

Newsletter

プラズモニク化学研究会

2014年度 No.5

CONTENTS

【研究紹介】

酸化インジウムスズナノ粒子のプラズモン特性

坂本雅典、佐藤良太、寺西利治（京都大学化学研究所）

酸化インジウムスズナノ粒子のプラズモン特性

坂本 雅典、佐藤 良太、寺西 利治（京都大学化学研究所）

酸化物導電性材料は近赤外領域に局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を有する新しいプラズモニック材料として注目を集めている。近年、我々は酸化インジウムスズ（ITO）ナノ粒子を合成し、Sn ドープ量の調節により LSPR 波長を 1600~2200 nm の範囲で制御できることを発見した。また、ITO ナノ粒子の電場増強係数をナノ粒子上の色素の 2 光子吸収効率の変化から見積もることに成功したので報告する。

ITO ナノ粒子は、In および Sn 前駆体を *n*-オクタン酸、エチルヘキサン酸の存在下においてオレイルアミン中で熱分解することにより合成した。TEM 観察から粒径 11 nm 程度の単分散な ITO ナノ粒子が形成されていることが明らかになった（図 1）。また、ナノ粒子中の Sn のドープ量は、Sn 前駆体の仕込み比によって 0 から 30% まで制御することができた。Sn のドープ量の異なる ITO ナノ粒子の吸収スペクトルを図 2 に示す。Sn のドープ量が 0 から 10% に上昇するに従い、ITO のプラズモン波長は短波長側にシフトしたが、それ以上のドープは逆に長波長シフトを引き起こした。これはドープ量が 0 から 10% までは Sn のドープにより ITO 内の自由電子の濃度が上昇するが、それ以上のドープは過剰に存在する Sn が自由電子のトラップサイトとして働き、粒子中の自由電子の濃度を下げることが原因であると考えられる。これらの結果から、Sn ドープ量の調節により ITO ナノ粒子の LSPR 波長を制御することができると明らかになった。

次に ITO ナノ粒子の電場増強度を定量的に評価するため、ITO ナノ粒子薄膜上にコートしたレーザー色素（IR26）の 2 光子吸収効率をフェムト秒過渡吸収分光により測定した。粒径約 11 nm の ITO ナノ粒子薄膜上に IR26 をドロップキャストによりコートした。同様にガラス基板上に IR26 をコートしたものを参照試料として用いた。各薄膜資料におけるレーザー色素の 2 光子吸収に由来するブリーチ強度の励起光強度依存性を測定すると、ITO ナノ粒子膜の有無に関わらず励起光強度の 2 次に比例する関係が得られ、2 光子吸収が起こっていることがわかった（図 3）。ITO ナノ粒子膜存在時の吸収ブリーチ強度は参照試料と比較して 30 倍となり、ITO ナノ粒子膜による電場増強を享受している色素層が 5 nm 程度であると仮定すると、実際の電場増強度は約 5 と見積もることができる。この値は Drude モデルに基づいた FDTD 計算により算出された値（約 10）とおおよそ一致した。開発された ITO ナノ粒子は、ドープによる波長制御、近赤外光による電場増強などの性質からセンサーや太陽電池などへの応用が期待される。

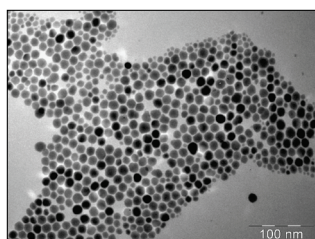


図 1 合成した ITO ナノ粒子の TEM 像

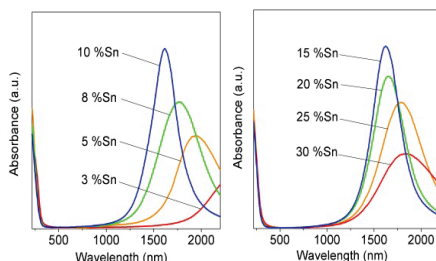


図 2 Sn ドープ量の異なる ITO ナノ粒子の吸収スペクトル

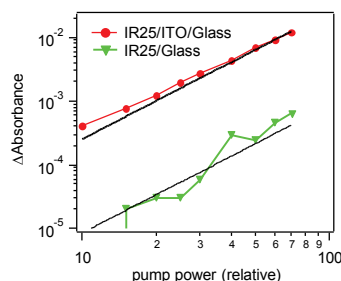


図 3 IR26/ガラスおよび IR26/ITO ナノ粒子薄膜/ガラスの過渡吸収ブリーチ励起光強度依存性（励起光 2200 nm, 検出光 1175 nm）

参考文献

- 1) M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17736.
- 2) A. Furube, T. Yoshinaga, M. Kanehara, T. Teranishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2640.