

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Dewetting法により作製されたプラズモニック合金ナノ粒子の界面構造と光学特性の透過型電子顕微鏡による研究
Title(English)	Transmission Electron Microscopy Study of Interface Structures and Optical Properties of Plasmonic Alloy Nanoparticles Fabricated via Dewetting
著者(和文)	安原聡
Author(English)	Akira Yasuhara
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12411号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:三宮 工,木村 好里,北本 仁孝,寺田 芳弘,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12411号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和 4 年度 博士学位論文

Dewetting 法により作製されたプラズモニック合金ナノ粒子の  
界面構造と光学特性の透過型電子顕微鏡による研究

Transmission Electron Microscopy Study of Interface Structures and Optical Properties  
of Plasmonic Alloy Nanoparticles Fabricated via Dewetting

東京工業大学 物質理工学院

材料系 材料コース

安原 聡

指導教官 三宮 工

## 目次

第1章 序論.....	4
1.1 背景.....	4
1.2 研究目的.....	7
1.3 本論文の構成.....	7
1.4 参考文献.....	10
第2章 実験方法.....	14
2.1 Dewetting 法による試料作製.....	14
2.2 光学特性評価.....	15
2.2.1 吸収散乱スペクトル測定 / Extinction spectra measurement.....	15
2.2.2 計算機による吸収散乱断面積シミュレーション / Mie and Gans calculation of extinction spectra.....	17
2.3 構造解析.....	20
2.3.1 透過型電子顕微鏡.....	20
2.3.2 透過型電子顕微鏡による明視野像と制限視野電子回折図形.....	21
2.3.3 走査透過電子顕微鏡法 / Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM).....	22
2.3.4 エネルギー分散型 X 線分光法 / Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).....	23
2.3.5 電子線トモグラフィ / Electron Tomography (ET).....	25
2.3.6 電子エネルギー損失分光法 / Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) .....	26
2.3.7 EELS を用いた表面プラズモン共鳴の可視化.....	27
2.3.8 DeScan 機能 / 電子線振り返り機能.....	27
2.4 参考文献.....	29
第3章 Ag ナノ粒子を用いた解析手法の確立.....	31
3.1 背景と目的.....	31
3.2 実験と結果.....	31
3.2.1 Dewetting 法による Ag ナノ粒子の作製.....	31
3.2.2 Ag ナノ粒子の光学特性 / 吸収散乱スペクトル測定.....	32
3.2.3 冷陰極型電子銃/CFEG を用いた EELS 解析.....	32
3.2.4 TEM-EELS による局在型表面プラズモン共鳴の解析.....	33
3.2.5 DeScan 機能を用いた広域 Ag ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の可視化.....	35
3.3 結論.....	40
3.4 参考文献.....	42

第4章 Ag-Cu ナノ粒子の構造と光学特性の解析.....	43
4.1 背景と目的 .....	43
4.2 実験と結果 .....	43
4.2.1 Dewetting 法による Ag-Cu ナノ粒子の作製.....	43
4.2.2 Ag-Cu ナノ粒子の光学特性 / 吸収散乱スペクトル測定.....	44
4.2.3 STEM-HAADF, EDS マッピングによる Ag-Cu ナノ粒子の構造解析.....	45
4.2.4 STEM, EDS-Tomography による粒子の三次元構造解析 .....	46
4.2.5 表面自由エネルギーの計算.....	47
4.2.6 TEM-EELS による Ag-Cu 二元系ナノ粒子の局在型表面プラズモン共鳴の解析.....	49
4.3 結論.....	52
4.4 参考文献.....	54
第5章 その場観察による Ag-Cu ナノ粒子の形成過程.....	55
5.1 背景と目的 .....	55
5.2 実験と結果 .....	55
5.2.1 <i>In-situ</i> 加熱実験を行うための Ag-Cu 膜の作製.....	55
5.2.2 <i>In-situ</i> 加熱実験における温度コントロール.....	55
5.2.3 加熱に伴うバルク光学特性 / 吸収散乱スペクトル測定.....	57
5.2.4 Ag-Cu ナノ粒子の室温および 400 °C での結晶構造解析.....	58
5.2.5 Ag-Cu ナノ粒子の EELS を用いた構造解析.....	60
5.2.6 STEM-HAADF を用いた Ag-Cu ナノ粒子の <i>In-situ</i> 加熱観察.....	62
5.2.7 STEM-EELS を用いたナノレベルでの局在型表面プラズモン共鳴の可視化.....	65
5.3 結論.....	67
5.4 参考文献.....	68
第6章 Au-Ag-Cu ナノ粒子の構造と表面プラズモン共鳴の解析.....	70
6.1 背景と目的 .....	70
6.2 実験と結果 .....	71
6.2.1 Dewetting 法による Au-Ag-Cu ナノ粒子の作製.....	71
6.2.2 バルク光学特性 / 吸収散乱スペクトル測定.....	72
6.3 Au-Ag-Cu ナノ粒子の構造解析.....	74
6.3.1 TEM-BF 観察.....	74
6.3.2 EDS 分析によるナノ粒子の元素分布の解析.....	75
6.3.3 電子回折によるナノ粒子の結晶構造解析.....	80
6.3.4 Sample A-D の Au-Ag-Cu ナノ粒子の構造.....	81
6.3.5 EELS を用いた局在型表面プラズモン共鳴の可視化.....	82

6.4 結論.....	84
6.5 参考文献.....	86
第7章 Au-Ag-Cu ナノ粒子の原子分解能構造解析.....	88
7.1 背景と目的.....	88
7.2 実験と結果.....	88
7.2.1 Dewetting 法による Au-Ag-Cu ナノ粒子の作製と光学特性.....	88
7.2.2 TEM を用いた三元系 Au-Ag-Cu ナノ粒子の構造解析.....	90
7.2.3 Sample I 固溶体ナノ粒子の構造解析.....	90
7.2.4 Sample II 相分離ナノ粒子の構造解析.....	95
7.3 結論.....	102
7.4 参考文献.....	103
第8章 結論.....	105
8.1 本研究の成果.....	105
8.2 まとめと展望.....	107
8.3 参考文献.....	109
研究業績.....	111
謝辞.....	112

# 第1章

## 1.1 背景

金属ナノ粒子は、バルク金属とは異なる特異な性質を示すため触媒分野、化粧品や、磁気記録媒体など様々な分野で積極的に実用化され、応用されている。金属ナノ粒子が呈する特異な性質の一つが、光学特性である。古くは、ステンドグラスやカットガラスの発色源であるガラス中に含まれる金属ナノ粒子はその代表であり、我々はその性質を積極的に利用し、歴史的関わりは長い。

金属ナノ粒子の光学特性は、金属表面の自由電子が外部から入射される光電場により振動され、集団的に振動することに起因し、表面プラズモン共鳴と呼ばれる光学共鳴によりもたらされる。プラズマとは、電子、イオンが自由に動ける状態を示し、金属中の自由電子も同様の状態とみなすことができる。プラズマ中の集団的な荷電粒子の振動をプラズモンと呼称する。

通常金属中の自由電子による振動は粗密波であり、縦波である。一方で、外部からの光による電磁波は、波の進行方向と振動方向が直交する横波であるため、金属中の自由電子とは本来結合しない。ただし、金属表面部分では自由電子の振る舞いが異なり、横波の成分が存在するため、電磁波とプラズモンが結合した表面プラズモンを生じることが可能となる。表面プラズモンには、Figure 1-1 に示す金属/誘電体界面を伝搬する伝搬型表面プラズモン(a)とナノ構造体表面に局在する局在型表面プラズモン(b)が存在する。本研究で注目するナノ粒子で主として議論対象とされるのは、Fig. 1-1b に示す局在型表面プラズモン共鳴である。そのため本論文でのプラズモン共鳴の記述は、特別な場合を除き局在型表面プラズモン共鳴を示す。

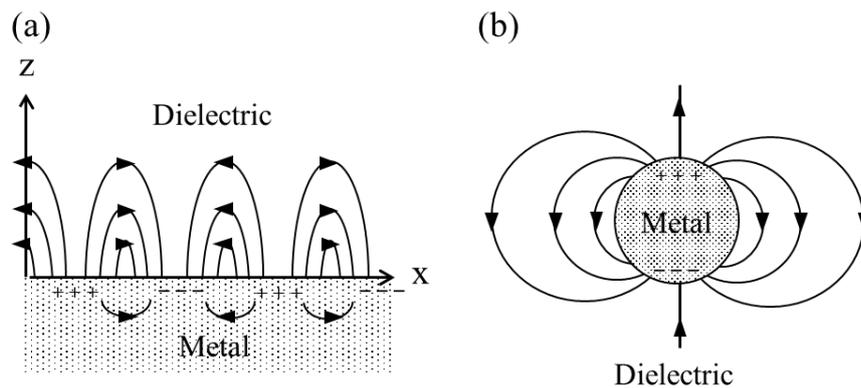


Figure 1-1. (a)伝搬型表面プラズモンと(b)局在型表面プラズモンの模式図

ナノ粒子に代表されるナノ構造に起因する局在型表面プラズモン共鳴は、入射する光の入射角度にはあまり依存せず、その共鳴波長はナノ構造体の誘電率、形状、サイズに強く影響される。また、ナノ粒構造体が接する周囲の環境や近接するナノ構造体からの距離などに

依存し波長が変化することが報告されている。この局在型表面プラズモンの特徴の一つが、ナノ構造体の界面からナノスケールの構造程度の表面部分にのみ局在した光電場を作製することであり、さらに入射光電場強度と比較し、著しく増強した強度の光電場を発生することができることである<sup>1</sup>。

この表面プラズモンを積極的に用いる応用例として、伝搬型表面プラズモン共鳴を利用したクレッチマン配置のプリズムカップリング法に代表されるよるバイオセンサー<sup>2</sup>や、表面プラズモンによる局所的に増強した光を用いた表面増強ラマン共鳴法(Surface-Enhanced Raman Scattering ; SERS)、表面増強赤外吸収法(Surface-Enhanced Infrared Absorption ; SEIRA)などに代表される分光分析法<sup>3-7</sup>がある。また、光をナノ粒子近傍に局在させることで高い光子密度を作製し、高効率の光電変換や人工光合成、光化学反応場を形成する試みも行われている<sup>8-11</sup>。さらに、高い光密度を光圧として利用する光ピンセットへの応用も検討されている<sup>12,13</sup>。また触媒分野で注目を集めるホットエレクトロン(hot electron)と呼ばれる励起電子をこの表面プラズモンの近接場を応用し、創生することが試みられている<sup>14,15</sup>。

表面プラズモン共鳴を積極的にそして有効に利用するため、プラズモニック材料として求められる性質は、プラズマ源となる自由電子が材料中に豊富に存在すること、そして電子が自由に動ける事、つまり電気抵抗が低い事である。そのため、表面プラズモン共鳴には材料の結晶方位など結晶場には依存せず、結晶粒界など自由電子の移動を阻害する構造は障害因子となる。本研究では、この性質を満たすため典型的なプラズモニック材料である Au, Ag, Cu を選択し研究対象としている。表面プラズモン共鳴の共鳴波長は、材料の電気抵抗、誘電率に強く依存するため、これらの金属材料を合金化し、組成を選択することで、誘電率を任意にコントロールすることが可能となり、さらには光学特性の調整が可能である。

Au, Ag, Cu などからなるバルク材料は古くから研究、調査対象とされている。Au-Cu 系合金では、種々の金属間化合物が生成することが知られており、熱処理温度、合金組成を選択することで種々の規則相が生成することが可能となる<sup>16</sup>。Au-Ag 系合金は全率固溶体を形成し<sup>17</sup>、Ag-Cu 系では相分離を生じることが知られている<sup>18</sup>。一方で、これら Au, Ag, Cu を用いた合金ナノ粒子に関する研究は多くない。また、三元系においては複数の金属間化合物相が生成することで、粒子内における相界面が複雑になる。そのためより意識的な合金設計と熱力学的なコントロールが必要となることが予測される。一方で、相分離さらには、粒子内の境界構造を意図的、積極的に利用することで単相の系では不可能な複合的な性能を有するナノ粒子を作製できる可能性が存在する。例えば、二種の金属を合わせて用いる事で触媒特性の向上<sup>19,20</sup>や光学特性の精密な制御<sup>21</sup>などが報告され、異なる元素間での charge transfer や hot electron の効率的な利用が可能となる<sup>22, 23</sup>。また、近年、格子ひずみ効果や緩慢拡散効果で注目されるハイエントロピー合金のナノ粒子作製も報告されており<sup>24-26</sup>、ナノ粒子の構造を精密に解析することは重要な知見となる。

