ランダム成長ZnOナノロッドによるプラズモン増強ラマン散乱

坂野 竜則, 田中 悠人, 小原 豪, 寺川 光洋, 小原 實

慶應義塾大学 理工学部電子工学科 (〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1)

Raman Scattering Enhanced by Plasmonic Near-Field of Randomly Grown ZnO Nanorods Template

Tatsunori SAKANO, Yuto TANAKA, Go OBARA, Mitsuhiro TERAOKA, and Minoru OBARA

Department of Electronics and Electrical Engineering, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522

(Received September 14, 2010)

This paper reviews the enhanced Raman scattering properties by use of ZnO nanorods template prepared by two-step, off-axis PLD method. The two-step PLD consists of the seed preparation stage and off-axis nanorod growth stage. The fabricated ZnO nanorods range from 100 nm to 400 nm in diameter. The Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) properties of gold-coated ZnO nanoshells by the surface plasmons and of bare ZnO nanorods by the resonant Mie scattering near-field are compared. The near-field properties are also analyzed by FDTD method.

Key Words: Zinc oxide, Nanorod, Nanowire, PLD, SERS, Plasmon, Mie scattering, FDTD

1. はじめに

ZnOナノ構造体作製の研究が活発に行われている。ナノロッドの発光デバイスを目指した研究も活発であり、その進展の詳細な解説は文献¹⁾に譲る。本解説論文では、ZnOの光スペクトル領域での屈折率の高さとナノ構造の特徴を活かしたプラズモン増強ラマン散乱への応用に関して著者らの研究を含めて解説する。ラマン散乱は表面分析に非常に有効な方法であるが、ラマン散乱の断面積は極めて小さい。この散乱光強度を増強する方法として、SERS(表面増強ラマン散乱: Surface Enhanced Raman Scattering)に注目が集まっている。最近では、金²⁾、銀³⁻⁵⁾、銅⁶⁾などの金属ナノロッドを用いて大きなSERS信号を得ている。金ナノ構造体を用いたSERS特性の報告は多い⁷⁻⁹⁾。一方で、誘電体(コア)の表面を金属コーティングしたナノシェル(nanoshell)¹⁰⁾と呼ばれる構造もSERS研究で注目されている。SERS特性は基板表面ナノ構造に強く依存する。ナノ構造ZnOなどを用いれば、高いSERS特性が得られる。銀コーティングしたナノシェル構造が高いSERS特性を示すことが報告されている¹¹⁾。

本論文では、最初にPLD法によるZnOナノロッドの作製・構造制御について解説し、続いてそのプラズモン増強ラマン散乱への適用について述べる。

2. PLD法によるZnOナノロッドの作製・構造制御

PLD(Pulsed Laser Deposition: パルスレーザー薄膜堆積)において、ナノロッド構造体成長制御パラメータウインドウは非常に狭い。パラメータは、レーザーアブレーションパラメータ、成長基板温度、雰囲気ガス種・圧力、成長時間等である。ナノロッド成長はこれらの成長条件に非常に敏感であり、1つの条件が少し変わるだけでもロッド構造が成長せず、薄膜や粒子形状になりやすい。著者らは、2段階成長法を採用することで高品質ZnOナノロッドの成長を実現した。第1段階ではSi基板上に散布したZnO粉末をアニーリングして、ナノロッドの成長核となるシード層を作製し、第2段階ではPLD法によりZnOナノロッドを成長させた。新しく軸ズレ(off-axis)配置した成長基板上にナノロッドを成長させた。

