

# レーザー誘起水熱合成を利用して金と二酸化バナジウムのハイブリッドナノ構造を作製

北海道大学 電子科学研究所

助教 Pin Christophe Louis Marie

(2021 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2021238-C2)

キーワード：レーザー誘起水熱合成, プラズモン, 二酸化バナジウム

## 1. 研究の目的と背景

プラズモンナノアンテナとは、特定の放射角度、偏光状態、軌道角運動量などの特性を調整した光を放射できる金属ナノ構造体である<sup>1)</sup>。これらのナノデバイスは、単一のナノエミッターから放射される光を、自由空間に向けて、あるいはフォトニックチップ内の特定のガイドモードに向けて制御するために使用することができる。プラズモンナノアンテナは、2D フェーズドアレイのように機能する 2D アレイを形成するためのビルディングブロックとしても使用できる。このような光ナノアンテナの集合体はメタサーフェスと呼ばれる<sup>2)</sup>。

近年、メタサーフェスと呼ばれるフラットな光学部品の開発が光科学や産業界で注目されている<sup>2,3)</sup>。これまでに、フラットレンズ、フラット偏光板、フラット軌道運動量変換器など、多くの機能の実現に成功している。しかし、これらのデバイスの機能は、通常、製造プロセス中にその形状によって固定されている。扁平な光学部品はすでに製造されており、次世代のオプトエレクトロニクスデバイス（スマートフォンのカメラなど）に組み込まれようとしているが、制御可能な機能を持つ部品の開発が急務となっている<sup>3)</sup>。

その方法の一つは、相変化材料を使用することである<sup>3)</sup>。相変化材料とは、温度や電圧などの変化に応じて構造や性質が大きく変化する材料のことである。中でも二酸化バナジウム ( $\text{VO}_2$ ) は、室温に近い温度 (約  $68^\circ\text{C}$ ) で絶縁体から金属へと高速に相転移することから、注目されている材料のことである<sup>4)</sup>。 $\text{VO}_2$  にタングステン (W) をドープすると、さらに室温に近い温度 (約  $30\sim 40^\circ\text{C}$ ) で緩やかな相転移を起こすことができる<sup>5)</sup>。トップダウン製造技術によって  $\text{VO}_2$  薄膜上に作製された単純な形状のプラズモンナノ構造の報告例はあるが<sup>6-8)</sup>、複雑な形状を持つ金属と  $\text{VO}_2$  のハイブリッドナノ構造の作製は困難である。

水熱合成は、水溶液中で起こる化学反応に基づくワンステップで環境に優しい製造方法である (有機溶媒を必要としない)。前駆体溶液が所定の温度閾値以上に加熱されると、材料合成の反応が可能になったり、促進されたりする。これまでに様々な材料がバルク溶液中で合成されているが、近年、レーザー誘起水熱合成法による酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) ナノワイヤの合成が実証されている<sup>9,10)</sup>。また、私の最近の研究では、北海道大学・電子科学研究所の笹木教授と北

海学園大学の藤原教授との共同研究により、金ナノ構造上に選択的に  $\text{ZnO}$  シェル層をレーザー誘起成長させることに成功している<sup>11,12)</sup>。この独自の材料成長技術は、局所表面プラズモン共鳴効果を利用して、レーザー照射時に発生する熱を局所的に制御することで、ハイブリッドナノ構造作製を実現している。 $\text{VO}_2$  は一般的な水熱反応で合成できるが<sup>13,14)</sup>、このレーザー誘起水熱合成による  $\text{VO}_2$  の局所合成は未だ実証されていない。

