

N-32

## 導電性高分子—金規則ナノ構造複合体の作製と光学特性制御

## Fabrication of conducting polymers - gold regular nanostructures composite films and their optical properties

○山室隆博<sup>1</sup>, 須川晃資<sup>2</sup>\*Takahiro Yamamuro<sup>1</sup>, Kosuke Sugawa<sup>2</sup>

Abstract: Metal nanoparticles show strong absorption from visible to near-infrared region via the excitation of Surface Plasmon Resonance (SPR). The resonance frequency mainly depends on the shape, size, and refractive index of surrounding medium. In this study, we have tried to modulate the resonance frequencies by external electrochemical input for the development of novel nanophotoswitch.

## 1. 緒言

貴金属ナノ粒子およびナノ構造体は、入射光と共鳴することで、表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance:SPR)現象を誘起する。この際、構造体近傍のナノサイズの微小空間に著しく増強された光電場を発現させる。SPR 特性は構造体の形状、大きさ、周囲の屈折率などに依存して変化する。

本研究では、新たな光スイッチング素子の創出を目指し、SPR 特性を任意に制御可能な有機/貴金属ナノ構造複合膜の開発を目指した。そのための手法として、我々のグループにおいて鋭意検討を重ねてきた、構造周期性が高く、均一なプラズモンモードの発現が期待できる、金ハーフシェルアレイに着目し、有機材料として、導電性高分子に着目した。すなわち、金ハーフシェルアレイ/導電性高分子複合体において、導電性高分子のドーパ/脱ドーパ挙動による屈折率変化を利用し、構造体上で発現する SPR 特性の任意制御を試みた。

## 2. 実験

操作概略図を Fig. 1 に示す。金ハーフシェルアレイの構築は以下のようにして行った。まず Indium-tin-oxide (ITO) 電極基板を (2 cm × 5 cm) にカットした後、過酸化水素水とアンモニア水の混合溶液 (v/v = 1/1) 中で、100 °C で 1 時間加熱することにより親水化処理を施した。次に Stöber らの手法<sup>1)</sup>によりシリカ微粒子懸濁溶液を合成し、遠心分離操作 (9000 rpm, 25 分, 6 回) にて前駆物質等を取り除いた後、エタノール溶媒に再分散させた。これに先の ITO 電極基板を垂直に浸漬させ、溶媒の揮発を促すことでシリカ微粒子の 2 次元コロイド結晶を得た。

続いてこのコロイド結晶に真空蒸着機を用いて金薄

膜を蒸着させ金ハーフシェルアレイとした

(AuHS/ITO)。さらに、この電極基板を作用極とし、1 mM のピチオフェンを含む電解質溶液から、電解重合法 (電位掃引幅: 0~2000 mV, 掃引速度: 50 mV/s,) によって構造体上にポリチオフェン薄膜を形成させた (pTh/AuHS/ITO)。

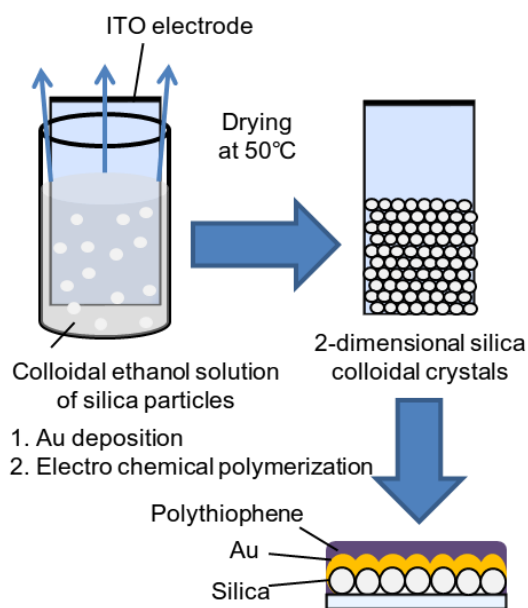
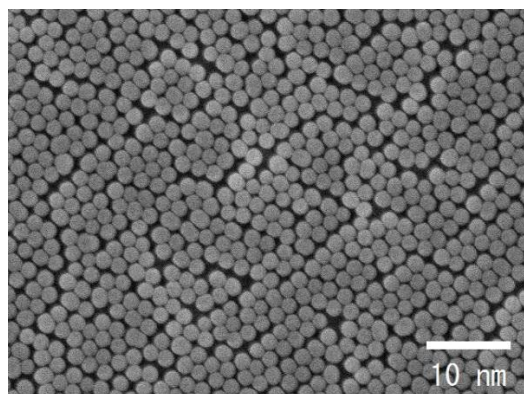


Fig. 1 Fabrication scheme of pTh/AuNS/ITO.