ナノロッド構造は様々な材料で作製¹²⁻¹⁴⁾されている。化学的自己組織化手法^{15,16)}も多いが、そのナノロッドは低温成長のため多くの欠陥を含む。PLD法では高品質ナノ構造体が比較的容易に成長できる。PLD法によってZnOナノロッドを作製した報告は沢山ある¹⁷⁻²¹⁾。1~10 Torr(1 Torr = 133.3 Pa)程度の高酸素雰囲気中でPLD法を適用するのが大きな特徴である^{22,23)}。微小ポリスチレン球を2次元配列させ、その隙間に金を堆積させることでZnOナノロッドを規則的に成長させた報告²⁴⁾や、金²⁵⁾、銅²⁶⁾などの金属触媒を用いて、VLS(Vapor Liquid Solid)成長により、ZnOナノロッドを成長させている。

しかし、金属触媒VLS成長させるとナノロッドに微量の金属触媒が残留することが観測されている。それ故、無触媒プロセスでナノロッドを成長させることが、ナノロッド応用を指向した研究では重要である。本研究では金属触媒無しの2ステップoff-axis PLDプロセスによって、高品質ナノロッドを作製する²⁷⁾。

2.1 2ステップPLDプロセス

ここでは2ステップPLDプロセスでナノロッドを成長させる。ナノロッド成長が始まる結晶核を作製することが重要であるので、高温アニーリングで微結晶を薄膜中に形成させる。ナノロッド作製の成長基板として、エピタキシャル成長関係がランダムなSiを選択した。洗浄したSi(100)基板上にZnO(純度: 99.99%)多結晶粉末(数百nm径の微粒子)を500 μm の厚さで配置し、大気中でプレアニーリング(1150 $^{\circ}\text{C}$)を、2.5時間行った。この試料上に第2段階として、PLD法によりZnOを堆積させた。アブレーションにはKrFエキシマレーザー(波長248 nm, パルス幅27 ns, 繰り返し周波数10 Hz)を用い、レーザーフルエンス3 J/cm^2 、基板温度650 $^{\circ}\text{C}$ でZnOを1時間堆積させた。雰囲気ガスはAr(10 mTorr)であった。ターゲットはZnO焼結体で、5 rpmで回転させながらレーザー照射した。高いKrFレーザーフルエンス(3.0 J/cm^2)を用いると、プルーム中の粒子エネルギーが大きくなるので、成長基板の水平方向に取り込まれず結晶核上でエネルギーを失い、新たな結晶核となる。これにより水平方向の成長速度よりも垂直方向の成長速度を増大できるのでナノロッドの成長が達成できる。

プルーム密度が独立に制御できる方法がoff-axis PLD法である。ターゲット表面におけるレーザー照射点を中心とした対向軸からの距離を軸ズレの位置(d_{off})と定義する。実験では d_{off} を変化させてナノロッドを成長させ、その寸法を制御した。 d_{off} に対するナノロッドの平均直径と長さをFig. 1に示す。直径が大きくなれば、ロッドの長さが短くなることが分かる。基板位置がプルーム中心から離れるにつれて、成長ナノロッドの直径は細くなっていく。10 mmの時のナノロッドの平均直径は250 nm、長さは約3.5 μm である。30 mmずらした時のロッドの平均直径は100 nm、長さ約5 μm である。特に

Fig. 1 Dependence of the average diameter (white square) and the average length (black square) of nanorods on the off-axis distance.

30 mmで最も細径のものは直径10–50 nm程度である。本手法で極めて細径のロッドが作製できた。ナノロッドのアスペクト比は6–100と広い範囲であった。

2.2 成長軸制御

これまでに作製したZnOナノロッドは全てSi基板に対してランダム方向成長した。結晶成長核の微結晶の方向を制御できれば、ナノロッド成長方向制御が出来る。シード層にエピタキシャル関係を維持するために、シード層をサファイア基板上へPLD法で作製し、その後のアニーリングでシード層を結晶化させる。PLDシード層上に成長したZnOナノロッドのSEM像をFig. 2に示す。ランダム成長しているロッドも観察できるが、基板に垂直に成長しているZnOナノロッドが支配的である。よってPLDシード層を用いるとZnOのエピタキシャル関係の方向にZnOナノロッドが成長できることが実証できた。PLDシード層上でも d_{off} によって垂直成長を維持して、寸法制御が実証できた。ナノロッドの光学的特性はCL(cathode luminescence)測定で評価した。波長370 nm付近のピークはZnOのバンドギャップ由来²⁸⁾で、505 nm付近のブロード・スペクトルは酸素欠陥由来である²⁹⁾。650 nm付近のブロード・スペクトルは酸素等が格子間に入り込むための点欠陥由来である³⁰⁾。ここで作製したZnOロッドは、細径になるほど酸素欠陥由来および点欠陥由来のスペクトルがみられず、高品質になる。