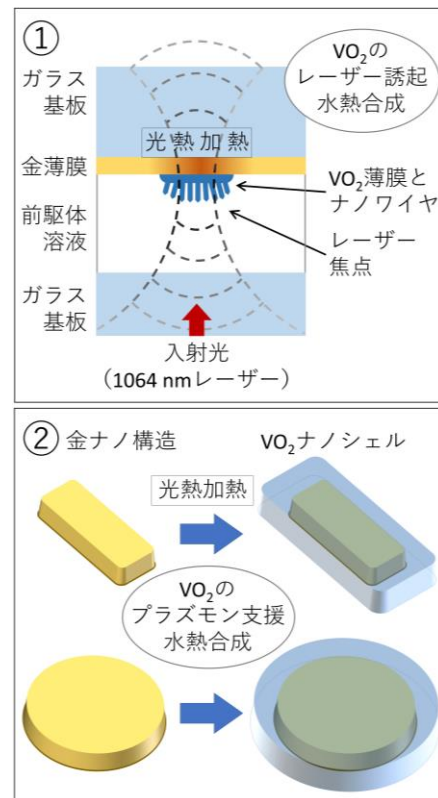


図1 金薄膜上における  $\text{VO}_2$  のレーザー誘起水熱合成。プラズモン支援水熱合成を使用して選択的に  $\text{VO}_2$  ナノシェルを作製する。

本研究では、 $\text{VO}_2$  を相変化材料として用い、高度に調整可能なマイクロ・ナノ光学デバイスの実現のために、レーザー誘起水熱合成による簡便な方法で金と  $\text{VO}_2$  のハイブリッドナノ構造の作製を試みた。本研究では、レーザー誘起水熱合成法を用い、金ナノ構造の周りに選択的にナノサイズの  $\text{VO}_2$  構造を作製する (図1)。レーザー照射により誘

起されたプラズモン場による局所加熱を利用することで、局所的にVO<sub>2</sub>ナノシェルを意図的に作製できると期待される。また、アルミナコート金薄膜に単純にレーザーを照射し、局所加熱を行うことによって、局所的に水熱合成を行い、VO<sub>2</sub>の円形状のマイクロ構造を局所的に作製した結果についても報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 前駆体溶液の調製

本研究で使用した前駆体溶液は、コロイド状VO<sub>2</sub>ナノワイヤの水熱合成について既に報告されているレシピに従って調製した。五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)とシュウ酸二水和物(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O)を1:2のモル比で硫酸水溶液(濃度0.05mol/L)に混合して前駆体溶液を調製した。アルミホイルで包んだ密閉ガラス瓶に入れ、室温で数日間保存すると、VO<sup>2+</sup>イオンの生成により、オレンジ色の溶液が緑色、濃紺色へと徐々に変化した。この結果で、バナジウムイオンの酸化状態がVからIVに変化したことを確認できた。

### 2・2 金薄膜を用いたレーザー誘起水熱合成

厚さ3nmのクロム接着層をコーティングした清浄なガラス基板に、ヘリコンスパッタリング法で厚さ30nmの金薄膜を蒸着した。金上でのVO<sub>2</sub>成長を可能にするためには、さらに接着層が必要であることが判明した後、原子層堆積法によって厚さ3nmのアルミナ薄膜を堆積した。前駆体溶液(5~10μL)を基板上に滴下し、カバーガラス(#1, 24×24mm<sup>2</sup>)で覆った。顕微鏡のステージに置く前に、粘着テープでサンプルを密閉した。レーザー誘起水熱合成実験を行うために、波長1064nmのCWレーザー光源からのガウスビームを、40倍の対物レンズ(NA 0.6)または100倍の油浸対物レンズを用いて金薄膜の表面に集光した。100倍対物レンズの可変開口数は、暗視野顕微鏡イメージングを可能にするために0.80に設定した。円形状のVO<sub>2</sub>マイクロ構造を作製するために、15mWから21mWのレーザー出力を使用した。照射時間に関しては、18mWのレーザー出力を使用した場合は3秒、15mWのレーザー出力を使用した場合は12秒から14秒とした。照射時間が長いとマイクロバブルが発生した。レーザー出力21mWの場合は、マイクロバブル形成までの時間が短く、マイクロバブル形成前に照射を止めることができなかった。

