

## 金属および半導体ナノ粒子の光造形とその応用

(東大生研) ○立間 徹

Photonic Shaping and Applications of Metal and Semiconductor Nanoparticles (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Tetsu Tatsuma

Various nanomaterials and nanodevices exhibit functionalities when they interact with light. Such materials and devices are fabricated by top-down methods such as electron beam lithography or bottom-up methods such as chemical synthesis using templates, both of which have some advantages and drawbacks. We have been developing new methods to fabricate such nanomaterials by taking advantage of photoelectrochemical reactions based on optical near field generated by localized surface plasmon resonance (LSPR). Since the methods are based on interaction between light and matter, it is expected to allow metamaterials and metasurfaces for light manipulation to be fabricated at low cost over large areas.

The reactions involved in the nanofabrication processes are based on plasmon-induced charge separation (PICS, Figure 1a),<sup>1)</sup> in which charges are separated due to LSPR. By appropriately controlling the shape of plasmonic metal nanoparticles, their surrounding environment, and the wavelength and polarization characteristics of irradiated light, resonance occurs at specific sites on the particles, generating optical near field. This allows PICS to cause dissolution<sup>2,3)</sup> and deposition<sup>4)</sup> reactions at those sites, and enables photonic nanofabrication beyond the diffraction limit. In addition to control of the particle shape (Figure 1b),<sup>2-4)</sup> the position of a co-catalyst on a plasmonic photocatalyst can be tuned for controlling the photocatalytic activity.<sup>5)</sup> In addition, chiral nanostructures are fabricated by deposition and dissolution of dielectrics<sup>6,7)</sup> and metals<sup>8)</sup> under circularly polarized light as the chiral source (Figure 1c).

Nanofabrication by near-field photocatalysis on the basis of Mie resonance of semiconductor nanoparticles is also possible (Figure 1d)<sup>9)</sup> as well as that on the basis of LSPR of metal nanoparticles. If those techniques are applied to magnetic nanomaterials, magneto-chiral metamaterials can be fabricated, which break reciprocity of light and achieve asymmetric transmission of visible light.

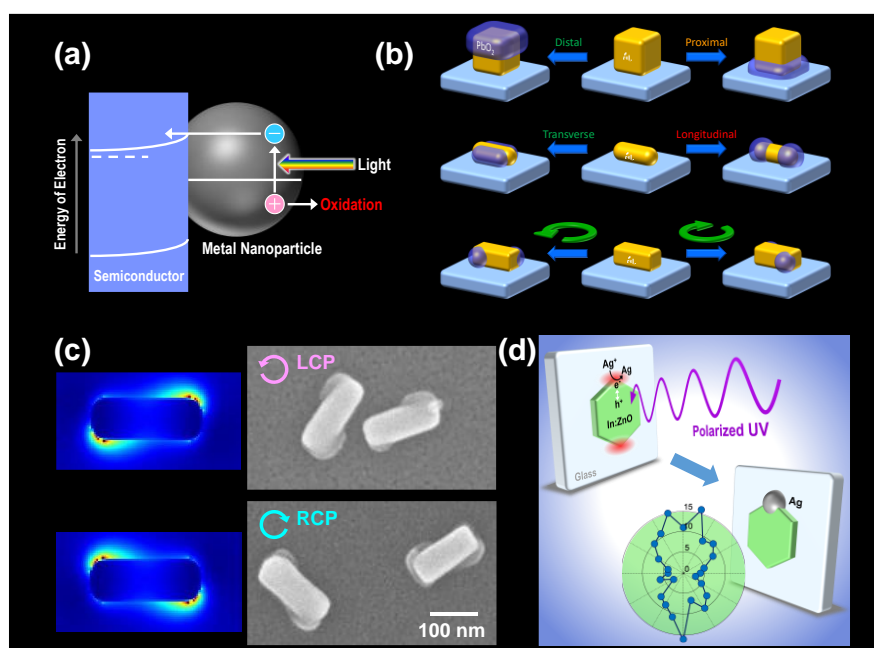
**Keywords:** *Plasmon Resonance; Optical Near Field; Chiral Nanomaterial; Photoelectrochemistry; Metamaterial*

様々なナノ材料やナノデバイスが、光と相互作用して機能を示す。そのような材料・デバイスは、電子線リソグラフィなどのトップダウン的な手法や、テンプレートを用いた化学合成などのボトムアップ的な手法によって作られるが、いずれも一長一短がある。我々は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) などによって生じる近接場光 (Optical Near Field) を用いた光電気化学反応により、そうしたナノ材料を作製する新たな手法を開発している。この手法は、光と物質との相互作用に基づいているため、光に作用して光を制御するメタマテリアルやメタサーフェスなどを、従来のトップダウン法よりも安価に大面積で作製できると期待される。

反応のベースとなるのは、LSPR によって電荷分離を起こすプラズモン誘起電荷分

離 (PICS) 現象である (Figure 1a)<sup>1)</sup>。LSPR を示す金属ナノ粒子の形状や周囲の環境、照射する光の波長や偏光特性などを適切に制御すると、粒子の特定の部位で共鳴が起こり、近接場光が生じるため、その部位で溶解反応<sup>2,3)</sup>や析出反応<sup>4)</sup>を起こすことができ、回折限界を超えた光ナノ加工が可能となる。粒子の形状制御 (Figure 1b)<sup>2,4)</sup>のほか、プラズモン光触媒<sup>1)</sup>の助触媒位置を調整し、その活性を制御することができる<sup>5)</sup>。また、円偏光をキラル源として用いることで、誘電体<sup>6,7)</sup>や金属<sup>8)</sup>の析出や溶解により、キラルナノ構造を作製できる (Figure 1c)。

金属ナノ粒子の LSPR だけでなく、半導体ナノ粒子の Mie 共鳴を用いた近接場光触媒反応によるナノ加工も可能である (Figure 1d)<sup>9)</sup>。磁性体ナノ材料にこれらの手法を適用すれば、磁気キラルメタマテリアルも作製でき、光の相反原理を破り、可視光の非対称透過も実現できる。



**Figure 1.** Photonic shaping of metal and semiconductor nanostructures. (a) PICS. (b) Plasmonic shaping based on PICS. (c) Chiral shaping. (d) Shaping based on Mie resonance.

- 1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632.
- 2) I. Tanabe and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5418.
- 3) K. Saito, I. Tanabe, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4363.
- 4) H. Nishi, M. Sakamoto, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11741.
- 5) K. Kim, H. Nishi, and T. Tatsuma, *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 111101.
- 6) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 3209.
- 7) K. Morisawa, T. Ishida, and T. Tatsuma, *ACS Nano* **2020**, *14*, 3603.
- 8) T. Ishida, A. Isawa, S. Kuroki, Y. Kameoka, and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **2023**, *123*, 061111.
- 9) Y. Oba, S. H. Lee, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128*, 827.