3. ZnOナノロッドテンプレートのプラズモン増強ラマン散乱

3.1 金コーティングZnOナノロッドテンプレート

SERSテンプレートとして、ZnOナノロッドに金コーティングし、表面プラズモン波を発生させ、増強ラマン散乱を計測した。ラマン試料としてRhodamine 6G(R6G)を修飾した。PLD法ではロッド寸法を制御できるので、2つの寸法のナノロッドを準備しラマン散乱測定することによって、プラズモン共鳴波長の依存性を明らかにした³¹⁾。

ナノロッド寸法は平均直径150 nm、長さは約4 μm で

Fig. 2 SEM image of ZnO nanorod arrays grown on PLD seed layer.

ある。このナノロッドにイオンスパッタで金コーティングした。膜厚は約10 nmであった。このナノシェル構造では、ZnOナノロッド直径とシェル(本研究では金)の厚さの構造にSERS効果が依存し、SERS特性の最適構造が存在する¹⁰⁾。金コーティングしたZnOナノロッドのSERS特性を評価するために、R6Gをこの試料に修飾した。比較のために、直接Si基板の上に5 μ MのR6Gを滴下した試料と、Si基板にイオンスパッタで作製した金薄膜試料にも同じ量のR6Gを修飾させた。R6G濃度を1 μ M滴下した試料についてもラマン散乱測定を行った。

ラマン散乱は励起波長532 nmのレーザー光源を用い(532 nmにおいて金の吸収係数は $5.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ³²⁾、光出力3 mW、スポット径3 μ m ($4.2 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$)の条件で測定を行った。直径150 nmのZnOナノロッドテンプレートに金を10 nm厚コーティングしたZnOナノロッドによるR6G濃度5 μ Mのラマン散乱測定結果をFig. 3に示す。Si基板および金薄膜からは、970 cm^{-1} 付近にわずかなストークススペクトルが見られるのみである。このスペクトルは基板のSiに由来するので³³⁾、R6Gのラマンスペクトルは全く観測されない。金コーティングしたZnOナノロッドではSiのスペクトルの他にR6G由来のストークススペクトルが観測されるので³⁴⁾、高いSERS特性が確認された。また、R6G濃度を1 μ M滴下した試料についても、5 μ Mの結果程強いラマン信号ではないものの、全てのピークが観察された。ZnOに銀コーティングしたナノシェル構造¹¹⁾によるR6GのSERSの報告によれば、観測可能なR6Gの濃度は μ Mオーダーであり、本研究はZnOに銀コーティングしたナノシェル構造と同レベルのSERS特性が得られたと言える。このSERS特性は、R6Gの共鳴ラマン散乱の増強³⁵⁾、ならびにZnOナノロッドのナノシェル構造のプラズモン増強近接場光由来の表面増強ラマン散乱による³⁶⁾。

3.2 SERSのロッド寸法依存性

表面プラズモンによる増強近接場光由来のSERS特性のロッド寸法依存性を評価する。各試料のナノロッド寸

Fig. 3 Raman spectra of gold-coated ZnO nanorod arrays with a diameter of 150 nm using a 5 μ M of R6G. The excitation wavelength is 532 nm.