### 2・3 金ナノ構造を用いたプラズモン支援水熱合成

電子ビームリソグラフィ(125kV, 30pA)により、ガラス基板に金ナノディスクおよびナノバー構造を作製した。現像後、ヘリコンスパッタリング法により厚さ3nmのクロム接着層と厚さ30nmの金薄膜を蒸着した。リフトオフ後、原子層堆積法により厚さ3nmのアルミナ薄膜層を堆積した。サンプルは上記と同じプロセスに従って作製した。水熱合成実験を行うために、100倍の油浸対物レンズ(NA 0.8)を用いて、波長1064nmのCWレーザー光源

からのガウスビームを集光した。金ナノ構造上にVO<sub>2</sub>ナノシェルを作製するために、3.7mWから5.3mWのレーザー出力を使用した。構造によって、照射時間は1秒から数十秒と変化させた。

COMSOL Multiphysicsでの数値モデルを用いてシミュレーションを行い、プラズモンナノ構造体の分光特性と光熱効果による定常状態の温度上昇を見積もった。

## 3. 実験結果

### 3・1 金薄膜上の円形状のVO<sub>2</sub>マイクロ構造作製

VO<sub>2</sub>の水熱合成は、40倍の対物レンズを使用してアルミナ薄膜層の無い金薄膜にレーザー光を集光することで試みた。光を薄膜に強く集光すると、VO<sub>2</sub>粒子が合成された。しかし、それらは金表面に付着することなく、溶液中に急速に分散した。レーザーの出力が大きいと、マイクロバブルが形成され、融解とディウェッティングによって金薄膜に永久的な損傷が生じた。

次に顕微鏡対物レンズの後方焦点面にレーザービームを集光することで、直径約20μmの光ビームを金表面に照射した。ナノ結晶の核生成はビームスポットの全域にわたって金と溶液の界面で観察された。この場合も、金表面に成長した粒子の一部は、レーザースポットから溶液中に速やかに分散することが観察された。金薄膜の同じ領域に数秒間レーザーを照射すると、マイクロバブルが生じた。SEM画像から、金表面にナノワイヤ状の結晶が形成されていることがわかった。しかし、広い領域でナノ結晶が確認できないこともあった。おそらく、合成した粒子が臨界サイズに達した後に剥離したことが原因であると考えられる。

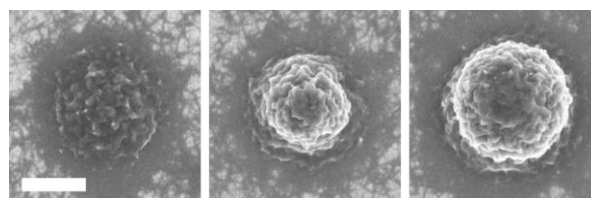


図2 15 mW のレーザー出力で合成された直径 1 μm の円形状のマイクロ構造。白線 : 500 nm.

金表面へのVO<sub>2</sub>の付着を可能にするため、金薄膜上に薄いアルミナ付着層を堆積した。繰り返し実験を行ったところ、試料表面にVO<sub>2</sub>粒子が成長することを確認した。100倍の対物レンズを使用してレーザー光を集光し、直径1μmの円形状のマイクロ構造を作製した。異なる成長段階におけるマイクロ構造のSEM画像を図2に示す。構造の垂直成長が起こる前に、まず界面に薄い準2次元層が形成される。作製された構造は、粗い球状の表面を持つ。

VO<sub>2</sub>の光吸収の影響が大きいため、最初の薄膜層の核生成後、成長速度は急速に上昇する。VO<sub>2</sub>合成による吸収の増加のため、レーザースポットにおける固液界面の温度は加速度的に上昇すると予想される。VO<sub>2</sub>のレーザー誘起水

熱合成は、このように自己触媒的なプロセスである。連続的なレーザー照射では、最初のナノ結晶の核生成からわずか数秒後にマイクロバブルが形成された。しかしこの場合、基板には損傷は観察されなかった。おそらくアルミナで保護されているためであろう。図3のSEM画像からはむしろ、合成されたVO<sub>2</sub>マイクロ構造の結晶化が改善されている様子が示されている。この結果は、空気リッチなマイクロバブルの熱伝導率が、周囲の溶液の熱伝導率に比べて低いことで説明できる。同程度のレーザー出力を用いると、マイクロバブルの形成により、前駆体溶液が突然存在なくなるため、材料成長が停止する一方で、より高い温度に到達することが可能になる。

