

## 銀ハーフシェルアレイ構造体の構築とその光特性

## Fabrication of silver half-shell arrays and their optical properties

○塚原 聖<sup>1</sup>, 須川 晃資<sup>2</sup>\*Satoshi Tsukahara<sup>1</sup>, Kosuke Sugawa<sup>2</sup>

Abstract: Surface plasmons are collective oscillations of free electrons populated at the surfaces of metal nanoparticles and structures, and lead to a generation of the local electric field at the metal/medium interface region by resonating with the incident light field. In this study, we have fabricated silver half-shell arrays for high-performance photoelectric conversion devices.

## 1. 背景

貴金属ナノ粒子（構造体）に光を照射すると、金属の自由電子の集団振動に起因し、表面プラズモン共鳴（Surface Plasmon Resonance:SPR）を発現し、構造体近傍で、著しく増強された光電場を局所的ながら発現させることが知られている（局在電場）。また、発現した局在電場の特性（強度）は、金属の材質・形状・凝集状態などに依存する<sup>[1]</sup>。

近年、この現象を、光機能性分子の分光シグナルの増強（蛍光増強、表面増強ラマン散乱）などに応用する研究が盛んに行われており、このような研究においては、局在電場の発現波長や強度を合目的的に制御可能な系が望まれている。

一方、我々のグループでは、貴金属ナノ構造体の強局在電場を新たな反応場とした、高性能光電変換系の構築に向けた研究を行ってきた。これまでに、金ナノ構造体上に修飾されたポルフィリン分子の光電流が顕著に増強されることを見出しているが、更なる革新的な光電流増強のためには、可視領域において著しい強局在電場を発現する構造体の構築を要する。以上の背景から、銀ハーフシェルアレイ構造体に着目した。ハーフシェルアレイ構造体とは、微粒子の 2 次元コロイド結晶を鋳型とするナノスフェアリソグラフィの 1 種であり、Fig.1 のように、コロイド結晶上に銀薄膜が修飾された形態を指し、①著しい強局在電場の発現、②微粒子の直径を制御することで、プラズモンバンドのチューニングが可能等の特徴的な光学特性の発現が期待できる。<sup>[2]</sup>

本研究では、銀ハーフシェルアレイ構造体の構築、およびその局在電場特性について発表する。

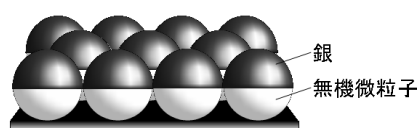
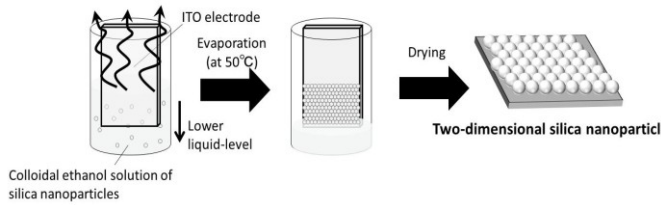


Fig. 1 Schematic image of silver half-shell arrays

## 2. 実験操作

まず、微粒子としてシリカ微粒子を利用し、2 次元コロイド結晶の作製を行った。Stöber らの手法を参考にして、シリカコロイド溶液を作製した。無水エタノール（20 mL）と 28 %アンモニア水溶液（4 mL）の混合溶液に、テトラエトキシシラン（1 mL）添加し、室温下で 1 時間攪拌することによって、シリカ微粒子の懸濁溶液を得た。走査型電子顕微鏡による測定から、粒径は 310 nm と見積もられた。また、同様の合成法にて、アンモニア水溶液の添加量を 10 mL とすることにより、粒径 420 nm 程度のシリカ微粒子を得た。