法は細いロッドが平均直径150 nm、太いロッドは400 nmである。長さはいずれも約4 μ mである。2つのナノロッドとも金コーティングした。ラマン散乱測定結果をFig. 4に示す。ここでは濃度1 μ MのR6Gを用いた。直径400 nmのZnOナノロッドは、直径150 nmの試料よりも、さらに高いSERS特性を示した。これは金コーティングしたナノロッドのナノシェル構造によるプラズモン共鳴スペクトルで説明される。ここで重要なパラメータであるのがロッドのアスペクト比である。ナノロッドのアスペクト比は直径150 nmで27、直径400 nmで10である。銀ナノロッドにおいても、プラズモン共鳴がそのアスペクト比によって大きく変化する³⁷⁾。

本研究で用いたナノロッドは複雑な配置であるため、厳密な理論計算は困難を極めるが、1つの指標としてナノロッドを真空中に配置した1本の金円柱と仮定して、その散乱効率をレイリー散乱に基づいて計算した。円柱に対する散乱の式³⁸⁾を適用する。遠方場での散乱効率 Q_{sca} は次式で表される。

$$Q_{\text{sca}} = \frac{\pi^2}{4} \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right| q^3 \quad (1)$$

$$q = \frac{2\pi a n_m}{\lambda} \quad (2)$$

ここで、 $n = \frac{n_p}{n_m}$ であり、 n_p は金の複素屈折率、 n_m は媒質の屈折率である。 a は円柱(ロッド)の半径、 λ は入射波長である。構造が散乱に与える影響を考慮するため係数 $2aL$ (L :円柱の長さ)を(1)から得られた値にかけた。このようにして波長532 nmにおける散乱断面積を算出すると、直径150 nmで $0.09 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ 、400 nmで $4.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ となり、直径400 nmの方が50倍大きな値を取ることが分かった。3.4で取り扱うが、ZnOロッド(ZnOのみ)の散乱断面積を計算すると直径150 nmでは $6.24 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 、直径400 nmでは $3.15 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ (概ね51倍大きい)となる。

Fig. 5は、R6G濃度100, 10, 1 nMの400 nm直径に金コーティングしたZnOナノロッドのナノシェル構造テン

Fig. 4 Raman spectra of ZnO nanorod arrays with diameters of 150 nm and 400 nm. The concentration of R6G is 1 μ M.

Fig. 5 Comparison of SERS spectra of 400 nm diameter gold-coated ZnO nanorods for R6G of (a) 100 nM, (b) 10 nM, and (c) 1 nM.

プレートでのR6GのSERSスペクトルである。R6Gが100 nMの場合はラマン信号が明確に観測することができた。10 nMになると僅かな信号が、1 nMでは非常に僅かなR6G由来のラマン信号が 775 cm^{-1} や 1314 cm^{-1} の波数において検出することができた。よってこのテンプレートは1 nMレベルが検出限界であることが分かった。

3.3 FDTD法によるプラズモニック近接場光分布の解析

金コーティングしたZnOナノシェル構造のSERS特性を評価するために、有限差分時間領域(FDTD: Finite-Difference Time-Domain)法による近接場光強度分布の数値解析を行った。PLD法で作製したZnOナノロッド構造をモデル化するには複雑であるので、簡単なモデルでシミュレーションを行う。本モデルでは532 nmの平面波を金コーティングしたZnOナノシェル構造に照射する。直径が150 nmと400 nmのナノロッドに10 nmの金コーティングしたナノシェル構造を配置して光強度分布を解

Fig. 6 Enhanced optical intensity profile (cross-sectional view) of gold-coated ZnO nanorods with diameters of (a) 150 nm and (b) 400 nm on the Au surface for the system consisting of the gold-coated ZnO nanoshells and Au substrate. Nanoshell is touching the substrate. $x = 0$ indicates the touching point of nanoshell and substrate.

