C-22

陽極酸化ポーラスアルミナを用いた金属ナノ粒子の作成と光学特性

Fabrication and optical property of metal nano dots using anodic porous alumina membrane

伊藤和正¹, 白井悠馬², 前田穂³, 渡辺忠孝³, 高野良紀³, 高瀬浩一³ ^{*}K. Ito¹, Y. Shirai², M. Maeda³, T. Watanabe³, Y. Takano³, K. Takase³

Abstract: We have fabricated Ag nano dots using an anodic porous alumina template, which are expected to have strong absorption based on surface plasmon. The optical properties have been investigated and photo-thermal conversion effects have been also evaluated by laser irradiation.

1. 研究背景

近年温暖化現象の進行などから二酸化炭素排出のない 自然エネルギーが注目され、様々な自然エネルギーを電 気エネルギーに変換する研究が精力的に行われている. その中でも太陽光エネルギーの利用はエネルギー変換効 率が実用化レベルにあるシリコン太陽電池の開発に後押 しされ、大いに進められている.太陽光の利用は光電変 換だけにとどまらず、太陽光給湯器のように光を熱に変 えて利用することも進められている.この光・熱変換に注 目すると、その方法は通常のバンド間遷移を利用して光 エネルギーを吸収させる方法と、金属表面などの自由電 子と光の相互作用により光を吸収させ熱エネルギーに変 換する方法がある. このときの光の吸収をプラズモン吸 収と呼ぶ.特に金属の大きさが光の波長より小さい場合, その金属内で分極が生じるとともに, 光の振動数に呼応 して激しい分極反転が起こり、これが熱へと変換される. 一般に光の波長より小さなサイズの金属はナノメートル レベルになるので、このような微小金属は金属ナノ粒子 と呼ばれ、その吸収波長は粒子に強く依存する. すなわ ち粒径を色々と変化させることで,幅広い波長の光を吸 収することができ、これは太陽光の有効利用につながる.

そこで本研究は、様々なサイズの金属ナノ粒子を作成 し、その吸収波長の変化を調べることを目的とする.な お、作成する金属としては、強い光吸収の報告がある銀 を選択した.

2. 実験

ナノ粒子の作成方法には様々なものがあるが、本研究 では規則配列した細孔を有する陽極酸化ポーラスアルミ ナ (APA)を用い、ナノ細孔中に電解メッキにより金属を 埋め込むことで金属ナノ粒子の作成を行った. APA の細 孔径は陽極酸化条件で容易に変えることができ、様々な サイズのナノ粒子を作成するには適したナノテンプレー トである.

ポーラスアルミナの作成には2 step 陽極酸化法を用い た. シュウ酸溶液 (0.4 M) を用いて1st step 陽極酸化を行 った (Figure 1 (a)). 1st step 陽極酸化で成長した APA をク ロム酸リン酸混合溶液へ浸けてエッチングを実行した (Figure 1 (b)). その後 1st step 陽極酸化と同じ条件で5分 間 2nd step 陽極酸化を行った (Figure 1 (c)). APA のナノホ ール底部には, Figure 1 (c) に示すようにバリア層が存在 し、これを除去しないと電解メッキを行うことができな い. このため電圧降下処理およびリン酸溶液によるエッ チング処理を行った (Figure 1 (d), (e)). バリア層が除去さ れた APA を用い, パルス電解メッキ法による銀の埋め込 みを行った (Figure 1 (f)). ここでメッキ液は市販の銀メ ッキ液である. 作成した試料の光吸収を評価するために 拡散反射測定を行い更に光・熱変換効果を確認するため に、石英セルに1ccの水と試料を入れ、これに対して442 nm のレーザーを照射することで水温の時間変化を調べ た.





(e) After Chemical etching Figure1. Fabrication process of Ag nano dots

3. 実験結果

APA の表面 SEM 像を Figure 2 に示す.約70 nm の直径 を持つAPAが得られた.メッキした試料の断面SEM像を Figure 3 に示す.約30 nm の大きさを持った銀ナノドット が、ポーラスアルミナ底部に埋まっていることが確認出 来る. Figure 4 に銀メッキ試料の拡散反射測定を行ったグ ラフを示す. このグラフから, 試料の反射率は約 360 nm 付近で最も低下していることがわかる.他の文献による と銀は約380 nm付近で強い光吸収が報告されており、こ の試料ではプラズモン吸収が生じていると思われる.400 nm より大きな波長で見られる周期的構造は、APA の膜に

(f) After Electroplating

よる干渉のものだと考えられ、実験の本質には関係ない. 442 nm レーザーによる光・熱変換測定の結果は,5分間の 照射時間で約1℃の温度上昇が確認出来た. 温度変化が 約1℃にとどまった理由は、銀ナノ粒子の埋め込まれた 量が少なすぎたからではないかと考えられる.



Figure 2. SEM image of APA (Top view)



Figure 3. SEM image of Ag nano dots



Figure 4. Diffusive reflectance measurement of Ag nano dots

4. 参考文献

- [1] 岡本隆之・梶川浩太郎: 「プラズモニクス-基礎と応
- 用-」2010年10月1日