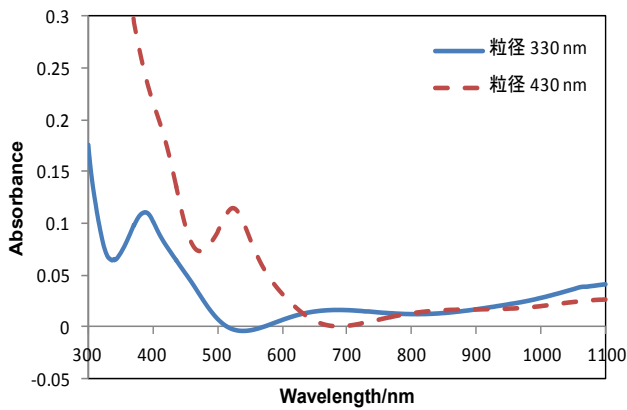
得られた懸濁溶液を、遠心分離操作（9000 rpm、25 min、6 回）によって前駆体を取り除き、これを用いて、Indium-tin-oxide(ITO)電極基板に 2 次元コロイド結晶として修飾した。<sup>[3],[4]</sup>具体的には、親水化処理を施した ITO 電極基板を、シリカコロイド溶液に、垂直に浸漬させ、溶媒を揮発させることで、これを達成した (Scheme 1)。



**Scheme 1** Fabrication scheme of two-dimensional silica colloidal crystals.

### 3. 結果と考察

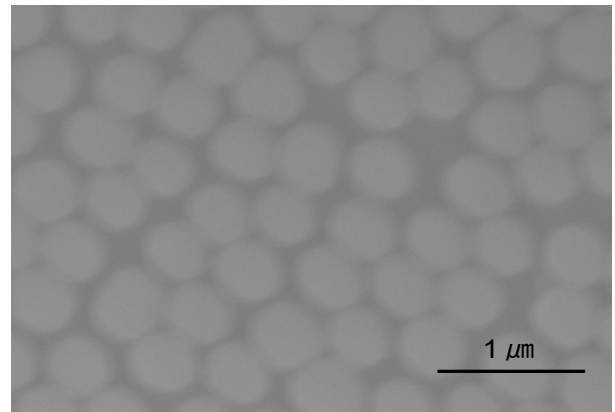
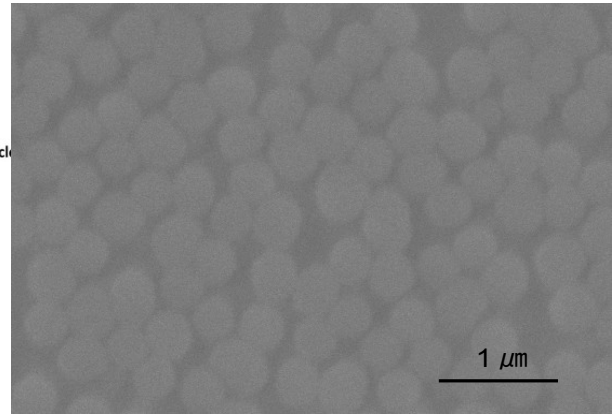
各粒径のシリカ微粒子から作製されたコロイド結晶の透過消失スペクトルを **Fig.2** に示す。



**Fig.2** Extinction spectra of silica colloidal crystals

330 nm の粒径から成るコロイド結晶では、390 nm 付近に、420 nm の粒径では 520 nm 付近に、それぞれ規則配列した構造体の特徴的なストップバンドの発現を確認した。

次に、各微粒子から成るコロイド結晶について走査型電子顕微鏡 (SEM) によって形態評価を行った (**Fig. 3**)。いずれの電極基板に関しても、2 次的にコロイド結晶が形成されていることが確認された。以上の結果から、光学的特性からも、形態観察からも、ハーフシェルアレイの鋳型として活用可能な周期構造体が形成されていることを確認した。発表では、銀ハーフシェルアレイ構造体を構築し、この構造体の局在電場特性について、詳細を述べる予定である。



**Fig.3** SEM images of silica colloidal crystals; (a)  $d = 330$  nm, (b)  $d = 430$  nm.

### 4. 参考文献

- [1] Vo-Dinh, T. et al. *Opt. Express*, **2009**, *17*, 9703.
- [2] Farcau, C. et al. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 193110.
- [3] Dimitrov, A. S. et al. *Langmuir*, **1996**, *12*, 1303.
- [4] Im, S. H. et al. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1797.