ナノ粒子の作製には、ボトムアップ型手法、トップダウン型手法が用いられている。トッ

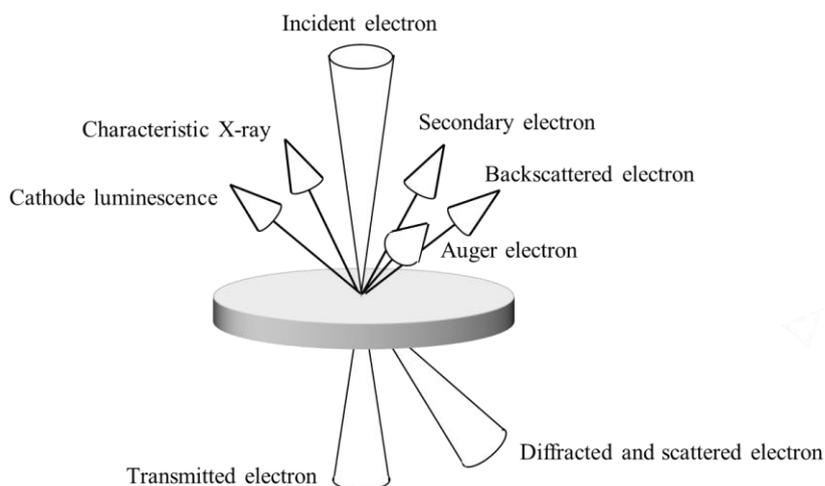
ブダウン型はももとの素材を微細に加工して行く方法であり、電子線リソグラフィー<sup>27-29</sup>や化学エッチング<sup>30, 31</sup>、粉碎的な手法<sup>32, 33</sup>が存在する。例えばリソグラフィーの特徴は、周期的な構造や微細な特異な構造を精度よく繰り返し作ることが可能である一方で、大規模化や大量生産のためには専用の設備を必要とするという特徴が存在する。ボトムアップ型の特徴は、トップダウン型とは異なり物質の最小単位である原子や分子を積み上げることで、所望の構造を作製することであり、液相での化学還元手法によるナノ粒子の作製<sup>34, 35</sup>や気相でのガス中蒸発などの手法<sup>36, 37</sup>がある。ボトムアップ型の粒子の特徴として、大規模で大量のナノ粒子を一度に作製することがあげられる。一方で、一つ一つのナノ粒子の大きさ、形状などを精密にコントロールすることは難しいという特色がある。溶液を用いた合成手法では多くのナノ粒子を一度に作製できるが、合成されたナノ粒子に不均一な組成や形状が含まれることが報告され、また得られたナノ粒子に熱力学的不安定な粒子が含まれることが報告されている。さらにはナノ粒子の形状制御、分散性確保のために多量の有機物が含まれてしまうといった特徴を有している。

本研究で用いた **Dewetting** 法<sup>38, 39</sup>は、ボトムアップ型のナノ粒子作製方法であり、基板上に元となる金属を堆積させ、温度をコントロールし加熱することで、基板上にナノ粒子を形成することが可能となる。**Dewetting** 法の特徴として、基板側に堆積する元素をあらかじめ選択することで、ナノ粒子の組成を任意にコントロールすることが可能であるという特徴を有する。**Dewetting** 法は、比較的単純な合成手法であり、容易に大面積下での粒子合成ができ、大量のナノ粒子を一度に形成することが可能であるため、工業的用途にも実用化が可能である。また、基板上に堆積する過程、順番、元素種を選択することで、任意の層状構造を持つ膜を形成することも可能となり、さらなる機能を創生することも可能となる。さらに本研究で用いた **Dewetting** 法と他のボトムダウン型のプロセスを組み合わせることで、さらなる機能をもったナノ粒子を作製することが可能となることが予測される。一方で、**Dewetting** 法は単純なナノ粒子合成方法であるが、ナノ粒子化のプロセス、ナノ粒子の詳細な形成過程などは明らかとなっていない部分も多い。特に、複数の金属元素からなる合金ナノ粒子の形成に関しては、詳細な研究が行われておらず、合金ナノ粒子の光学特性、界面構造の同定が必要とされている。

本研究では、透過型電子顕微鏡を用いてナノ粒子の構造解析を行った。一般的に試料に電子線を入射することで、**Figure 1-2** に示すような様々な信号を得ることが可能となる。透過型電子顕微鏡では主として、試料を透過した電子を用いて試料の大きさや形状情報を解析でき、結晶性試料では電子回折図形を元に、結晶構造の同定を行うことも可能である。合わせて電子線誘起の特性X線を分析することで、ナノレベルで試料の元素情報を得ることが可能であり、ナノ粒子の相分離や組成を直接解析できる。また試料と相互作用しエネルギーを損失した電子を分光する電子エネルギー損失分光法を用いる事で、粒子の光学情報を得ることも可能である<sup>40, 41</sup>。最近では、静的に試料の情報を得るだけにとどまらず、加熱環境下<sup>42, 43</sup>等種々の外部刺激を試料に与え、動的に試料を観察するその場観察が盛んにおこ

なわれ、報告されている。

本研究では透過型電子顕微鏡の種々の機能を用いて Dewetting 法を用いたナノ粒子の構造解析を行うとともに、ナノレベルで光学特性の評価を行い、構造と光学特性の関係を調査している。



**Figure 1-2.** 試料と電子の相互作用によって発生する信号種の例

## 1.2 研究目的

本論文では、ナノ構造体の局在型表面プラズモン共鳴による光学特性を理解し、プラズモニック材料である Au, Ag, Cu を用いてナノ粒子を作製し、その構造と光学特性をナノレベルで評価し、制御することを目的とする。本研究では、Dewetting 法で作製したナノ粒子を対象とし、透過型電子顕微鏡を用いた様々な測定手法を複合的に応用し、光学特性と構造評価を行う。特に相分離と界面構造に注目し、ナノレベルの構造評価、光学特性の知見を基とすることで、さらなる光学特性を制御するための設計指針の策定を目的とする。

## 1.3 本論文の構成

本論文では、典型的なプラズモニック材料である Au, Ag, Cu を対象として、Dewetting 法を用いて二元系、三元系ナノ粒子を作製し、その光学特性と構造の評価を行った。本序論を含め Figure 1-3 に本論文の構成を示す。以下に、各章の概要を記述する。

**第1章** プラズモニックナノ粒子の光学特性、およびその応用例を記述する。また粒子作製手法、透過型電子顕微鏡を用いる意義、本論文の目的について述べる。

**第2章** 本論文で用いた実験手法について記述する。本研究で用いた Dewetting による粒

子作製装置、吸収散乱スペクトル測定にもちいた光学測定装置、微細組織観察に用いた透過型電子顕微鏡を示す。

**第3章** 単相 Ag ナノ粒子を対象とし、その光学特性を電子エネルギー損失分光法を用いて解析を行い、手法の検討を行った。高いエネルギー分解能を有する冷陰極型電子銃 Cold FEG を有効に利用し、現状の電子エネルギー損失分光法において問題となる点を電子線振り戻し機能である DeScan 機能を開発、顕微鏡に搭載することで、問題点を解決した。以降の章における解析には、この Cold FEG と DeScan 機能を応用することで、ナノ粒子の光学特性の解析を行っている。

**第4章** 第3章の内容である単相 Ag ナノ粒子を応用し、Ag に第2元素である Cu を添加することで二元系 Ag-Cu ナノ粒子を作製し、Janus 型二相分離ナノ粒子の光学特性と構造の評価を行った。固溶体を形成することなく完全に二相分離する系を選択することで、単相ナノ粒子では実現できない光学特性を実現することを目的としている。ナノレベルとバルクでの光学特性を比較するとともに、Ag-Cu 二元系ナノ粒子の三次元構造評価のため、電子線トモグラフィーを用いた。本章の内容は、研究業績の原著論文[4]に対応する。

**第5章** Dewetting 法によるナノ粒子形成過程の理解のため、粒子形成過程のその場観察を実施した。第4章で作製した Janus 型 Ag-Cu 二相分離型ナノ粒子を取り上げ、透過型電子顕微鏡内で試料加熱ホルダを用いて、室温から高温まで加熱を行い各温度での観察を行った。本章の内容は、研究業績の原著論文[1]に対応する。

**第6章** 第4,5章で対象とした Ag-Cu 二元系ナノ粒子に第3元素である Au を加えることで、Au-Ag-Cu 三元系ナノ粒子を作製した。Au, Ag, Cu の組成を選択することで、さらなる光学特性の制御を目的としている。組成を適切に選択することで、固溶体ナノ粒子、二相分離型ナノ粒子など様々な構造を有するナノ粒子が作製され、形状、組成に起因する特徴的な光学特性が得られている。本章の内容は、研究業績の原著論文[3]に対応する。

**第7章** 第6章で得られた三元系ナノ粒子から典型的な相分離型ナノ粒子、固溶体ナノ粒子を二種選択し、原子分解能での観察、分析を行った。解析結果からマイクロスケールでは確認できない特徴的な界面構造や、原子数個からなるクラスターレベルでの規則構造などが観察されている。今後、さらなるナノ粒子の界面構造の制御を行う上で、原子スケールでの解析の重要性が明らかとなっている。本章の内容は、研究業績の原著論文[2]に対応する。

