で示す。

解析が可能になり、単結晶であっても局所的に変形している様子が定量的に観測できることが示された。

金ナノロッドに  $7.2 \text{ kJ/m}^2$  のレーザー光を 1 パルス照射したところ図 10 に示すように、外形はほぼ球形へ変化するとともに、内部は互いに双晶関係にある細かなセグメントに分割した構造へと変化した。この多重双晶粒子内部の原子変位を解析した結果を図 11 に示す。通常の 2 つの双

晶が接した双晶界面では正規の原子位置からの変位はほとんど生じていないのに対して、多重に双晶が交差する付近では大きく原子が変位している。双晶交差点からの距離の関数として変位量と変位方向を見ると、両者ともほぼ距離とともに線形に緩和しており、これらの原子変位が弾性的に生じていることが示された。

## 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)

K. Aso, K. Shigematsu, T. Yamamoto, S. Matsumura, “Detection of picometer-order atomic displacements in drift-compensated HAADF-STEM images of gold nanorods”, *Microscopy*, **65** (2016), 印刷中 査読有。

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** (2014), 261 DOI: 10.1093/micro/dfu012, 査読有。

〔学会発表〕(計 12 件)

S. Matsumura, “In-situ HVEM and HREM observation of structural changes of gold nanorods under infrared pulsed laser irradiation,” Int’l. Symp. on New Movements of Electron Microscopy for the Next Generation, 2015.03.05, 名古屋大学, 日本。

S. Matsumura, N. Sumimoto, T. Yamamoto, K. Yasuda, Y. Niidome, “In-situ observation of morphological changes of gold nanorods under near infrared pulsed laser irradiation”, 18th Int’l. Microscopy Congress, 2014.09.08, Prague, Czech.

S. Matsumura, N. Sumimoto, T. Yamamoto, K. Yasuda, “High Resolution Electron Microscope Observation of Gold Nanorods under Irradiation with Pulsed Laser Light”, 8th Int’l. Conf. on Advanced Materials Processing (ICAMP-8), 2014.07.30, Gold Coast, Queensland, 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