析した。532 nm光がナノロッドに入射すると、プラズモン近接場がロッド表面近傍に発生することが明らかになった。PLD法で作製したZnOナノロッドはランダム方向に成長しているためにナノシェル同士が接近する場所が多く形成される。ナノシェルと金基板表面が直接接触した場合の金基板表面における近接場強度分布をFig. 6に示す。解析結果から、400 nm直径の方が150 nm直径のロッドよりもSERS増強度が大きいことを説明できた。

3.4 高屈折率ZnOナノロッドテンプレート(Mie散乱過程)

金コーティングしたZnOナノロッドが非常に高いSERS増強度を持つことを示し、直径400 nm寸法のナノロッドが150 nmのロッドよりもSERS増強度が大きいことを示した。これは、400 nm構造のナノシェルのプラズモンポラリトン共鳴波長が532 nmに近いことがSERS増強度を高めた。SERSは励起光電界 E の4乗に比例することが分かっている^{39,40}。ZnOナノロッドの構造に金コーティングすることで表面プラズモンを利用したナノシェルのSERSテンプレートとして応用できた。

Fig. 7 FE-SEM images of ZnO nanorods with diameters of (a) 400 nm, (b) 150 nm, and (c) 100 nm grown on the Si substrate by the two-step, off-axis PLD.

ここではZnOナノロッドに金コーティングすることなく、ZnO結晶の特徴である光波長領域で高屈折率($n = 2.02$, $\lambda = 532$ nm)を利用したラマン散乱特性について論ずる。

Si基板上に寸法の異なるナノロッドを、off-axis PLD法で60 min、プルーム中心からのずれ d_{off} をそれぞれ、5 mm, 15 mm, 30 mmで粉末シード層上へZnOナノロッドを成長させた。3つのナノロッドのSEM画像をFig. 7に示す。ナノロッド寸法はそれぞれ平均直径400 nm, 150 nm, 100 nmであった。作製したナノロッドテンプレートでラマン散乱測定を行った。

3つの寸法のZnOナノロッドのラマン散乱測定結果をFig. 8に示す。Fig. 8には10 nmの膜厚で金コーティングしたZnOナノロッドのラマン散乱測定結果も示す。ナノロッドの直径は金コーティングしたナノロッドが(a) 400 nm, (b) 150 nm, (c) 100 nmである。金コーティングしないZnOナノロッドの直径は(d) 400 nm, (e) 150 nm, (f) 100 nmである。Fig. 8から、直径400 nmのZnOナノロッドは、金コーティングした直径100 nmの試料と同程度の増強度を示した。また直径150 nm, 100 nmのZnOナノロッドではラマン散乱信号を検出できないことが分かった。これはR6G濃度の1 μ Mが検出限界以下であることに起因する。

3.2に記載したレイリー散乱理論に基づく計算は、波長に比べて比較的大きな直径のロッドにおけるサイズ依存の電磁界共鳴現象を含んでいない。そのため、ロッド近傍のより正確な近接場光分布(Mie散乱近接場)の解析を行うため、FDTD法を用いた電磁界シミュレーションを行った。Fig. 9 (a)に、400 nmのナノロッドとZnO基板の間隔が5 nmの配置の近接場光の強度分布の解析結果を示す。Fig. 9 (b)に、光強度の増強度の最大値を示した。入射光強度の増強度は7.7倍であることが分かり、これは金コーティングした直径100 nmの試料が持つ光強度の増強度である8.0倍と同程度の値であり、Fig. 8の

Fig. 8 Raman spectra of as-grown, bare ZnO nanorods (diameters of (f) 100 nm, (e) 150 nm, and (d) 400 nm) and 10 nm thick Au-coated ZnO nanorods (diameters of (c) 100 nm, (b) 150 nm, and (a) 400 nm) with R6G of 1 μ M.