**第8章** 各章の結論を統括、今後の課題、展望を論ずる。

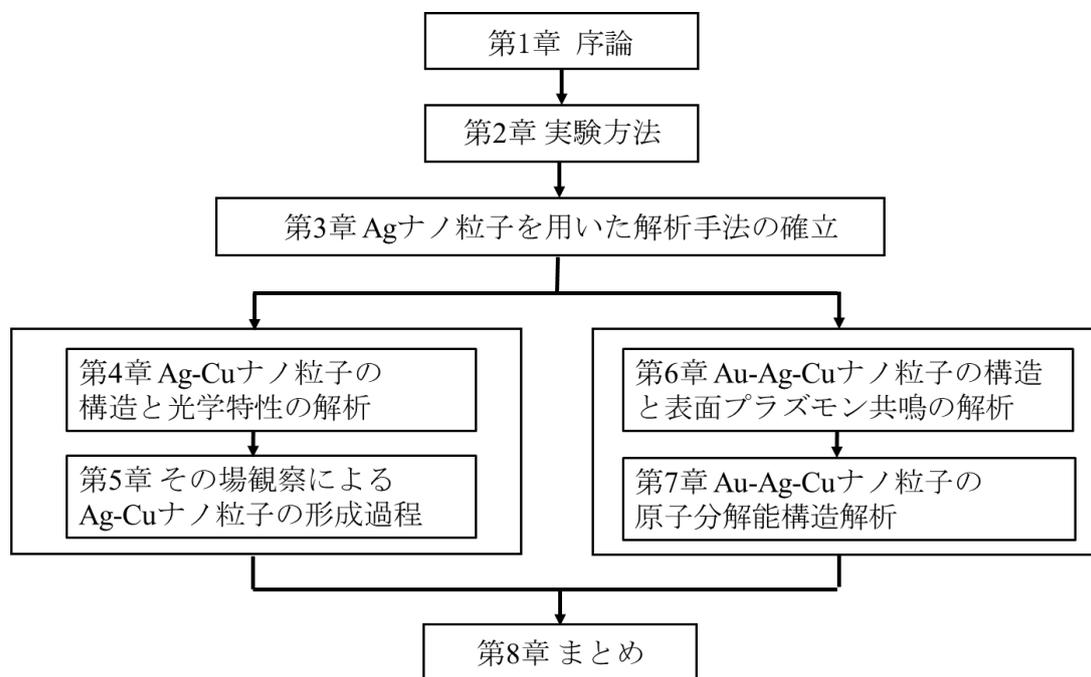


Figure 1-3. 本論文の構成

#### 1.4 参考文献

1. 岡本隆之・梶川浩太郎：プラズモニクス—基礎と応用 / 講談社サイエンティフィック編, 講談社, 2017
2. Liedberg, B.; Nylander, C.; Lundström, I. Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. *Sens. Actuators* **1983**, 4, 299-304
3. Kellner, R.; Mizaikoff, B.; Jakusch, M.; Wanzenböck, H. D.; Weissenbacher, N. Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy: A New Tool in Chemical IR Sensing? *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, 495-503.
4. Aroca, R. F.; Ross, D. K.; Domingo, C. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **2004**, 58, 324A-338A.
5. Kawata, S.; Plasmonics for nanoimaging and nanospectroscopy. *Appl Spectrosc.* **2013**, 117-25
6. Itoh, T.; Yamamoto, Y. S.; Tamaru, H.; Biju, V.; Wakida, S.; Ozaki, Y.; Single-molecular surface-enhanced resonance Raman scattering as a quantitative probe of local electromagnetic field: The case of strong coupling between plasmonic and excitonic resonance. *Phys. Rev. B* **2014**, 195436
7. Takase, M.; Ajiki, H.; Mizumoto, Y.; Komeda, K.; Nara, M.; Nabika, H.; Yasuda, S.; Ishihara, H.; Murakoshi, K. Selection-rule breakdown in plasmon-induced electronic excitation of an isolated single-walled carbon nanotube. *Nat. Photonics.* **2013**, 7, 550
8. Nishi, H.; Tatsuma, T. Oxidation Ability of Plasmon-Induced Charge Separation Evaluated on the Basis of Surface Hydroxylation of Gold Nanoparticles. *Angew Chem Int.Edit.* **2016**, 55.10771-10775.
9. Oshikiri, T.; Ueno, K.; Misawa, H.; Plasmon-Induced Ammonia Synthesis through Nitrogen Photofixation with Visible Light Irradiation. *Angew Chem Int.Edit.* **2014**, 53, 9802-9805
10. Zhong, Y.; Ueno, K.; Mori, Y.; Shi, X.; Oshikiri, T.; Muakoshi, K.; Inoue, H.; Misawa, H. Plasmon-Assisted Water Splitting Using Two Sides of the Same SrTiO<sub>3</sub> Single-Crystal Substrate: Conversion of Visible Light to Chemical Energy. *Angew Chem Int.Edit.* **2014**, 53, 10350-10354.
11. Nishi, H.; Asahi, T.; Kobatake, S.; Enhanced One-Photon Cycloreversion Reaction of Diarylethenes near Individual Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 11, 4564-4570.
12. Okamoto, K.; Kawata, S.; Radiation Force Exerted on Subwavelength Particles near a Nanoaperture. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4534-4537.
13. Harada, Y.; Asakura, T. Radiation forces on a dielectric sphere in the Rayleigh scattering regime. *Optics. Commun.* **1996**, 124, 529-541.

14. Clavero, C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices, *Nat. Photonics*. **2014**, 8, 95-103
15. Valenti, M.; Venugopal, A.; Tordera, D.; Jonsson, M. P.; Biskos, G.; Schmidt-Ott, A.; Smith, W. A., Hot Carrier Generation and Extraction of Plasmonic Alloy Nanoparticles. *ACS Photonics* **2017**, 4 (5), 1146-1152.
16. Williams, R. O. Long-period superlattices in the copper-gold system as two-phase mixtures, *Metallurgical Transactions A* **1980**, 11, 247–253.
17. Wagner, C. Thermodynamics of the liquidus and the solidus of binary alloys. *Acta Mater.* **1954**, 2, 242-249.
18. Murray, J. L. Calculations of Stable and Metastable Equilibrium Diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn Systems. *Metallurgical Transactions A* **1984**, 15, 261–268.
19. Thomas, J. M.; Johnson, B. F. G.; Raja, R.; Sankar, G.; Midgley, P. A.; High-Performance Nanocatalysts for Single-Step Hydrogenations, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 1, 20–30
20. Toshima, N.; Yonezwa, T.; Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1179-1201.
21. Feng, L.; Gao, G.; Huang, P.; Wang, K.; Wang, X.; Luo, T.; Zhang, C. Optical properties and catalytic activity of bimetallic gold-silver nanoparticles, *Nano Biomed. Eng.* **2010**, 2(4), 258-267.
22. Jiang, X.; Sun, X.; Yin, D.; Li, X.; Yang, M.; Han, X.; Yang, L.; Zhao, B. Recyclable Au–TiO<sub>2</sub> nanocomposite SERS-active substrates contributed by synergistic charge-transfer effect, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 18, 11212–11219.
23. Manjavacas, A.; Liu, J. G.; Kulkarni, V.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carriers in Metallic Nanoparticles. *ACS Nano* **2014**, 8, (8), 7630–7638.
24. Tsai, M-H.; Yeh, J-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters* **2014**, 2:3, 107-123.
25. Gao, S.; Hao, S.; Huang, Z.; Yuan, Y.; Han, S.; Lei, L.; Zhang, X.; Shagbazian-Yassar, R.; Lu, J.; Synthesis of high-entropy alloy nanoparticles on supports by the fast moving bed pyrolysis. *Nat Commun.* **2020**, 11, 2016.
26. Qiao, H.; Saray, M. T.; Wang, X.; Xu, S.; Chen, G.; Huang, Z.; Chen, C.; Zhong, G.; Dong, Q.; Hong, M.; Xie, H.; Shahbazian-Yasser, R.; Hu, L. Scalable Synthesis of High Entropy Alloy Nanoparticles by Microwave Heating, *ACS Nano* **2021**, 15, 9, 14928–14937.
27. Cinel, N. A.; Bütün, S.; Özbay. E. Electron beam lithography designed silver nano-disks used as label free nano-biosensors based on localized surface plasmon

- resonance. *Opt. Express*, **2012**, 20, 3, 2587-2597.
28. Yue, W.; Wang, Z.; Yang, Y.; Chen, L.; Syed, A.; Wong, K.; Wang, X. Electron-beam lithography of gold nanostructures for surface-enhanced Raman scattering. *J. Micromech. Microeng.* **2012** 22 125007.
  29. Langhammer, C.; Yuan, Z.; Zorić, I.; Kasemo, B. Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures, *Nano Lett.* **2006**, 6, 4, 833-838.
  30. Azuma, S.; Sato, S. Size Regulation of Si Nanoparticles through Photon-enhanced Chemical Etching. *Chem. Lett.* **2011**,40, 1294-1296.
  31. Ji, X.; Huang, Q.; Hu, K.; Xu, J.; Zhang, X.; Lin, H. Study on the impact of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au magnetic nanoparticles in metal-assisted chemical etching. *Mater. Res. Express* **2019** 6 085014.
  32. Xing, T.; Sunarso, J.; Yang, W.; Yin, Y.; Glushenkoy, A. M.; Li, L. H.; Howlett, P.; Chen, Y. Ball milling: a green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles. *Nanoscale* **2013**,5, 7970-7976.
  33. Salah, N.; Habib, S. S.; Khan, Z. H.; Memic, A.; Azam, A.; Alarfaj, E.; Zahed, N.; Al-Hamedi, S. High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material, *Int J Nanomedicine.* **2011**, 6: 863–869.
  34. Rodríguez-González, B.; Burrows, A.; Watanabe, M.; Kiely, C.; Marzán, L. M. Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1755-1759.
  35. Tsuji, M.; Matsunaga, M.; Yoshida, Y.; Hattori, M.; Ishizaki, T.; Effects of Au fraction on the morphology and stability of Au–Ag–Cu trimetallic particles prepared using a polyol method, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 7062-7070.
  36. 大塚研一 気相化学反応法による金属超微粒子の製造, 粉体工学会誌 **1990**, 27(11), 754-760.
  37. Du, C.; Pan, C.; Pan, Y.; Hu, B.; Zhang, C.; Huang, R.; Shng, S. Chemical Vapor Synthesis of Ultrafine Niobium Powder Via Sodiothermic Reduction of Chloride. *Metall Mater Trans B* **2020**, 51, 2576–2584.
  38. Tesler, A. B.; Chuntonov, L.; Karakouz, T.; Bendikov, T. A.; Haran, G.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. Tunable Localized Plasmon Transducers Prepared by Thermal Dewetting of Percolated Evaporated Gold Films. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (50), 24642–24652.
  39. Karakouz, T.; Tesler, A. B.; Sannomiya, T.; Feldman, Y.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. Mechanism of morphology transformation during annealing of nanostructured gold films on glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (13), 4656–4665.
  40. de Abajo, F. J. G.; Kociak, M., Probing the photonic local density of states with

- electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100 (10), 106804.
41. Losquin, A.; Kociak, M., Link between Cathodoluminescence and Electron Energy Loss Spectroscopy and the Radiative and Full Electromagnetic Local Density of States. *ACS Photonics* **2015**, 2 (11), 1619-1627.
  42. Liu, C.; Tseng, Y.; Huang, C.; Lo, H.; Hou, A.; Wang, C.; Yasuhara, A.; Wu, W. Atomic Imaging and Thermally Induced Dynamic Structural Evolution of Two-Dimensional Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Nano Lett.* **2022**, 22, 19, 7944–7951.
  43. Wu, Y.; Haung, C.; Lo, H.; Shen, F.; Ho, A.; Tseng, Y.; Yasuhara, A.; Wu, W. In situ atomic-scale observation of the conversion behavior in a Cu-Zn alloy for twinnability enhancement. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, 573, 30, 151602.