## 3. 結果

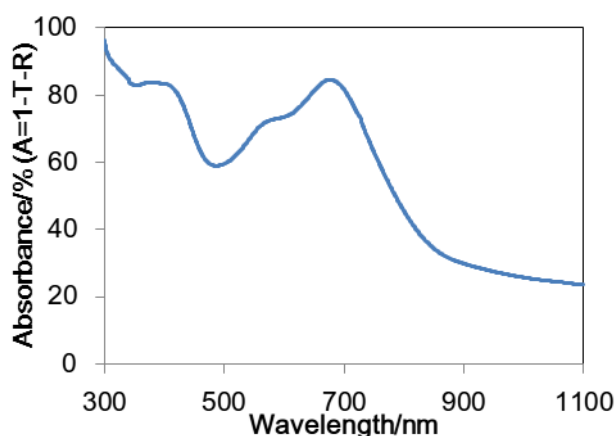
作製したシリカ微粒子 (粒径: 約 380 nm) から成る 2 次元コロイド結晶の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価した。得られた SEM 像を Fig.2 に示す。均一な粒径を有するシリカ微粒子が、単粒子膜として、ヘキサゴナル状に規則配列されていることが確認できた。

1 : 日大理工・学部・応化 2 : 日大理工・教員・応化



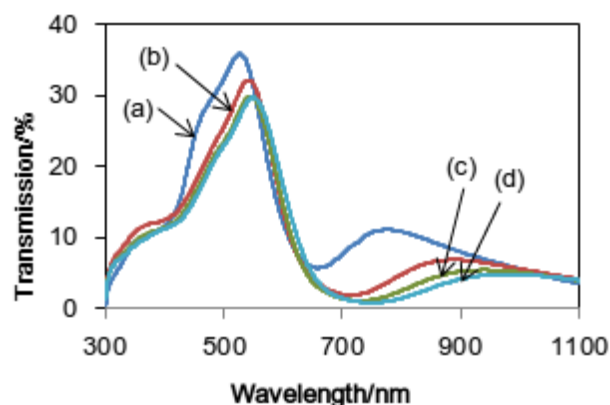
**Fig. 2** SEM image of two-dimensional silica colloidal crystals.

次にこの電極基板に、金を蒸着させ、ハーフシェルアレイとした後の吸収スペクトルを **Fig.3** に示す。560 nm に弱いシヨルダを有する顕著な吸収ピークが 680 nm 付近で得られた。AuHS/ITO 上で発現する SPR に由来する吸収バンドであると推察された。

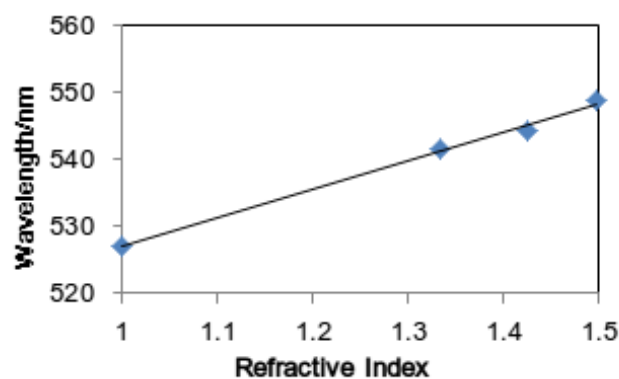


**Fig. 3** UV spectrum of AuHS/ITO

次に AuHS/ITO の SPR に由来する吸収バンドの屈折率応答を検討するため、AuHS/ITO を種々の溶媒に浸漬した際の光学特性変化を透過スペクトルによって評価した。結果を **Fig.4** 示す。溶媒の屈折率の増大とともに、吸収バンドの透過率は減少傾向であり、かつ長波長領域へのシフトが確認された。また、屈折率変化に伴う SPR の共鳴波長をプロットしたところ、ほぼ線形になることが確認された (**Fig. 5**)。上の結果から、AuHS/ITO 上で発現する SPR は、周囲の屈折率変化に敏感に応答することが確認された。



**Fig. 4** Transmission spectra for AuHS/ITO in (a)air, (b)water, (c)dichloromethane, and toluene



**Fig. 5** Resonance wavelength of SPR

発表では、AuHS/ITO と導電性高分子とのハイブリッド体の構築、およびこれの光電気化学的特性について、詳細を発表する予定である。

#### 4. 参考文献

- [1] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloids Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [2] Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132-2140