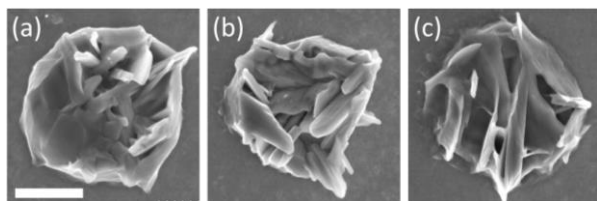


図3 (a)15 mW, (b)18 mW, (c)21 mWのレーザー出力を用いて、マイクロバブル形成後に得られた直径1 μmの円形状のマイクロ構造。白線：500 nm。

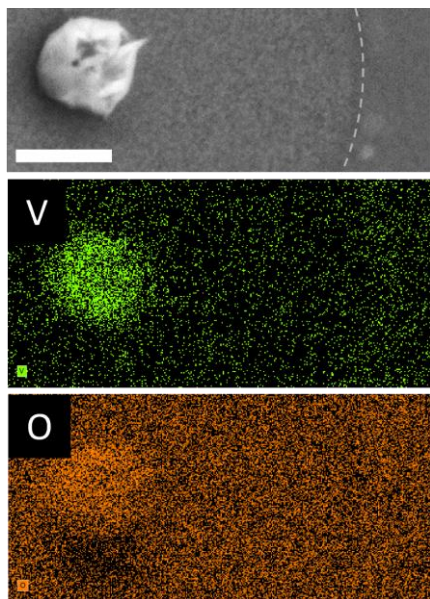


図4 マイクロバブル形成後に得られたマイクロ構造のSEM画像とEDS測定結果（バナジウムと酸素）。マイクロバブルの接触線（破線）付近にもVO<sub>2</sub>ナノ結晶が見られる。白線：1 μm。

図4は、マイクロバブル形成後の合成マイクロ構造について行ったEDS測定である。結果からわかるように、バナジウムリッチな物質がレーザースポットだけでなく、マイクロバブル周辺の三相接触線付近（図中波線付近）にも形

成された。この結果は、金薄膜の大きな温度上昇と、マイクロバブル周囲の熱勾配誘起マランゴニ流による前駆体濃度の上昇の両方によって説明できると考えられる。

### 3・2 金ナノ構造上のVO<sub>2</sub>ナノシェル作製

局所的で光学的に制御可能な熱源としてプラズモンナノ構造を用いて、VO<sub>2</sub>の水熱合成を試みた。まず金ナノディスク構造を用いて局所的な表面プラズモン共鳴の励起による光熱エネルギー変換の増強効果を検証した。図5に示すように、直径205 nmから230 nmのナノディスクでは、VO<sub>2</sub>の成長が速かった。これは、双極子プラズモン共鳴の励起により、ナノディスクの吸収断面積が増加したためである。

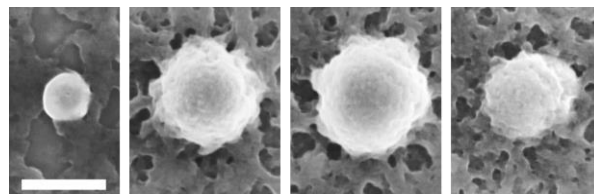


図5 直径の異なる金ナノディスク（左から175 nm、205 nm、230 nm、260 nm）上に、3.7mWのレーザービームを1秒間集光して合成したVO<sub>2</sub>ナノシェル。白線：300 nm。

次に、入射レーザーの偏光状態によって制御されるVO<sub>2</sub>合成について検証した。まず、直線偏光レーザー光を金ナノバーダイマー構造に照射した。2つのナノバーは、直交する直線偏光状態を用いて双極子プラズモン共鳴を選択的に励起できるように、互いに垂直になるように配置した（図6）。結果に示すように、VO<sub>2</sub>は入射光の直線偏光と同じ方向に配向したナノバー上でのみ選択的に合成された。