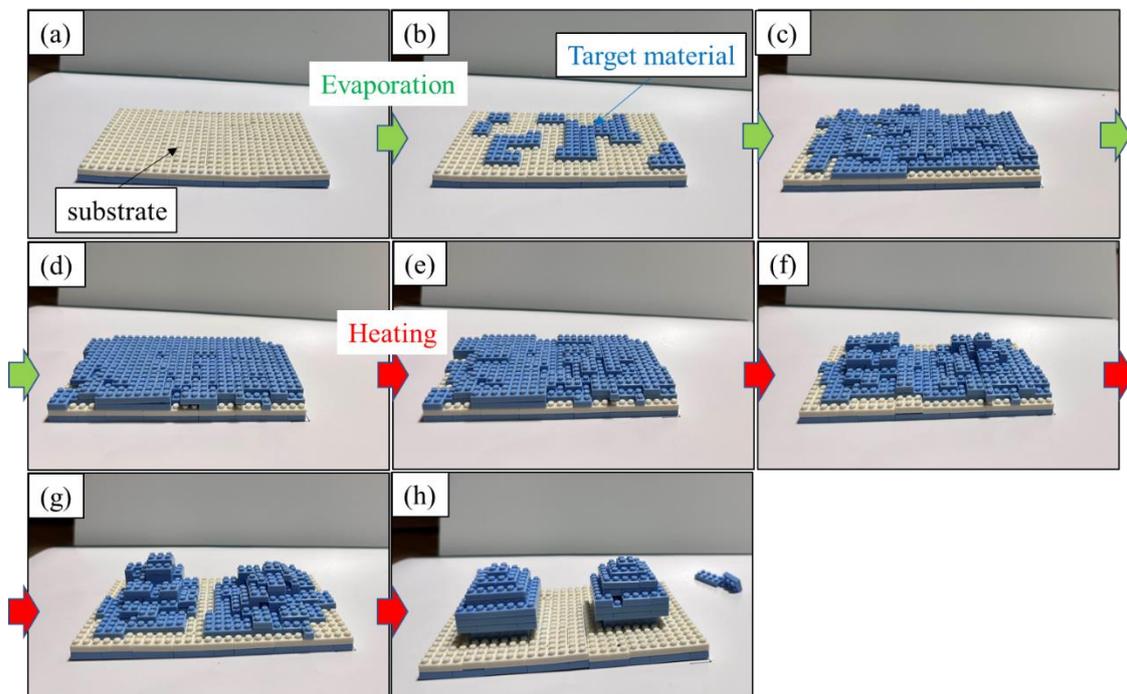
## 第2章 実験方法

### 2.1 Dewetting 法による試料作製

本研究では Dewetting 法<sup>1,2</sup>を用いてナノ粒子の作製を行っている。

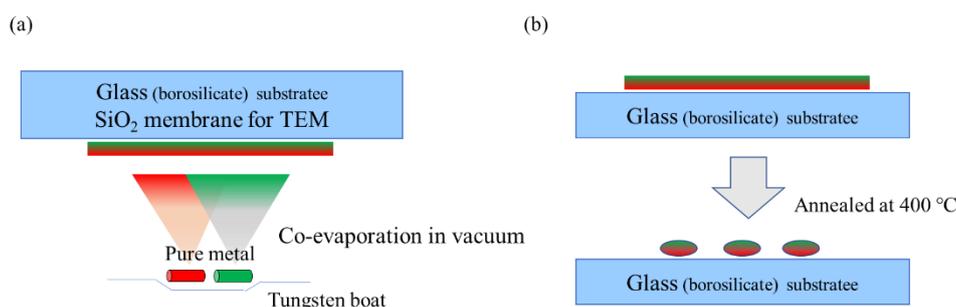
Dewetting 現象は、二種の異種元素間の濡れ性の違いを起源としている。Dewetting 現象は基板にあるエネルギー的に不安定な状態（液体状態）にある薄膜が、安定状態へと移行する過程である。Figure 2.1 に Dewetting によるナノ粒子の形成過程の模式図を示す。不安定な状態にある液体状態の薄膜を構成する元素が、自己的に薄膜を分離し、連続膜を破壊することが生じる。次に膜を構成する元素が孤立で存在する状態となり、膜が存在しない部分が拡大することで、基板上で元素が凝集し、最終的に液滴の形状を有する粒子が形成される。通常、Dewetting 現象は、工業的、商業的用途や均一な組成や均一な組織を有する膜構造を形成させることを目的とする場合には、不均一な膜を形成する要因となりうるため、望まれない回避すべき過程となる。一方でこの凝集現象を意図的に利用することでナノメートルサイズの液滴を基板上に作成することができる。

本研究で用いた Dewetting 法は、金属ナノ粒子を比較的に簡易的に、そして大面積で形成することが可能である。また組成を任意で選定することが可能であるという特徴を有している。本研究では、Au, Ag, Cu の組成比を選択することで異なる組成、異なる構造を持つナノ粒子の作製を行っている。



**Figure 2-1.** Dewetting 法によるナノ粒子形成時の模式図 (a)基板、(b-d)基板上にターゲットとなる元素を蒸着し、膜を作製する。(e-h)ターゲットの蒸着膜を有する基板を加熱することによりナノ粒子を作製する。

本研究で用いた Dewetting 法によるナノ粒子作製の実験模式図を Figure 2-2 にしめす。本研究では、金属膜を形成する基板として光学スペクトル測定用ガラス基板および透過型電子顕微鏡観察用のガラス膜(EM Japan)を使用した。まず、純 Au, 純 Ag, 純 Cu をタングステンボート上で加熱し、真空中( $4 \sim 8 \times 10^{-4}$  Pa)で共蒸着し、種々の組成を持つ合金薄膜を作製した。つぎに Dewetting 現象を利用し、共蒸着した金属膜を  $400^\circ\text{C}$ 、 $< 1.0 \times 10^{-4}$  Pa の真空下で加熱することで合金ナノ粒子を作製した。



**Figure 2-2.** Dewetting 法による試料作製模式図 (a)ガラス基板をターゲットとし、種々の組成を持つ共蒸着膜を作製する (b)ガラス基板の合金膜を加熱することによりナノ粒子を作製する。

## 2.2 光学特性評価

### 2.2.1 吸収散乱スペクトル測定 / Extinction spectra measurement

合金ナノ粒子の光学特性を計測するため、分光光度計を用いて吸収散乱スペクトル<sup>3,4</sup>を取得した。吸収散乱スペクトルからは、実験的に得られたナノ粒子の平均的な光学情報を得ることが可能である。色素溶液などの吸収スペクトルとは異なり、金属ナノ粒子による光吸収だけでなく、光散乱も誘起される。また微粒子による散乱吸収を特徴づける指標として、吸収散乱断面積； $\sigma_{ext}$ がしばしば用いられる。吸収散乱断面積は、実験的に得られた吸収散乱スペクトルと関係づけられ、以下の式(2.2.1)で結ばれる。

$$E = 1 - \frac{I}{I_0} \approx \sigma_{ext} N \quad (2.2.1)$$

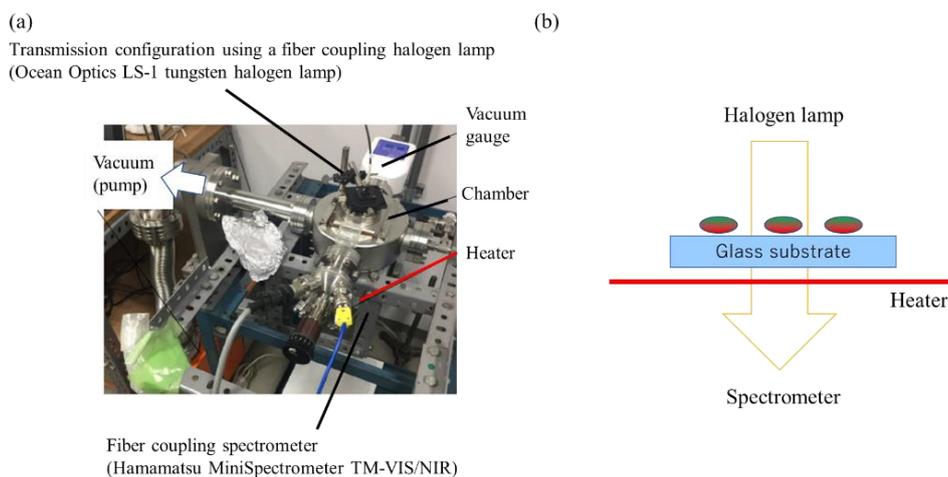
$N$ は計測表面でのナノ粒子の数密度、 $E$ は吸収散乱スペクトルの強度となる。 $I_0$ は実験時の各波長の入射光強度、 $I$ は試料透過後の光強度となる。

本研究で測定に用いた光学特性測定装置写真と模式図を Figure 2-3 に示す。本装置は、試料に光を導入する光源部 / ハロゲンランプ (Ocean Optics LS-1 tungsten halogen lamp)、試料導入部、試料を透過した光を分光するスペクトロメータ (Hamamatsu

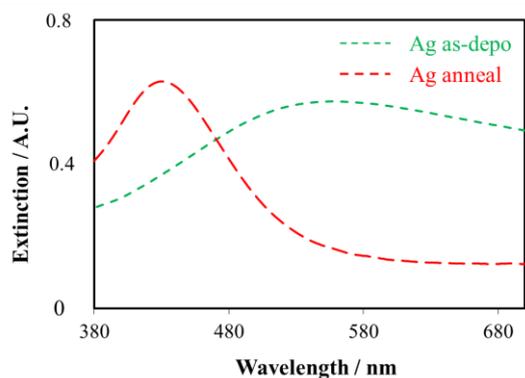
MiniSpectrometer TM-VIS/NIR)から構成される。試料を導入する場合、導入しない場合の光強度をそれぞれ測定することで、ナノ粒子による吸収散乱スペクトルを測定できる。透過光の減衰強度を各波長で測定することで、ナノ粒子による局在型表面プラズモン共鳴を議論することが可能となる。Figure 2-4 は Dewetting 法を用いて作製した Ag ナノ粒子の光学特性の例である。加熱前後で、スペクトルの形状が変化しており、Dewetting 法によりナノ粒子が作製され、共鳴波長が変化していることが分かる。

また、本測定装置には、試料部を加熱する機構が備わっており、試料加熱を行いながらその場観察による吸収散乱スペクトルの変化を測定することが可能である。第 5 章では実時間の吸収散乱スペクトルにおける最大強度値を追従し、ナノ粒子の形状、大きさなどと比較検討を行っている。

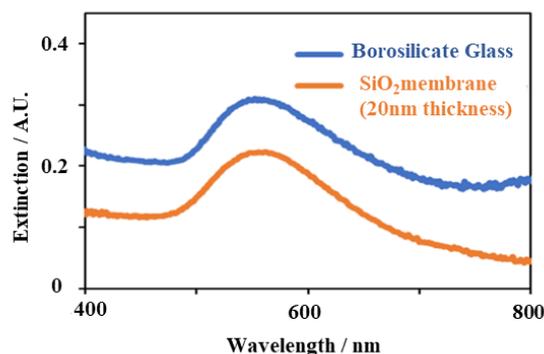
本論文では、基板として 20 nm の厚さを持つ SiO<sub>2</sub> TEM 用グリッドおよびホウ化物シリケートガラスを選択し、その基板上に合金ナノ粒子を作製している。Figure 2-5 に各基板上に形成した純 Au ナノ粒子による光学特性の測定結果を示している。各ガラスの反射による相対強度の違いはあるが、光学特性としての共鳴波長には変化がないことが明らかとなっている。



**Figure 2-3.** 光学特性スペクトル測定装置 実際の装置写真(a)と模式図(b)



**Figure 2-4.** Dewetting 法による加熱前後の Ag ナノ粒子の光学特性スペクトル  
試料加熱前後によるスペクトルの変化。加熱前（緑）、加熱後（赤）



**Figure 2-5.** 基板の違いによる吸収散乱スペクトルの比較 ホウ化物シリケートガラス基  
(青)および TEM 観察用 SiO<sub>2</sub> グリッド(橙)上の Au 粒子のスペクトル

### 2.2.2. 計算機による吸収散乱断面積シミュレーション / Mie and Gans calculation of extinction spectra<sup>4,5,6</sup>

本研究下で作製された合金ナノ粒子の光学特性の比較検討のため、Mie および Gans の散乱理論に基づき、理論計算から吸収散乱断面積の導出を行った。局在プラズモン共鳴において自由電子モデルで示された自由電子の振動は、光によって誘起される。球体の平面波入射による散乱は Mie によって、また回転楕円体については Gans により解が与えられている。

本研究では計算結果と実験による実際の吸収散乱スペクトルとの比較を行った。本論文では、実験的に合成されたナノ粒子の形状に基づき、高さ  $h$ ; 20 nm、直径  $d$ ; 50 nm の扁平楕円形状の粒子を仮定し、吸収散乱断面積の導出を行っている。ナノ粒子の周りの媒質の非分散誘電関数にはガラスと真空の値  $\epsilon_m$ ; 1.66 を用いた。金、銀、銅それぞれの分散複

素誘電関数 ( $\epsilon_{Au}$ ,  $\epsilon_{Ag}$ ,  $\epsilon_{Cu}$ ) には、Figure 2-6 に示す P.B Johnson and R. W. Christy による報告値<sup>8</sup>を用いた。二元系、三元系による各合金組成の誘電関数  $\epsilon_{alloy}$  は、それぞれの金属の複素誘電関数  $\epsilon_{Au}$ ,  $\epsilon_{Ag}$ ,  $\epsilon_{Cu}$  と合金に含まれるそれぞれの体積分率を元に

$$\epsilon_{alloy} = f_{Au}\epsilon_{Au} + f_{Ag}\epsilon_{Ag} + f_{Cu}\epsilon_{Cu} \quad (2.2.2)$$

で求められる。 $f_{Au}$ ,  $f_{Ag}$ ,  $f_{Cu}$  は合金中に含まれる Au, Ag, Cu それぞれの体積分率である。体積分率は、EDS により求められた合金組成および各金属の格子定数を元に算出を行った。

