光照射下における銀ナノ直方体の垂直成長およびプラズモン共鳴特性

Plasmonic Properties of Vertically Grown Silver Nanocuboids under Light Irradiation

東大生研　°齋藤 滉一郎，立間 徹

Institute of Industrial Science, University of Tokyo, °Koichiro Saito, Tetsu Tatsuma

E-mail: saito@iis.u-tokyo.ac.jp; URL: http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/

【諸言】　局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を示す金属ナノ粒子をデバイスや機能材料に利用する際、固体基板に担持しなければならないことが多い。高屈折率基板に担持すれば非対称光散乱[1]、半導体基板に担持すればプラズモン誘起電荷分離（PICS）[2,3]などが見られ、応用の幅も広がる。本研究では、Au ナノロッドを核とした Ag ナノ直方体のコロイド合成反応[4]を参考にし、酸化チタン基板上に担持したロッドからの Ag ナノ直方体の成長反応について検討した。その結果、可視光照射下ではナノ直方体の垂直方向への成長が見られることを見出し、そのプラズモン共鳴特性についても調べた。

【実験】　ITO 被覆ガラス上に膜厚 40 nm 程度の酸化チタンを製膜した後、アスペクト比 4 程度の金ナノロッドを担持し、アニール処理を行った。$AgNO_3$, Cetyltrimethylammonium Chloride (CTAC), ascorbic acid を含む溶液中に基板を浸漬させて、λ > 620 nm (～2 mW cm^{-2})の可視光を 4 h 照射した。作製した基板の後方散乱スペクトルは積分球を用いた分光光度計により測定した。

【結果】　光照射下で粒子を成長させると、基板表側、裏側ともに後方散乱ピークが強くなり、かつブルーシフトした（Figure 1a, b）。走査型電子顕微鏡（SEM）で粒子を観察すると、Au ナノロッドを核とした Ag ナノ直方体が形成され、なおかつそれが垂直方向に成長したと見られる直立粒子（高さ 60～70 nm 程度）が多数観測された（Figure 2）。非対称散乱挙動（基板表側と裏側で色の異なる光の散乱）は、よりサイズの大きいものついては既報の Ag ナノキューブによるもの[1]よりも明瞭であった。基板としてガラス板を用いた場合は直方体が析出しなかった。このことから、直方体の垂直成長には Au ナノロッドや Ag ナノ直方体の PICS [2]が寄与している可能性が示唆される。

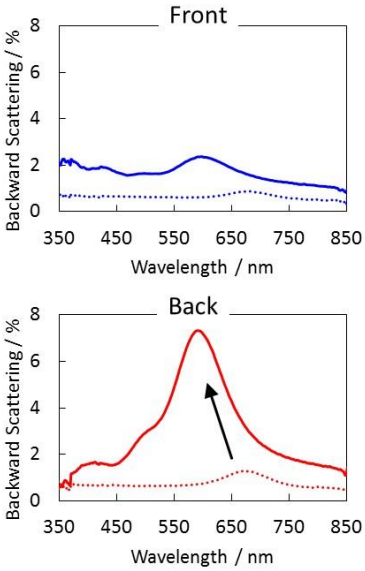

Figure 1. Scattering spectra of Ag cuboids: (a) front side (b) back side.

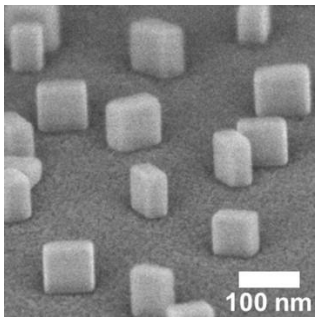

Figure 2. SEM image of vertically grown Ag cuboids on TiO_2.

[1] K. Saito and T. Tatsuma, Adv. Opt. Mater., **3**, 883 (2015).

[2] Y. Tian and T. Tatsuma, J. Am. Chem. Soc., **127**, 7632 (2005).

[3] T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, Chem. Sci., **8**, 3325 (2017).

[4] K. K. Liu *et al.* Chem. Mater., **27**, 5261 (2015).

© 2017年 応用物理学会