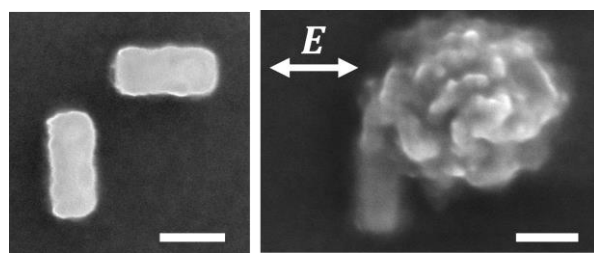


図6 入射光の直線偏光と同じ方位を持つナノバー上に選択的に合成されたVO<sub>2</sub>ナノシェルの成長前後の金ダイマーナノ構造。白線：100 nm。

局所的な表面プラズモン共鳴の励起が、どのように局所的な熱分布、ひいては局所的な物質水熱合成を制御できるかをさらに実証するために、同じ方向に配向した3つのナノバーからなる金ナノ構造体（図8）に円偏光を照射した。スピン軌道相互作用効果により、入射光の円偏光は、ナノバーの局所的な表面プラズモン共鳴間の非対称結合を引き起こす。この非対称結合は、入射光とナノ構造の結合プ

ラズモンモードの両方のスペクトル特性にも依存する。我々の実験では、入射光の波長は固定（1064 nm）であったが、ナノバーの長さを変えることによって、ナノ構造のスペクトル特性を調整することができる。

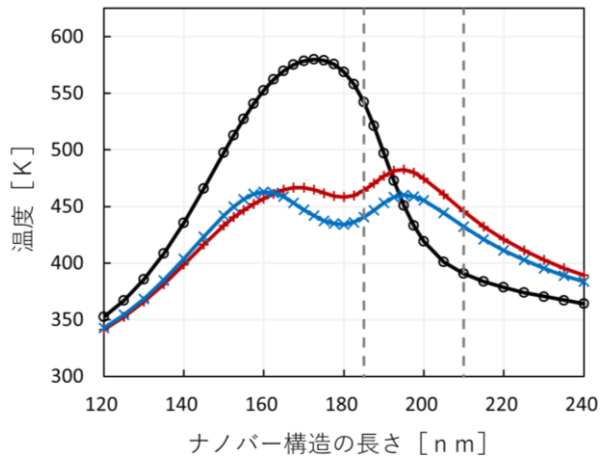


図7 5.3 mWの左円偏光集光ガウスビームを照射した3つの金ナノバー構造の各ナノバー中心部（黒○：上部ナノバー，赤+：左側ナノバー，青×：右側ナノバー）の温度を数値的に推定した。

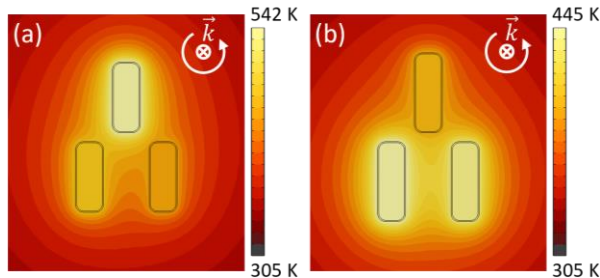


図8 5.3 mWの左円偏光集光ガウスビームを照射した3つの金ナノバー構造の温度分布。ナノバー構造の長さ：(a)185 nm, (b)210 nm。

集光したガウスビーム（NA 0.8）をナノ構造体に照射するときの各ナノバー中心部の温度上昇を数値的に見積もった。照射レーザーパワーは5.3 mWとした。図7に示すように、上部のナノバーと下部のナノバーの間だけでなく、下部の左側と右側のナノバーの間でも大きな温度差が予想される（170 nmから205 nmの区間で20℃以上）。特に、ナノバーの長さが195 nm以上と190 nm以下では、上部のナノバーと下部のナノバーの間の温度差の符号反転が予想される。図8に、ナノバーの長さが185 nmと210 nmの場合の熱分布を示す。同じ形状のナノ構造体を作製し、実験も行った。図9のSEM画像は、同じ入射光条件でVO<sub>2</sub>を合成した後のナノ構造を示している。予想通り、長さ185 nmのナノバー構造では上部と左側のナノバー表面間で非対称かつ局所的なVO<sub>2</sub>成長が達成された一方（図9(a)）、長さ210 nmのナノバー構造では下部のナノバー表面間でわずかに非対称な成長が達成された。