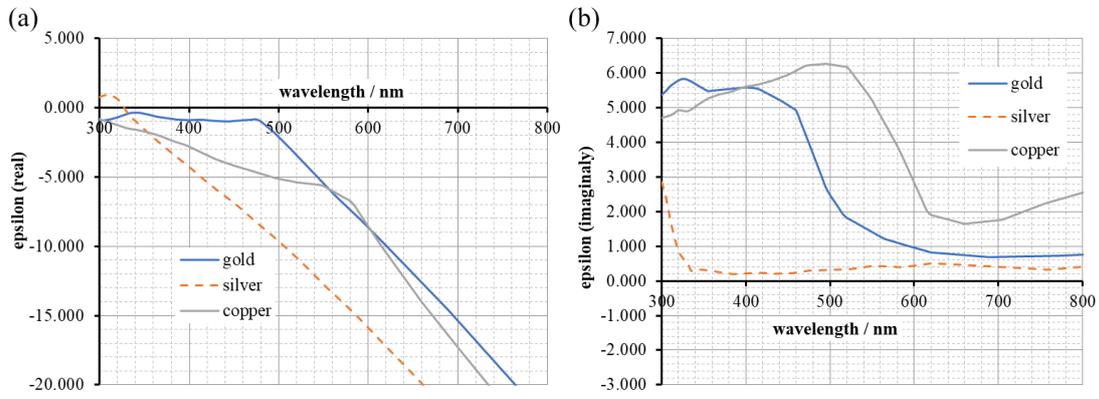


Figure 2-6. Au, Ag, Cu の複素誘電関数 (a)実数部 (b)虚数部<sup>8</sup>

扁平な楕円形状の双極子分極は

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi d^2 h}{6} \frac{\epsilon_{alloy}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + L[\epsilon_{alloy}(\omega) - \epsilon_m]} \quad (2.2.3)$$

で表される<sup>9</sup>。ここで、 $L$  は形状因子を示し、球形では  $L_{sphere} = 1/3$  となり、Figure 2-7 に示す扁平楕円形状の場合には、 $L_{oblate spheroid}$  ( $a = c$ ) は

$$L_1 = \frac{g(e)}{2e^2} \left[ \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} g(e) \right] - \frac{g^2(e)}{2} \quad (2.2.4)$$

$$g(e) = \left( \frac{1 - e^2}{e^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2} \quad (2.2.5)$$

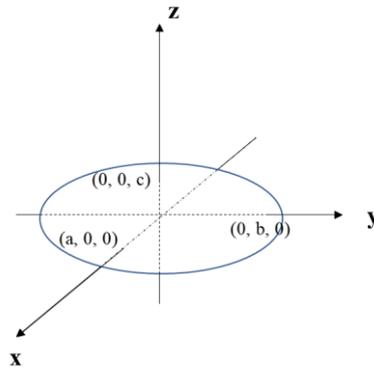


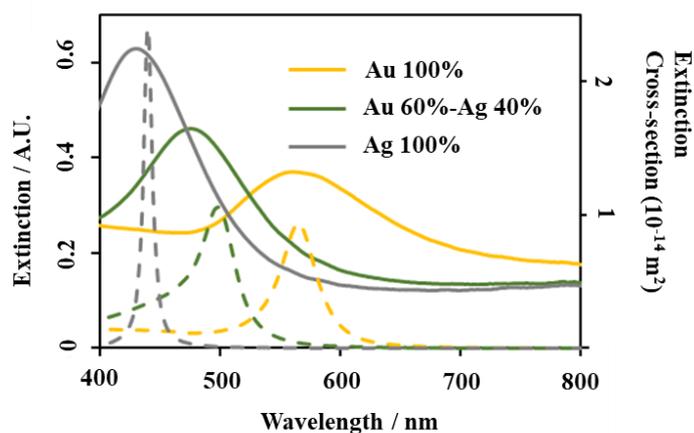
Figure 2-7. 扁平ナノ粒子の形状  $a = b > c$

で表される<sup>5</sup>。これらの分極の関係式からナノ粒子による吸収散乱断面積および散乱断面積はそれぞれ

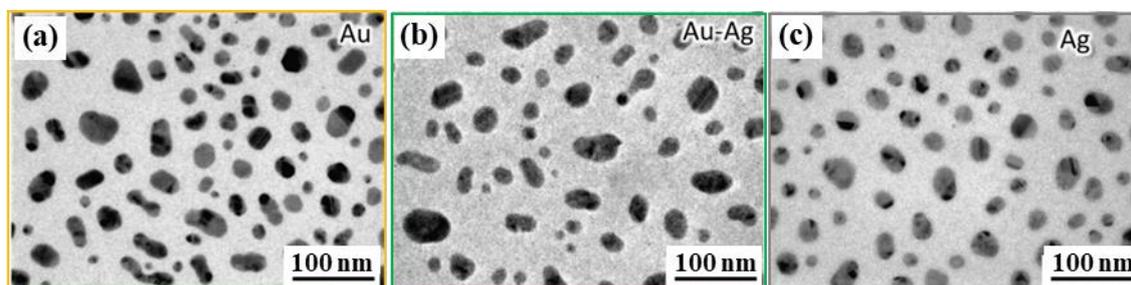
$$\sigma_{ext}(\omega) = k \operatorname{Im}[\alpha'(\omega)], \quad \sigma_{sca}(\omega) = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha'(\omega)|^2 \quad (2.2.6)$$

で求められる<sup>10</sup>。 $k$  は入射光の波数を示す。

Figure 2-8 に Au 100 %、Au 40 %-Ag 60 %、Ag 100 % の場合の実験によるナノ粒子の吸収散乱スペクトルおよび上記計算により求められた吸収散乱断面積を示す。また実測に用いたナノ粒子の観察結果を Figure 2-9 に示す。Au-Ag 二元系合金に関しては、全率固溶体を形成するため均一組成のナノ粒子が形成されることが予測され、実測値および計算値を比較すると共鳴波長が非常によく一致していることが分かる。一方で、均一な組成となることが難しい二相分離型の粒子や規則相を形成する系では、粒子内で元素分布が不均一となり計算結果と実測結果が一致しないことが予測される。



**Figure 2-8.** Au-Ag 二元系ナノ粒子の散乱吸収スペクトルと計算から求められた吸収散乱断面積。それぞれ Au 100%、Au 60%-Ag 40%、Ag 100%の結果を示している。連続線（左スケール）は実測による吸収散乱スペクトルを示し、破線（右スケール）は計算による吸収散乱断面積を示している。



**Figure 2-9.** Au-Ag 二元系ナノ粒子の TEM 明視野像。それぞれ、(a) Au 100%、(b) Au 60%-Ag 40%、(c) Ag 100% である。

## 2.3. 構造解析

### 2.3.1. 透過型電子顕微鏡

合金ナノ粒子の構造解析には、加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 / Transmission electron microscope (TEM)を用いた。日本電子製フィールドエミッション透過型電子顕微鏡 JEM-F200、日本電子製収差補正透過型電子顕微鏡 JEM-ARM200F を用いた。Figure 2-10 にそれぞれの装置外観を示す。

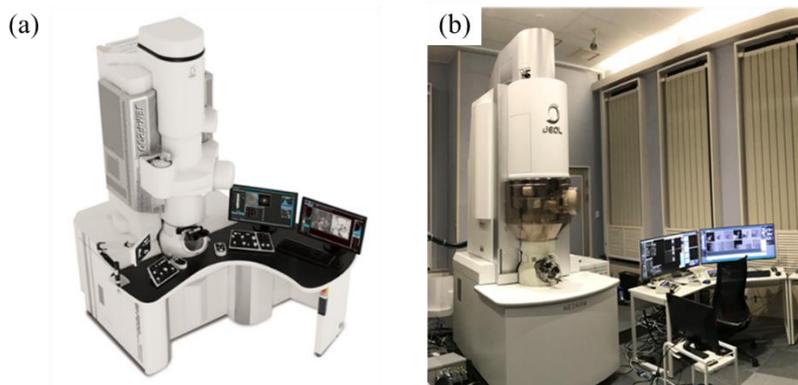


Figure 2-10. JEM-F200 の外観(a)、JEM-ARM200F の外観(b)。

### 2.3.2. 透過型電子顕微鏡による明視野像と制限視野電子回折図形

TEM では、試料の拡大像と対応する試料位置での結晶情報を同時に得ることが可能である。Figure 2-11 に示すように試料に平行な電子ビームを照射することで、試料後段に位置する対物レンズにより回折図形と実像が形成され、対物レンズの後段に位置する結像系中間レンズの励磁を可変することにより、試料の拡大像と試料による回折図形をそれぞれ取得することができる<sup>10</sup>。

本研究では TEM による明視野像 / TEM-BF 像により、合金ナノ粒子の大きさおよび形状を確認し、制限視野電子回折図形 / SAED を用いて結晶構造の解析を行った。

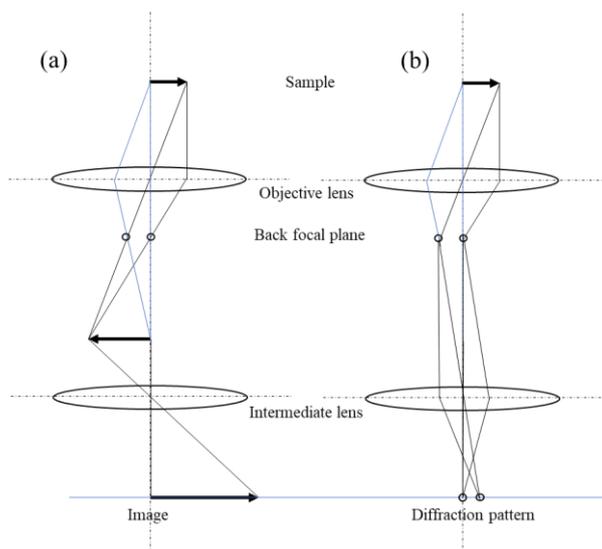


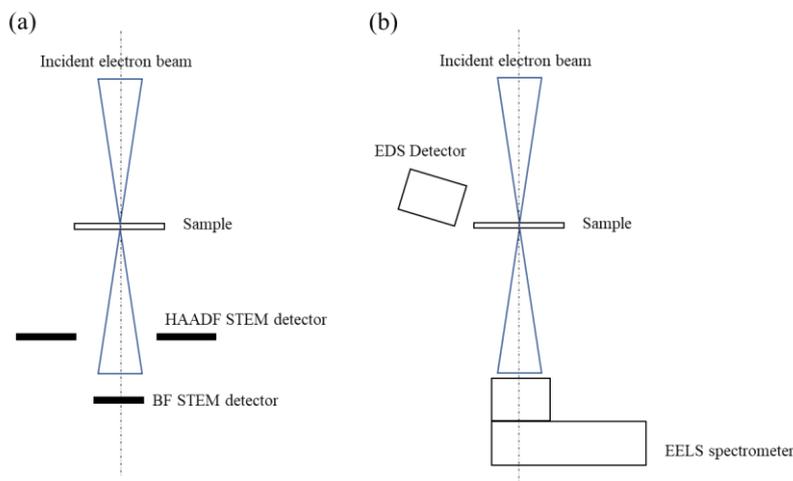
Figure 2-11. 透過型電子顕微鏡の光線模式図 中間レンズの励磁を可変することで試料の拡大像(a)と電子回折図形(b)を取得することができる。

### 2.3.3. 走査透過電子顕微鏡法 / Scanning Transmission Electron microscopy (STEM)

TEMでは、試料上段に位置する照射系レンズを持ちいて、サブナノメートルレベルに絞った電子プローブを試料上に作製することができる。走査透過電子顕微鏡(STEM)ではこの細く絞った電子プローブ上で試料上を走査し、試料下に位置する種々の検出器で信号を取得することで試料情報を得ることが可能である<sup>11</sup>。

本研究では、STEMによる明視野像(Bright Field) / STEM-BF と高角散乱環状暗視野像(High Angle Annular Dark Field image) / STEM-HAADF 像を用いてナノ粒子の構造解析を行った。