Fig. 9 (a) Calculated distribution of the optical intensity around ZnO with a diameter of 400 nm on the ZnO substrate. Gap distance is 5 nm. The black and white bar shows the magnitude of the enhanced field intensity. The incident field intensity is assumed to be 1.0. (b) Size dependence of the maximum value of the optical intensity enhancement. The white square shows the maximum values for gold-coated ZnO nanorods, while the black triangle shows the maximum values for the bare ZnO nanorods.

ラマン散乱測定結果と一致する。高屈折率ナノ構造体は、構造体寸法が光波長と同程度であると、入射光を高効率でMie共鳴散乱するので、その増強近接場光をラマン散乱増強に利用できる。

これはZnO自体が持つ可視光領域での高屈折率($n = 2.02$, $\lambda = 532$ nm)を活かした応用であり、高屈折率ZnOナノロッドの構造をスマートに利用したSERSテンプレートへの適用事例を示した。ZnOと同様に高屈折率を有するTiO₂($n = 2.66$)ナノ構造体の応用展開も期待される⁴¹⁾。

4. まとめ

ナノロッド成長法を利用してZnOナノロッドに金コーティングして表面プラズモンを誘起しSERSテンプレートとして利用できるかを評価した。金コーティングしたZnOナノロッドで濃度1 nMという非常に低濃度のR6Gを

検出できることが分かった。直径の異なる2つの金コーティングしたナノロッド基板のSERS測定においては、直径150 nmよりも400 nmの方がより高いSERS増強度を示すことが分かった。この理由は、直径400 nmのナノロッドの方が、励起波長532 nmの光に対してプラズモン共鳴に近い条件を満たしているためであった。ZnOナノロッド自体(金コーティングなし)を増強ラマン散乱近接場(SERSではない)用基板として用いても、高屈折率ZnO特性に由来する高強度Mie散乱近接場光発生が確認できた。この散乱近接場光により高いSERS増強度が実証できた。

ランダム成長ZnOナノロッドは、可視光のMie共鳴散乱を高効率で誘導するので、ランダムレーズング(Random Lasing)⁴²⁻⁴⁵⁾、アンダーソン局在(Anderson Localization)^{46,47)}などの基板としても利用できる。さらに、成長軸と配置を制御したZnOナノロッドは、フォトリソグラフィへの応用展開が期待できる。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究: 22656019)とグローバルCOE(慶應義塾大学(情報電気電子分野)アクセス空間支援基盤技術の高度国際連携)の助成によって実施されたので深謝致します。