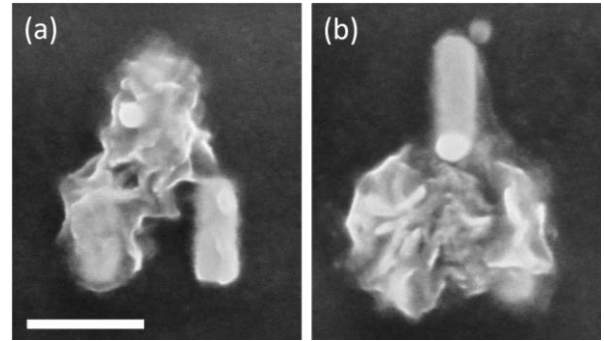


図9 5.3 mWの左円偏光集光ガウスビームを用いたプラズモン支援水熱合成により成長した、非対称でサイト選択的なVO<sub>2</sub>ナノシェル構造。金ナノバー構造の長さ：(a) 185 nm, (b) 210 nm。白線：200 nm。

#### 4. 実験結果

本研究では、最近実証されたレーザー誘起水熱合成法を応用して、基板上にVO<sub>2</sub>マイクロ・ナノ構造を直接成長した。前駆体溶液にガラス基板表面に作製したアルミナコート金薄膜およびプラズモンナノ構造体を浸漬し、サンプルの表面に1064 nmのCWレーザービームを集光した。

厚さ3 nmのアルミナ層でコーティングした厚さ30 nmの金薄膜を局所的に加熱することで、VO<sub>2</sub>マイクロ構造を作製した。アルミナ層は、合成されたVO<sub>2</sub>構造の接着を促進するために必要であった。15 mWから21 mWのレーザーパワーを用いて、直径1 μmの円形状のVO<sub>2</sub>構造を合成した。VO<sub>2</sub>合成反応の温度閾値が高いにもかかわらず、結晶化したVO<sub>2</sub>構造の合成を可能にするのに十分な局所的な温度上昇があったことを示している。VO<sub>2</sub>のレーザー誘起水熱合成は、合成された材料の光吸収による自己触媒プロセスであることが証明された。マイクロバブルの形成は、合成反応の急激な停止をもたらし、大幅な温度上昇によりVO<sub>2</sub>ナノワイヤの結晶化が改善されることがわかった。

続いて、プラズモンナノ構造表面におけるVO<sub>2</sub>のレーザー誘起水熱合成について調べた。同様のプロセスで、VO<sub>2</sub>ナノシェル構造を金ナノディスクおよびナノバー上に成長させることに成功した。局在表面プラズモン共鳴の励起により、金ナノ構造の光熱加熱が強化され、プラズモン支援水熱合成による効率的なVO<sub>2</sub>合成が可能になることがわかった。さらに、サイズと配向の異なるナノバーからなるプラズモンナノ構造体の局在表面プラズモン共鳴励起を制御することにより、サイト選択的なVO<sub>2</sub>合成が達成された。特に、円偏光レーザー光を対称金ナノバー構造に照射したときに生じるスピン軌道相互作用現象を利用することで、非対称ハイブリッドナノ構造の作製に成功した。

本研究で実証されたレーザー誘起水熱合成とプラズモン支援水熱合成技術により、斬新なデザインと機能を持つ、高度に調整可能なハイブリッド・マイクロ・ナノ光学デバイスの作製が可能になると確信している。