Figure 2-12(a)に示すように STEM-BF では試料下に配置される明視野検出器を用い、STEM-HAADF では、試料による熱散漫散乱され高角に散乱された電子を環状の検出器を用いて結像することで画像を得る。STEMでは他の元素分析装置(EDS 検出器や、EELS 検出器)を合わせて用いる事で、二次元の元素分布状態を得ることも可能である(Fig. 2-12(b))。



**Figure 2-12.** STEM における各検出器の配置模式図 (a)BF および HAADF 検出器、(b)EDS 検出器と EELS 検出器の位置をそれぞれ示している。

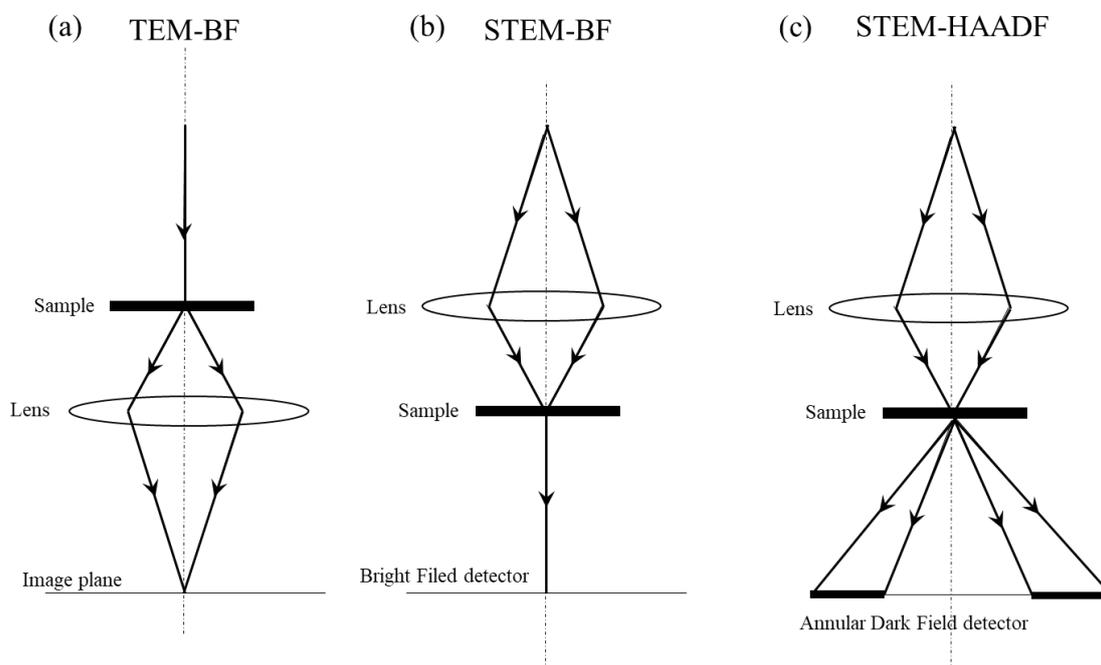
Figure 2-13 に STEM-BF および STEM-HAADF の模式図を示す。主として試料からの透過波を結像に用いる STEM-BF 像(b)に関しては相反定理により TEM-BF 像(a)と同様の情報が得られることが報告されている<sup>12, 13</sup>。一方で、STEM-HAADF 像のコントラスト  $j(r, t)$  は、

$$j(r, t) = o(r, t) \times p(r, t) \quad (2.3.1)$$

となる。ここで、 $r$  および  $t$  は試料上での位置、 $o(r, t)$ ; 物体関数、 $p(r, t)$ ; 装置関数; 入射電子プローブの強度プロファイルを示す。この STEM-HAADF 像の像強度は原子番号に依存することが知られ、Z コントラスト;

$$\sigma \propto Z^{1.7 \sim 2} \quad (2.3.2)$$

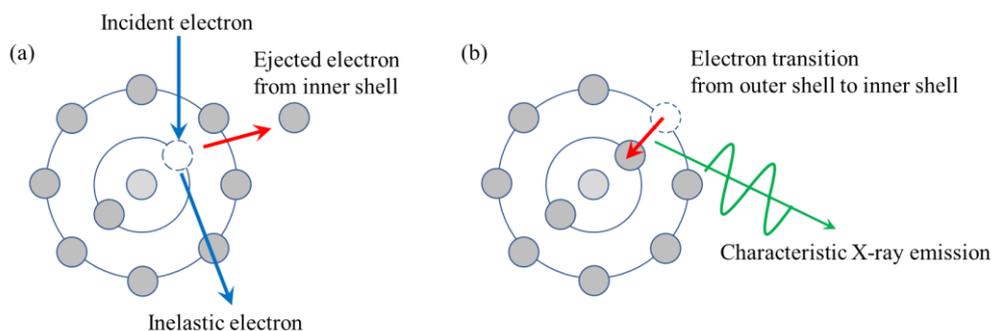
( $\sigma$  ; コントラスト、 $Z$  ; 原子番号) とも呼ばれている。加速電圧 200kV のとき STEM-HAADF 像では、散乱角 80 mrad $\sim$ 200 mrad に高散乱された電子群を環状検出器で受けることで測定される。また通常の TEM 高分解能観察と異なり非干渉性のコントラストとなることから、複雑な計算を経ず像の解釈が可能であるため近年は盛んに利用されている。上記式(2.3.1)から明らかなように、STEM 分解能は試料上に作られる電子プローブに依存するため、球面収差補正付きの透過型電子顕微鏡を用いる事で高いサブナノメートルでの分解能を得る事ができる。本研究第 7 章では、球面収差補正付き透過型電子顕微鏡を用いて観察を行い、原子レベルでの構造解析を行っている。



**Figure 2-13.** (a) TEM-BF と(b) STEM-BF の相反定理 および (c) STEM-HAADF の模式図

#### 2.3.4. エネルギー分散型 X 線分光法 / Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

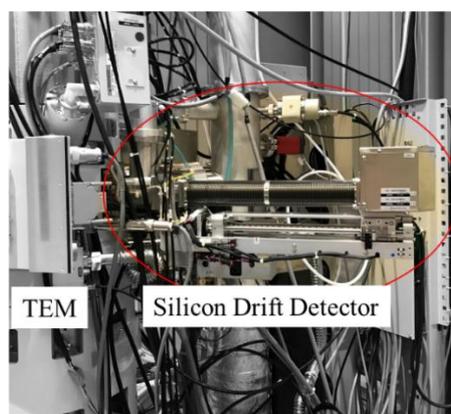
加速された電子を試料に入射すると、試料に存在する原子の内殻電子を励起する(Fig. 2-14a)。励起状態から基底状態に戻る遷移過程(高エネルギー準位である外殻に存在する電子から、低いエネルギー準位である内殻への遷移過程)で、原子の内殻構造に起因するエネルギーを持った特性 X 線が発生する(Fig. 2-14b)。この時、発生する特性 X 線のエネルギーを測定することで、試料内に存在する元素情報を得ることができる。この時発生する特性 X 線の強度を比較、測定することで試料中に含まれる元素種の定量解析を行うことも可能である<sup>14</sup>。



**Figure 2-14.** 特性 X 線の発生の模式図。(a)入射電子により内殻電子から電子がはじき出され、励起状態となる (b)励起状態にある状態から基底状態に戻る (高い準位に存在する内殻電子が低い準位に遷移する遷移する) ときに、その準位差に依存した特性 X 線が発生する。

近年、Silicon Drift Detector (SDD)が EDS 用の検出器として広く用いられるようになってきた。SDD は従来の Si-Li 型検出器に比較し、高速での信号処理が可能であり、検出器形状の自由度が高いため検出器自体の大型化、検出面積の大立体角化が行えるという特徴を有している。本報告では、日本電子製 SDD 各々の検出面積 ; 100 mm<sup>2</sup>を二つ同時に搭載し、高効率で X 線分析を行い試料の解析を行っている。Figure 2-15 に実際の搭載例を示す。TEM ではエネルギーの高い高加速電子を使用し、分析対象もナノスケールとなり電子線が局所に集中するため、試料へのダメージが問題となる。そのため、長時間の元素分析は試料の破壊を伴い、試料の真なる情報を得難くするため高効率で解析を行う事は非常に重要な点となる。

上記 STEM 法と組み合わせることで、電子線走査画像と同期し各元素の特性 X 線強度を得ることで、種々の元素の試料内の二次元元素分布像を得ることが可能である。



**Figure 2-15.** 透過型電子顕微鏡に装着された Silicon Drift Detector/SDD の例。

### 2.3.5 電子線トモグラフィー / Electron Tomography (ET)

TEM で得られる情報は、試料情報を電子線入射方向に投影した二次元情報となり、試料情報の  $z$  方向成分を得ることは困難である。一方で X 線を用いて試料の三次元情報、 $z$  方向の断面情報を得る Computed Tomography(CT)法は、材料分野や医療分野などで広く用いられている<sup>15-16</sup>。TEM に CT 法を適応することで試料の三次元情報を得る手法を電子線トモグラフィー法(ET)と呼ぶ。TEM で得られる様々な情報と組み合わせることで、ナノスケールの情報を三次元空間で解析することが可能となる<sup>17,18</sup>。

電子線トモグラフィーでは、Figure 2-16 に示すような二段階での三次元再構築構築が行われる。第一段階として、TEM 内で試料を連続傾斜し、一連の二次元連続傾斜像を取得する。次にラドン-逆ラドン変換を用いて、試料の三次元情報を可視化する。

本研究では高傾斜用試料ホルダを用いて、TEM 内で試料の連続傾斜像の取得を行った。信号種として STEM-HAADF 像および EDS 元素分布像を用いた<sup>19,20</sup>。試料の二次元組成情報を得、得られた画像から三次元再構成を行うことで、試料の三次元情報を可視化することを行った。連続傾斜 STEM 像、連続傾斜 EDS 像の取得、三次元情報の可視化には、System In Frontier (SIF) 社製 TEMography ソフトウェアを用いた。

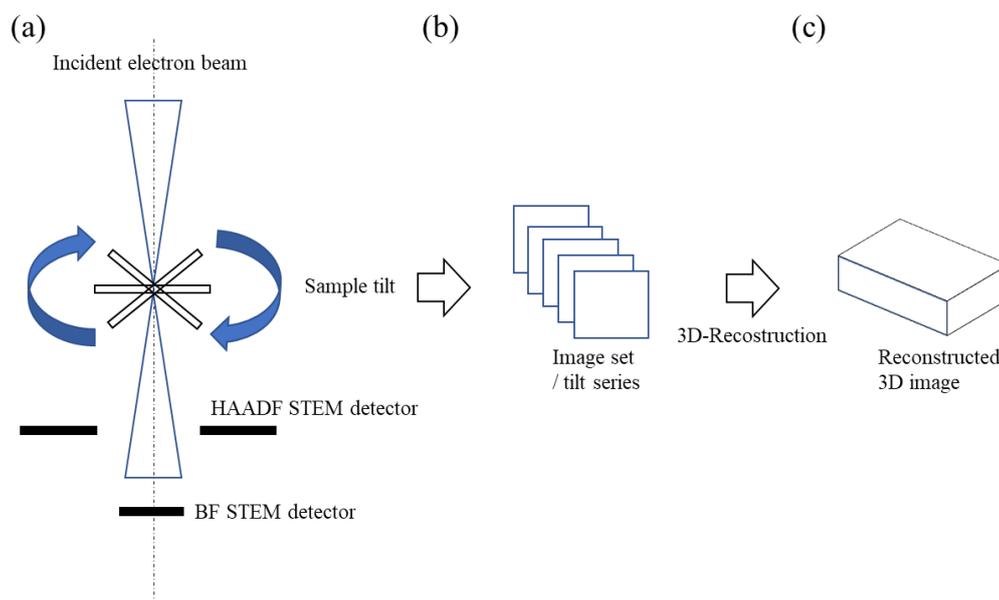


Figure 2-16. 電子線トモグラフィー / ET 法の流れ

透過型電子顕微鏡内で試料を連続で傾斜し、傾斜ごとに試料情報を投影した種々の信号を取得する(a)。結果として試料を電子線入射方向に投影した傾斜シリーズの画像群が作製される(b)。これを計算機上でバックプロジェクションし、試料の三次元情報とする(c)。測定する信号を選択することで、三次元元素分布も可視化することが可能である。

