

単層銀ナノキューブアレイのナノ構造解析と表面増強ラマン散乱分光 Nanoscale Structural Analysis and Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy of the Silver Nanocube Monolayer Array

東北大通研¹, 静大工², 静大電研³ ○片野諭¹, 岩堀健¹, 山崎良太², 笹島匠¹,
水野文菜², 小野篤史^{2,3}, 上原洋一¹

RIEC, Tohoku Univ.¹, Dep. Eng. Shizuoka Univ.², RIE, Shizuoka Univ.³, ○Satoshi Katano¹, Takeru
Iwahori¹, Ryota Yamazaki², Takumi Sasajima¹, Ayana Mizuno², Astushi Ono^{2,3}, Yoichi Uehara¹

E-mail: skatano@riec.tohoku.ac.jp

金属ナノ粒子 (NP) に光や電子を入射すると局在表面プラズモン(LSP)が励起され、NP 近傍に増強電場が発生する。とりわけ立方体の形状を有する銀ナノキューブ (AgNC) は、球体 NP よりも高い波長共鳴性や電場増強度を有するため、新しいプラズモニック材料として注目されている。本研究では、AgNC を Au(111)基板上に集積した二次元ナノ集合体の構造を原子間力顕微鏡 (AFM)、走査トンネル顕微鏡 (STM)、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて計測し、さらに AgNC 上に吸着した高分子鎖 (PVP) の吸着状態をラマン分光法で調べた結果について報告する。

Ag イオンを化学還元すること一辺 80 nm 程度の AgNC を得た。Langmuir-Blodgett (LB)法により Au(111)/mica 基板上に AgNC を固定化し試料基板とした。STM の計測は、超高真空下(5×10^{-10} Torr)で行った。

作製した AgNC 試料基板の AFM 像を Fig. 1(a)に示す。LB 法により AgNC は face-to-face 配列し、高い平坦性を有する単層集合体を形成することがわかる。この試料基板を STM で構造解析した結果を Fig. 1(b)に示す。AgNC のファセット表面は 1 nm 程度の凹凸であることから、合成された AgNC は高い結晶性を有することが示唆される。この AgNC 上でラマン分光を行ったところ、AgNC を覆っている PVP の振動モードに帰属されるラマンピークが多数観察された。このような振動ピークは Au(111)上に直接吸着した PVP で観測されないことから AgNC は高い表面増強ラマン散乱(SERS)活性を有することがわかった。さらに光の波長を変えてラマン計測を行ったところ、PVP の C=O 伸縮振動に帰属される振動ピークの出現が励起波長に依存することがわかった。これは光で誘起される AgNC のプラズモンモードが励起波長によって異なるためであり、特にギャップモードを励起した際、キューブ間に存在する PVP が振動励起されることが明らかとなった。

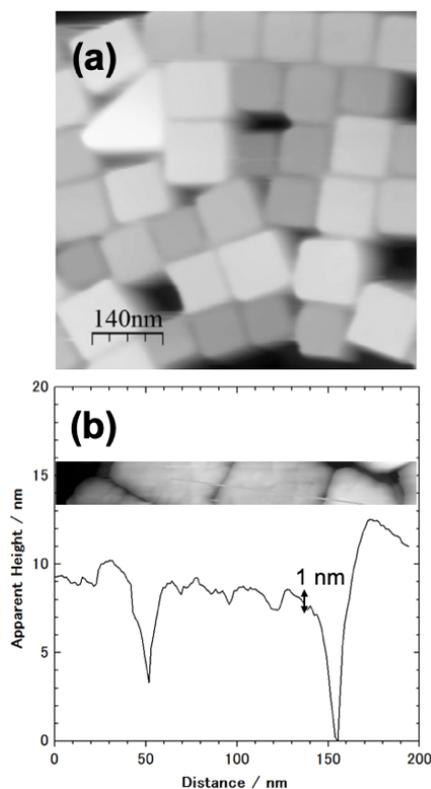


Fig. 1 (a) An AFM image of AgNC array on Au(111). (b) STM height analysis of AgNC array on Au(111). The inset STM image was obtained using the sample bias voltage of 0.5 V and the tunneling current of 0.2 nA.