

銀ナノワイヤー上における部位選択的な 金ナノ構造体ダイレクトレーザーライティング

¹ルーバン大, ²東レリサーチセンター ³北大電子研

○豊内秀一¹, 藤田康彦², 雲林院宏^{1,3}

Site-selective direct laser writing of gold nanostructure on silver nanowire

○Shuichi Toyouchi¹, Yasuhiko Fujita², Hiroshi Uji-i^{1,3}

¹Department of Chemistry, KU Leuven, Belgium

²Toray research center, Japan

³RIES, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 We demonstrated site-selective direct laser writing of gold nanostructure on chemically synthesized silver nanowires. 488 nm CW laser was irradiated on a silver nanowire to induce photo-reduction of Au³⁺ assisted with plasmon excitation. By SEM, and scattering spectrum measurements, it was confirmed that the Au deposition on silver nanowire is processed via nucleation. Furthermore, we demonstrated that the Au deposited silver nanowire would work as an efficient plasmonic heating source.

【序】 化学合成によって得られた銀ナノワイヤー (AgNW) は高い電子、熱伝導率を持つことや、可視光においてプラズモン活性で高効率なプラズモン導波路効果を示すなど、その特異な物理的及び光学的特性から多くの注目を集めている。本研究では銀ナノワイヤー上にレーザーを集光照射し金を部位選択的に析出させる事でより高効率な光-プラズモン変換のためのカップリングポイントを任意の場所に作製する手法の開発を行った。発表では光誘起金析出の詳細な議論と、その表面増強ラマン散乱プローブ及び局所的プラズモン加熱の熱源としての応用などについて紹介する。

【方法 (実験・理論)】 ポリオール法によって化学合成した AgNW を、化学エッチングした W 探針上に交流電圧を印加することで取り付け、導電性接着剤を用いて固定し AgNW-W 探針とした。pH を 10~11 に調整した HAuCl₄ 水溶液 (2.7 μM) 中に AgNW-W 探針を浸漬させ、可視光 CW レーザーを集光照射する事で Au³⁺ の光還元を誘起し、金を局所的に析出させた。pH を高く保ったのは、Au³⁺ と Ag 間でのガルバニックリプレイスメントを抑制する為である。AgNW にレーザーを照射して金が析出して行く様子を散乱スペクトルもしくは散乱像を取る事で観察した。金を析出させた Au-AgNW-W 探針は走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)、暗視野顕微分光法 (DF) などで評価を行った。

【結果・考察】 図 1a,b に金を局所的に析出させた Au-AgNW-W 探針と通常の AgNW-W 探針の SEM 像を示す。AgNW 先端に表面に凹凸を持つ金構造が形成されているのが分かる。AgNW にレーザーを集光照射すると、初めの数十秒間は散乱スペクトル、散乱像に大きな変化は見られず、その後急激に散乱が強くなる様子が観察された。更にレーザーを照射すると、ある時点から散乱強度の増加は鈍化しおよそ一定となる。この様な散乱強度増加の様子と SEM 像から、金の析出は核形成過程で進行していると

考えられる。更に、AgNW 中腹においてはレーザー偏光を AgNW に対して平行 (p 偏光) にすると、AgNW に対して垂直 (s 偏光) にした場合と比較して、金析出により長い時間を要する事が分かった。AgNW 中腹では、s 偏光によってより効率的に表面プラズモンが励起出来ることから、金イオンの光還元がプラズモン励起を伴って誘起されていると推測される。

図 1c には AgNW 中腹に析出させた微小金構造に 633 nm の CW レーザーを集光照射した際に得られた画像を示した。レーザーが照射されている微小金構造の散乱に加えて、レーザーが照射されていない AgNW 先端からも発光が確認出来た (図中矢印)。これは伝播型表面プラズモンが励起された結果、先端からの発光が観測されたと考えられる。比較の為、微小金構造が無い部位にレーザー照射した画像を図 1d に示した。図 1c で確認された発光は見られない。反対に、先端にレーザーを集光照射すると、微小金構造からの発光が確認された。このことから、微小金構造が効率的なイン-アウトカップリングポイントとしても働いている事が分かる。DF の結果からは、微小金構造の散乱は通常の AgNW と比較し、10~100 倍程度増強される事も確認された。これらの結果から作製された Au-AgNW-W 探針は表面増強ラマン散乱 (SERS)、探針増強ラマン散乱 (TERS) への応用が期待出来る。

最後に、作製した Au-AgNW-W 探針のプラズモニック熱源としての応用に向けたデモンストレーションを行った。金微粒子の発光量子収率は非常に低い為[1]、吸収された光エネルギーは効率的に熱に変換され、微小な熱源として働く事が知られている[2]。図 1e に AgNW 先端に金を析出させた Au-AgNW-W 探針に水中に浸漬させ、レーザー (488 nm、 $19 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) を集光照射する事で水の沸騰を誘起した例を示す。気泡が探針先端で発生している事が分かる。金を析出させる前の AgNW-W ではこの様な気泡発生は観測されず、微小金構造がプラズモニック熱源として周辺の水を少なくとも 100°C まで熱していると言える。今後は基盤の表面加工[3]や熱によって誘起される相転移[4,5]の制御に Au-AgNW-W 探針の応用を試みる。

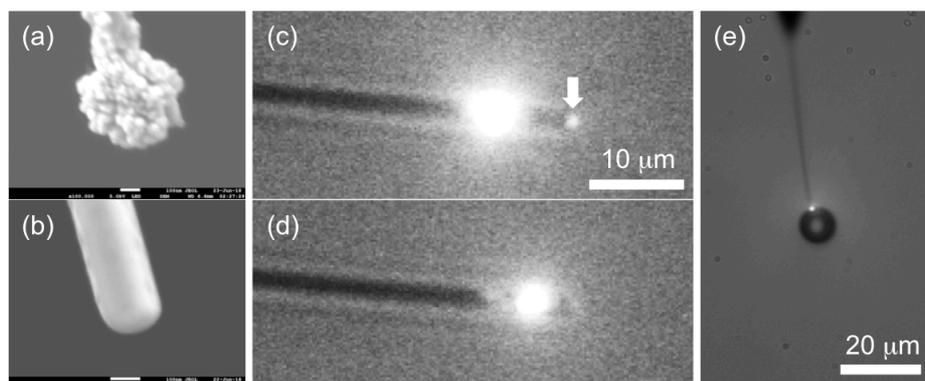


Fig. 1. (a,b) SEM images of Au deposited and normal AgNW, respectively. (c,d) Transmission images of Au deposited AgNW on body part with 633 nm CW laser irradiation at the Au deposited position and normal position, respectively. (e) Bubble formation at Au deposited AgNW apex upon 488 nm CW laser irradiation.

【参考文献】

- [1] A. Gaiduk, P. V. Ruijgrok, M. Yorulmaz, and M. Oritt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 149 (2009).
- [2] 橋本 修一, 化学工業, 4月号, 1 (2017).
- [3] Y. Osaka, S. Sugano and S. Hashimoto, *Nanoscale*, **8**, 18187 (2016).
- [4] I. Aibara, J. Chikazawa, T. Uwada and S. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 22496 (2017).
- [5] J. A. Steele, H. Yuan, C. Y. X. Tan, M. Keshavarz, C. Steuwe, M. B. J. Roeffaers and J. Hofkens, *ACS Nano*, **11**, 8072 (2017).