### 2.3.6 電子エネルギー損失分光法 / Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)

加速された一次電子を試料に入射すると、対象となる試料と種々のエネルギーの授受過程を経て、一部の電子は非弾性散乱され、そのエネルギーを失う。Figure 2-17 に示すように一次電子のエネルギー損失過程は、10 - 50 eV 程度のエネルギー損失の Low-loss EELS(プラズモン励起、バンド間遷移)、数 100 eV 以上のエネルギーを損失した High-loss EELS(内殻電子励起過程)に分類される。これらのエネルギーを失った電子群の分光を行うことでエネルギー損失スペクトルを得ることができる<sup>21</sup>。

実際には、試料下部に磁場型分光器を配置し、エネルギー損失した電子を分光し、選択することで試料情報の解析を行う。TEM-EELS 法で得られる信号は、2.3.4 で示した EDS 法(エネルギー分解能; 130 eV 程度)に比較し、エネルギー分解能が 0.1 ~ 1 eV 程度高いため、試料の化学結合情報の解析も可能となる。

本研究では、米国 Gatan, Inc.社製 Gatan Imaging Filter Quantum-ER (GIF-ER)を用いて EELS スペクトルの収集を行った。Low-loss EELS 信号を用いて価電子の集団励起によるナノ粒子近傍での表面プラズモン共鳴の可視化を行い、High-loss EELS 信号により内殻電子励起の信号であるコアロススペクトルを用いる事で試料の元素情報の可視化を行った。EELS 法のエネルギー分解能は、主として試料に入射する一次電子のエネルギー分解能に依存するため、電子線源の選択が重要となる。本報告では、通常のショットキー型電子銃(zero-loss 半値幅 ; 0.4 ~ 1 eV 程度)に比較し、高いエネルギー分解能を有する冷陰極型電子銃; Cold-type Field Emission Electron Gun /CFEG (Zero-loss 半値幅 ; 0.25 ~ 0.5 eV)を用いて解析を行った。

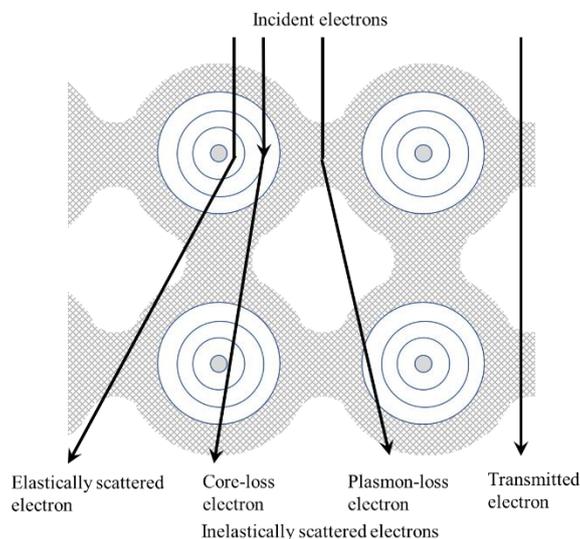


Figure 2-17. interaction between incident electrons and a material

### 2.3.7 EELS を用いた表面プラズモン共鳴の可視化

本研究では、EELS 法を用いてナノ粒子周囲の表面プラズモン共鳴の可視化を行った。TEM-EELS では、赤外から紫外波長の光学情報をナノスケールで測定することが可能である。

高加速された一次電子がナノ粒子の近傍を通過するとき、粒子の周りの表面プラズモン共鳴を誘起し、その過程でエネルギーを失う。この過程でのエネルギー損失は、数 10 eV 程度の損失エネルギーの Low-EELS 領域に現れる。この時、得られる情報は、電子線入射方向  $z$  方向に投影した局所的な電場密度；full-electromagnetic local density of state(EMLDOS)に対応することが知られており、TEM-EELS を用いる事でナノレベルでの光電場強度を可視化することができる<sup>22, 23</sup>。

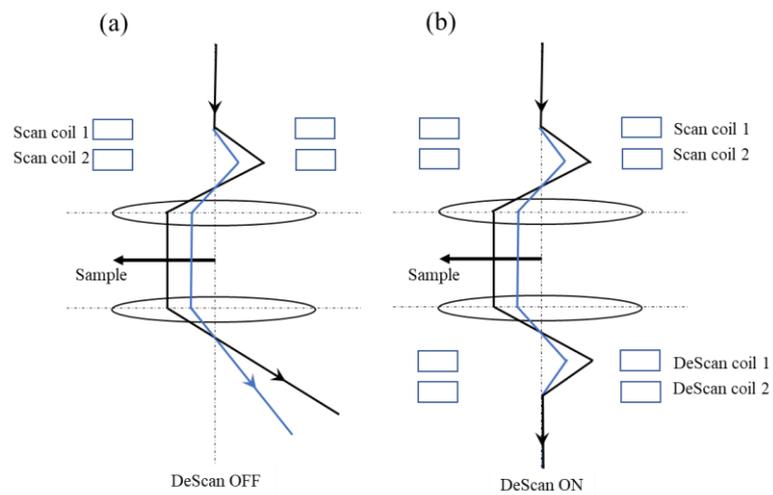
本研究では、STEM 機能と組み合わせることで粒子周りの表面プラズモン共鳴を二次元的に可視化し、解析を行った。高速電子による EELS による解析では、エネルギーの放射過程であるカソードルミネッセンスとは異なり、電子によるナノ粒子の周りの電場の励起過程を漏れなく観測するため、ブライトモードのみならずダークモードも検出が可能であり、粒子の光学特性を包括的にナノレベルで解析が可能である<sup>24, 25</sup>。

### 2.3.8 DeScan 機能 / 電子線振り戻し機能

TEM などで偏向コイルなどを用いて、電子プローブを試料上で走査する際、理想的には試料後段で電子線は一点に収束する。しかしながら実際には Figure 2-18a に示すように試料上の走査に付随して、試料後段では電子線が傾き、光軸が一点には定まらない状態となっている。これを防ぐためには、電子線ではなく試料側を走査する手法が考えられる<sup>26</sup>。一方で、試料を走査することは、走査の速度と精度に制限があるため用途が限られる。電子線を走査する際に問題となる試料後段での電子線の動きは、EELS 分光器の入射点においても同様であり、最終的には EELS スペクトルに悪影響を及ぼし、EELS 信号のエネルギー分解能の悪化させる要因となる。この試料後段の電子線の動きは、STEM 倍率に依存し、低倍率で広い視野を観察しようとした際に影響が大きくなる。特に本研究で対象とするような Low-loss EELS/表面プラズモン共鳴の可視を行おうとする際にはおおきな問題となりうる。

本研究で用いた JEM-F200 では Figure 2-18b に示すように試料後段に存在する視野ずれ補正用の偏向コイルを用い、DeScan 機能の開発を行った<sup>27, 28</sup>。DeScan 機能は、通常の電子線走査に用いる試料前段の偏向コイルと、後段の電子線振り戻し用偏向コイル、それらを制御する電気回路から構成される。

実際には試料前段での電子プローブの走査と同期し、試料後段でも電子線の走査を行い、電子線を光軸上に振り戻すことで、Figure 2-18b に示すように試料後段での電子線の動きを最小化することが可能である。この DeScan 機能を用いる事で、高いエネルギー分解能を維持したまま、広い視野での EELS マップの取得が可能となる。



**Figure 2-18.** DeScan 機能有無による電子線の振る舞いの違い。(a) DeScan 機能なし (b) DeScan 機能あり。DeScan 機能を有することにより電子線を試料後段で光軸上に振り戻すことが可能となり、電子顕微鏡由来のアーティファクトを低減することが可能となる。

#### 2.4. 参考文献

- 1 Tesler, A. B.; Chuntunov, L.; Karakouz, T.; Bendikov, T. A.; Haran, G.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. Tunable Localized Plasmon Transducers Prepared by Thermal Dewetting of Percolated Evaporated Gold Films. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (50), 24642–24652.
- 2 Karakouz, T.; Tesler, A. B.; Sannomiya, T.; Feldman, Y.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. Mechanism of morphology transformation during annealing of nanostructured gold films on glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (13), 4656–4665.
- 3 岡本隆之・梶川浩太郎：プラズモニクス—基礎と応用 / 講談社サイエンティフィック編, 講談社, 2017
- 4 上野更生・三澤弘明：プラズモンの化学 科学の要点シリーズ 29 / 日本化学会編, 協立出版社, 2019
- 5 Bohren, C. F.; Huffman, D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; John Wiley & Sons New York, 1983.
- 6 Johnson, P. B.; Christy, R. W., Optical Constants of Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, 6 (12), 4370-4379.
- 7 Langhammer, C.; Yuan, Z.; Zoric, I.; Kasemo, B. Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures. *Nano Lett.* **2006**, 6 (4), 833-838.
- 8 Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4370–4379.
- 9 Langhammer, C.; Yuan, Z.; Zorić, I.; Kasemo, B. Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures. *Nano Lett.* **2006**, 6, 833–838.
- 10 今野豊彦：物質からの回折と結像—透過電子顕微鏡法の基礎, 共立出版社, 2003.
- 11 Pennycook, S. J.; and Nellist, P. D. *Scanning Transmission Electron Microscopy Imaging and Analysis*, Springer, 2011.
- 12 Cowley, J. M.: Image contrast in a Transmission Scanning Electron Microscope. *Appl. Phys. Lett.*, **1969**, 15, 58-59.
- 13 Spence, J. C. H.; Subramanian, G.; Musumeci, P. Hollow cone illumination for fast TEM, and outrunning damage with electrons. *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2015**, 48, 214003.
- 14 Shindo, D.; Oikawa, T.; *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*; Springer Japan, 2002
- 15 Cormack, A. M. Representation of a Function by Its Line Integrals, with Some Radiological Applications. *J. Appl. Phys.* **1963**, 34, 2722.
- 16 Cormack, A. M. Representation of a Function by Its Line Integrals, with Some Radiological Applications. II. *J. Appl. Phys.* **1963**, 35, 2908.

- 17 馬場則男, 陣内浩司 : 電子線トモグラフィー法 その1 ; 原理、顕微鏡 2010, 45 (1), 37-41.
- 18 古河弘光 : TEM トモグラフィ, まてりあ, **2022**, 61 (1), 35-43.
- 19 青山佳敬 : EDS トモグラフィーによる三次元元素分布解析, まてりあ, **2022**, 61 (2), 89-93.
- 20 Möbus, G.; Doole, R. C.; Inkson, B. J., Spectroscopic electron tomography, *Ultramicroscopy*, **2003**, 96, 433-451.
- 21 Egerton, R. F.; *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*; Springer New York, 2011
- 22 de Abajo, F. J. G.; Kociak, M., Probing the photonic local density of states with electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100 (10), 106804.
- 23 Losquin, A.; Kociak, M., Link between Cathodoluminescence and Electron Energy Loss Spectroscopy and the Radiative and Full Electromagnetic Local Density of States. *ACS Photonics* **2015**, 2 (11), 1619-1627.
- 24 Koh, A. L.; I, Antonio.; Fernadez-Dominguez; McComb, D. W.; Maier, S. A.; Yang, J. K. W. High-Resolution Mapping of Electron-Beam-Excited Plasmon Modes in Lithographically Defined Gold Nanostructures, *Nano Lett.* **2011**, 11, 3, 1323-1330
- 25 Schmidt, F. P.; Ditbacher, H.; Hohenester, U.; Hohenau, A.; Hofer, F.; Krenn, J. R. Dark Plasmonic Breathing Modes in Silver Nanodisks. *Nano Lett.* **2012**, 12, 11, 5780-5783
- 26 Takeguchi, M.; Hashimoto, A.; Shimojo, M.; Mistuishi, K.; Furuya, K., Development of a stage-scanning system for high-resolution confocal STEM. *J Electron Microsc.* **2008**, 57, 4, 123-127.
- 27 Yasuhara, A. et.al. Observation of Magnetic Field in STEM by using Blade-shape aperture with DeScan Function, *Abstract MandM2015*, PDP 19-108
- 28 Yasuhara, A. et.al. Development of Multi-Purpose Transmission Electron Microscope / JEM-F200, *Abstract MC*. 2015