参考文献

- 1) M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, et al.: *Nanotechnology* **20** (2009) 332001.
- 2) B. Nikoobakht, J. Wang, and M. A. El-sayed: *Chem. Phys. Lett.* **366** (2002) 17.
- 3) S. B. Chaney, S. Shanmukh, R. A. Dluhy, and Y. P. Zhao: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 31908.
- 4) Y. P. Zhao, S. B. Chaney, S. Shanmukh, and R. A. Dluhy: *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 3153.
- 5) Y. Yang, L. Xiong, J. Shi, and M. Nogami: *Nanotechnology* **17** (2006) 2670.
- 6) J. L. Yao, G. P. Pan, K. H. Xue, D. Y. Wu, B. Ren, D. M. Sun, J. Tang, X. Xu, and Z. Q. Tian: *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 221.
- 7) B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed: *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 3372.
- 8) F. Toderas, M. Baia, L. Baia, and S. Astilean: *Nanotechnology* **18** (2007). 255702.
- 9) J. W. Hu, J. F. Li, B. Ren, D. Y. Wu, S. G. Sun, and Z. Q. Tian: *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1105.
- 10) J. B. Jackson, S. L. Westcott, L. R. Hirsch, J. L. West, and N. J. Halas: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 257.
- 11) S. M. Prokes, O. J. Glembocki, R. W. Rendell, and M. G. Ancona: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 093105.
- 12) J. Hu, Q. Chen, Z. Xie, G. Han, R. Wang, B. Ren, Y. Zhang, Z. Yang, and Z. Tian: *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004) 183.
- 13) L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, and M. Tanemura: *Appl. Surf. Sci.* **238** (2004) 175.
- 14) D. Zschech, D. H. Kim, A. P. Milenin, R. Scholz, R. Hillebrand, C. J. Hawker, T. P. Russell, M. Steinhart, and U. Gosele: *Nano Lett.* **7** (2007) 1516.
- 15) Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, and D. P. Yu: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 144.
- 16) R. Yang and Z. L. Wang: *Solid State Commun.* **134** (2005) 741.
- 17) T. Okada, K. Kawashima, and Y. Nakata: *Thin Solid Films* **506** (2006) 274.
- 18) M. Kawakami, A. B. Hartanto, Y. Nakata, and T. Okada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L33.
- 19) S. H. Park, S. H. Kim, and S. W. Han: *Nanotechnology* **18** (2007) 055608.
- 20) A. B. Hartanto, X. Ning, Y. Nakata, and T. Okada: *Appl. Phys. A* **78** (2004) 299.
- 21) T. Okada, K. Kawashima, and M. Ueda: *Appl. Phys. A*, **81** (2005) 907.
- 22) Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, and T. H. Wang: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3654.
- 23) T. Okada, K. Kawashima, Y. Nakata, and X. Ning: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 688.
- 24) X. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang: *Nano Lett.* **4** (2004) 423.
- 25) J. Park, H. Choi, K. Siebein, and R. K. Singh: *J. Cryst. Growth* **258** (2003) 342.
- 26) S. Y. Li, C. Y. Lee, and T. Y. Tseng: *J. Cryst. Growth* **247** (2003) 357.
- 27) R. Nishimura, T. Sakano, T. Okato, T. Saiki, and M. Obara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 4799.
- 28) J. M. Lin, H. Y. Lin, C. L. Cheng, and Y. F. Chen: *Nanotechnology* **17** (2006) 4391.
- 29) Z. W. Liu, C. K. Ong, T. Yu, and Z. X. Shen: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 053110.
- 30) J. W. P. Hsu, D. R. Tallant, R. L. Simpson, N. A. Missert, and R. G. Copeland: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 252103.
- 31) T. Sakano, Y. Tanaka, R. Nishimura, N. N. Nedyalkov, P. A. Atanasov, T. Saiki and M. Obara: *J. Physics D* **41** (2008) 235304.
- 32) D. J. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. F. Yoon, J. Ahn, S. G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J. Q. Li: *Phys. Rev. B* **66** (2002) 165440.
- 33) A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertson: *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003) 905.
- 34) H. Watanabe, N. Hayazawa, Y. Inoue, and S. Kawata: *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 5012.
- 35) N. Chandrasekharan, P. V. Kamat, J. Hu, and G. Jones: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11103.
- 36) S. Link, M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed: *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 3073.
- 37) S. Eustis and M. A. El-Sayed: *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 044324.
- 38) B. S. Luk'yanchuk and V. Ternovsky: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 235432.
- 39) M. Inoue and K. Ohtaka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1983) 3853.
- 40) T. Itoh, K. Yoshida, V. Biju, Y. Kikkawa, M. Ishikawa, and Y. Ozaki: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 085405.
- 41) Y. Tanaka, G. Obara, A. Zenidaka, M. Terakawa, and M. Obara: *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 261103.
- 42) H. Cao, Y. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Z. H. Wang, and R. P. H. Chang: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 2278.
- 43) H-C Hsu, C-Y Wu, and W-F Hsieh: *J. Appl. Phys. Lett.* **97** (2005) 064315.
- 44) S. Takeda and M. Obara: *Appl. Phys. B* **98** (2009) 267.
- 45) S. Takeda and M. Obara: *Appl. Phys. B* **94** (2009) 443.
- 46) P. W. Anderson: *Philos. Mag* **B 52** (1985) 505.
- 47) S. John: *Physics Today* (May 1991) 32.