## 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団 2021 年度一般研究開発助成（課題番号 AF-2021238-C2）、および、科研費（課題番号 20K15145）の助成を受けて実施されたことをここに記し謝意を示します。また、北海道大学・電子科学研究所の笹木教授と北海学園大学の藤原教授のお二人に大変お世話になりました。本研究の一部は、文部科学省 マテリアル先端リサーチ事業課題（課題番号 JPMXP1223HK0081）として北海道大学の支援を受けて実施されました。金薄膜と金ナノ構造の作製には、北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの超高精度電子ビーム描画装置およびヘリコンスパッタ装置および原子層堆積装置を使用しました。金ナノ構造および二酸化バナジウムの分析には、北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析を使用しました。

## 参考文献

- 1) L. Novotny and N. Van Hulst, "Antennas for light," *Nature Photonics* 5, 83-90 (2011).
- 2) N. Yu and F. Capasso, "Flat optics with designer metasurfaces," *Nature Materials* 13, 139-150 (2014).
- 3) A. I. Kuznetsov, M. L. Brongersma, J. Yao, M. K. Chen, U. Levy, D. P. Tsai, et al. "Roadmap for optical metasurfaces," *ACS Photonics* 11, 816-865 (2024).
- 4) Z. Shao, X. Cao, H. Luo, and P. Jin, "Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials," *NPG Asia Materials* 10, 581-605 (2018).
- 5) M. Tazawa, P. Jin, and S. Tanemura, "Optical constants of  $V_{1-x}W_xO_2$  films," *Applied Optics* 37, 1858-1861 (1998).
- 6) D. Schrecongost, Y. Xiang, J. Chen, C. Ying, H. T. Zhang, M. Yang, P. Gajurel, W. Dai, R. Engel-Herbert, and C. Cen, "Rewritable nanoplasmonics through room-temperature phase manipulations of vanadium dioxide," *Nano Letters* 20, 7760-7766 (2020).
- 7) A. Tripathi, J. John, S. Kruk, Z. Zhang, H. S. Nguyen, L. Berguiga, P. R. Romeo, R. Orobtcchouk, S. Ramanathan, Y. Kivshar, and S. Cuffe, "Tunable Mie-resonant dielectric metasurfaces based on V02 phase-transition materials," *ACS Photonics* 8, 1206-1213 (2021).
- 8) L. Bergamini, B. Chen, D. Traviss, Y. Wang, C. H. de Groot, J. M. Gaskell, D. W. Sheel, N. Zabala, J. Aizpurua, and O. L. Muskens, "Single-nanoantenna driven nanoscale control of the V02 insulator to metal transition," *Nanophotonics* 10, 3745-3758 (2021).
- 9) J. Yeo, S. Hong, G. Kim, H. Lee, Y. D. Suh, I. Park, C. P. Grigoropoulos, and S. H. Ko, "Laser-induced hydrothermal growth of heterogeneous metal-oxide nanowire on flexible substrate by laser absorption layer design," *ACS Nano* 9, 6059-6068 (2015).
- 10) H. Fujiwara, T. Suzuki, R. Niyuki, and K. Sasaki, "ZnO nanorod array random lasers fabricated by a laser-induced hydrothermal synthesis," *New Journal of Physics* 18, 103046 (2016).
- 11) H. Fujiwara, T. Suzuki, C. Pin, and K. Sasaki, "Localized ZnO growth on a gold nanoantenna by plasmon-assisted hydrothermal synthesis," *Nano Letters* 20, 389-394 (2019).
- 12) C. Pin, H. Fujiwara, T. Suzuki, and K. Sasaki, "Photothermal energy conversion in plasmonic nanoantennas as a new path for the local growth of ZnO in nanophotonic devices," *Proc. SPIE* 11696, 116960H (2021).
- 13) R. Shi, J. Wang, X. Cai, L. Zhang, P. Chen, S. Liu, L. Zhang, W. Ouyang, N. Wang, and C. Cheng, "Axial modulation of metal-insulator phase transition of V02 nanowires by graded doping engineering for optically readable thermometers," *Journal of Physical Chemistry C* 121, 24877-24885 (2017).
- 14) S. Liang, Q. Shi, H. Zhu, B. Peng, and W. Huang, "One-step hydrothermal synthesis of W-doped V02 (M) nanorods with a tunable phase-transition temperature for infrared smart windows," *ACS Omega* 1, 1139-1148 (2016).