## 第3章 Ag ナノ粒子を用いた解析手法の確立

### 3.1 背景と目的

金属プラズモニック構造体は、局在型表面プラズモン共鳴に基づく光学特性を示す。また、局在型表面プラズモンに基づく光学共鳴は粒子周辺に局在することが知られている。局在型表面プラズモンによる共鳴波長は、ナノ構造体の材料の誘電率、形状、大きさ、構造体の周りの環境に依存する<sup>1,2</sup>。そのため TEM による解析では、ナノレベルでプラズモニック材料の構造を知ることができ、さらに TEM-EELS を用いる事でその光学共鳴を可視化できるため<sup>3,4</sup>、構造と光学特性を同時に比較することができる強力な解析手段である。本章では、典型的なプラズモニック材料である Ag ナノ粒子を対象とし、TEM-EELS を用いてナノ粒子の周辺の局所電荷密度を測定し、ナノ粒子の周辺の局在型表面プラズモン共鳴の可視化を目的とした。また測定における問題点と対応策を検討し、局在型プラズモン共鳴の可視化を行うための手法の確立を行った。

### 3.2 実験と結果

#### 3.2.1 Dewetting 法による Ag ナノ粒子の作製

純 Ag をターゲットとし、SiO<sub>2</sub> 基板および、TEM 観察用 SiO<sub>2</sub> 膜上に Dewetting 法を用いて、ナノ粒子の作製を行った。粒子形成後、Ag ナノ粒子が空気中で酸化されるのを防ぐため、厚さ 2 nm 程度のカーボンの蒸着を行い保護膜とした。

Figure 3-1 に作成された Ag ナノ粒子の TEM-BF 像を示す。得られた TEM-BF 像からガラス基板上に扁平な島状(長軸 100 nm x 短軸 50 nm)の粒子が作製されていることが分かる。また TEM 像から粒内に結晶粒界が認められ、Ag ナノ粒子は多結晶であることが明らかとなった。

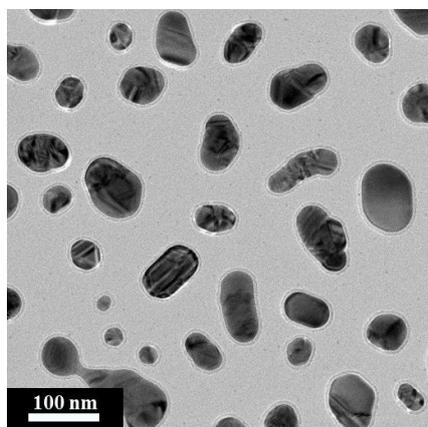


Figure 3-1. Dewetting 法により作成された Ag ナノ粒子の TEM-BF 像

### 3.2.2 Ag ナノ粒子の光学特性 / 吸収散乱スペクトル測定

Dewetting 法により作成された Ag ナノ粒子について、バルク光学特性を測定した結果を Figure 3-2 に示す。吸収散乱スペクトルの結果から波長 430 nm 近辺にピークが観察されており、Ag ナノ粒子の局在型表面プラズモン共鳴により光学共鳴が生じていることが分かる。

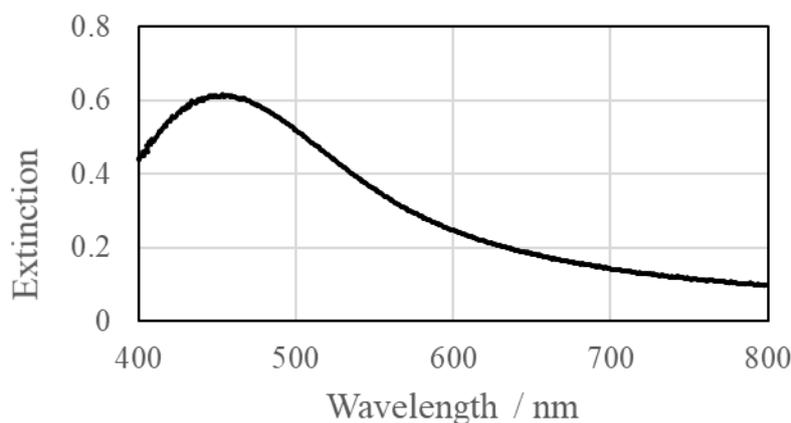
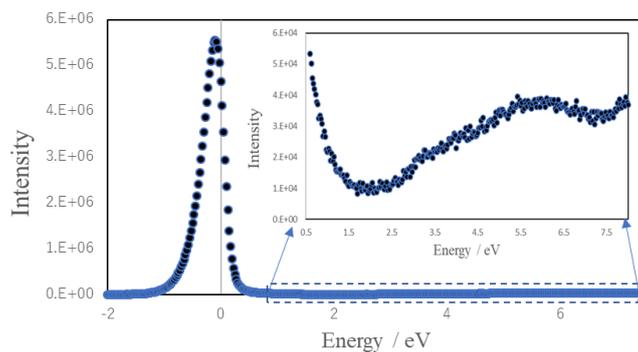


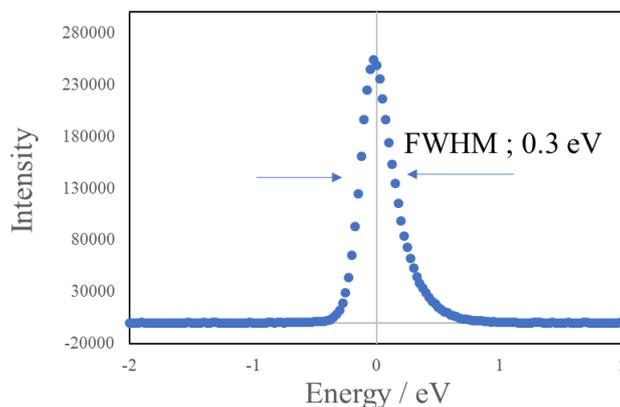
Figure 3-2. Ag ナノ粒子の吸収散乱スペクトル。

### 3.2.3 冷陰極型電子銃/CFEG を用いた EELS 解析

可視光波長に相当する局在型表面プラズモン共鳴の可視化には、低エネルギー損失 EELS (Low-loss EELS) 測定を必要とする。EELS 測定における低エネルギー領域では、電子損失を伴わない弾性散乱電子からの Zero-loss peak と目的のピークとの分離が重要となる。通常、Figure 3-3 に示すように目的となる低エネルギー損失領域のピークに対して Zero-loss peak の強度は 100 倍から 1000 倍程度の強度を持つため分離が困難である。目的とするピークを精度よく抽出するためには、Zero-loss peak のエネルギー幅（半値幅）を小さく抑えることが重要となる。本研究では高いエネルギー分解能を有する CFEG を電子源とする JEM-F200 を使用し、Zero-loss peak のエネルギー幅の低減を行い、表面プラズモン共鳴の解析を行っている<sup>5</sup>。Figure 3-4 に CFEG を用いて取得した EELS の Zero-loss peak の例を示す。CFEG を用いる事で 0.3 eV のエネルギー分解能を達成することが可能であることがわかる<sup>6</sup>。



**Figure 3-3.** TEM-EELS の例。Zero-loss peak を示すとともに、拡大した低エネルギー損失領域の拡大を挿入。Zero-loss に比較し、低エネルギー損失領域の EELS 信号強度が 100 倍から 1000 倍異なることが分かる。



**Figure 3-4.** CFEG を用いた取得した Zero-loss peak の例。

### 3.2.4 TEM-EELS による局在型表面プラズモン共鳴の解析

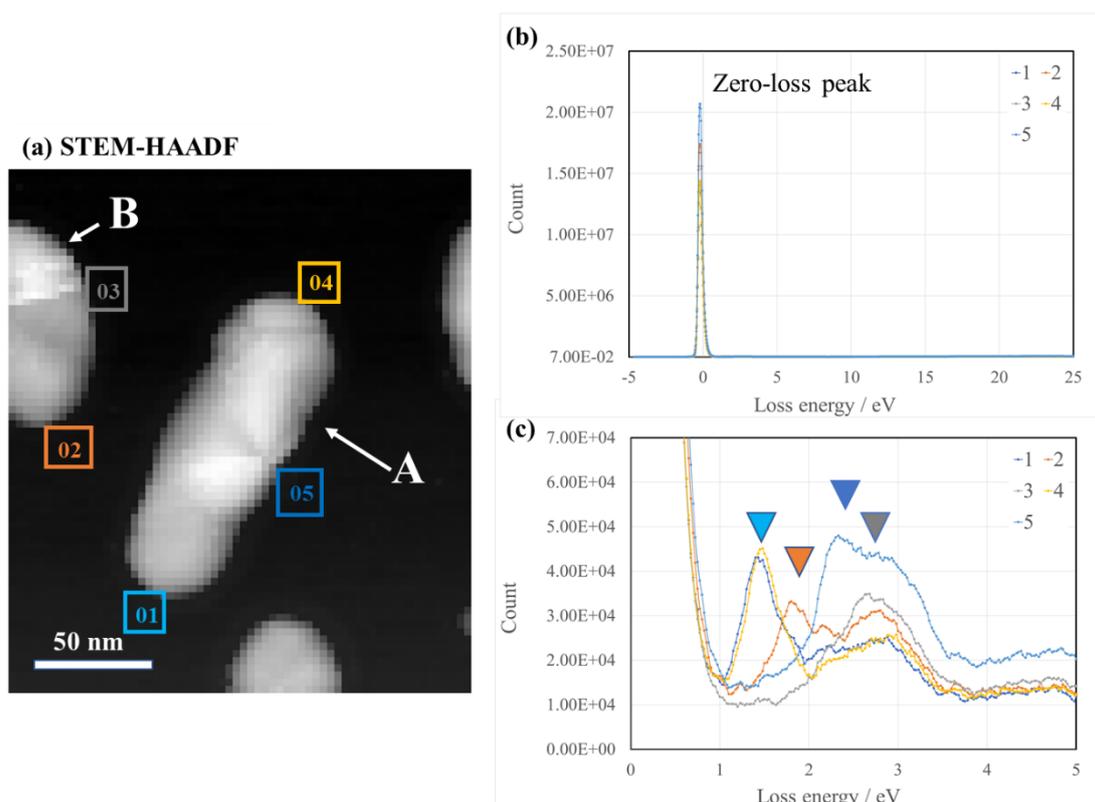
Ag ナノ粒子を対象として、JEM-F200 (加速電圧 ; 200 kV) を用いて STEM-EELS マッピングを行い、局在型表面プラズモン共鳴の可視化を行った。EELS の測定には Gatan, Inc. 製 GIF-Quantum-ER を用いて解析を行った。

Figure 3-5 に Ag ナノ粒子の Low-loss EELS のマッピング結果を示す。マッピング結果のデータには、測定点すべての EELS スペクトルが保存してあるため、後処理で視野の中の任意の場所のスペクトルを抽出し、解析を行うことが可能である。STEM-HAADF 像(a) 中に示す矩形 No.1~5 の場所から抽出した EELS スペクトルを Fig. 3-5(b-c) に示す。STEM-HAADF 像の結果から中央部に長軸 100 nm x 短軸 50 nm 程度のナノ粒子 ; A、左端に長軸 50 nm x 短軸 25nm 程度のナノ粒子 ; B が確認されている。

EELS において可視光領域の表面プラズモン共鳴は、Fig. 3-5b に示す Zero-loss の周辺のおおよそ 0 ~ 5 eV の Low-loss EELS での強度に対応する。解析対象となる Low-loss 領域

(0 ~ 5 eV)の注目領域を拡大し Fig. 3-5c に示す。Fig. 3-5c の結果から粒子の形状によって共鳴するエネルギー値が変化し、測定点毎に異なるピークが観察されているが明らかとなっている。

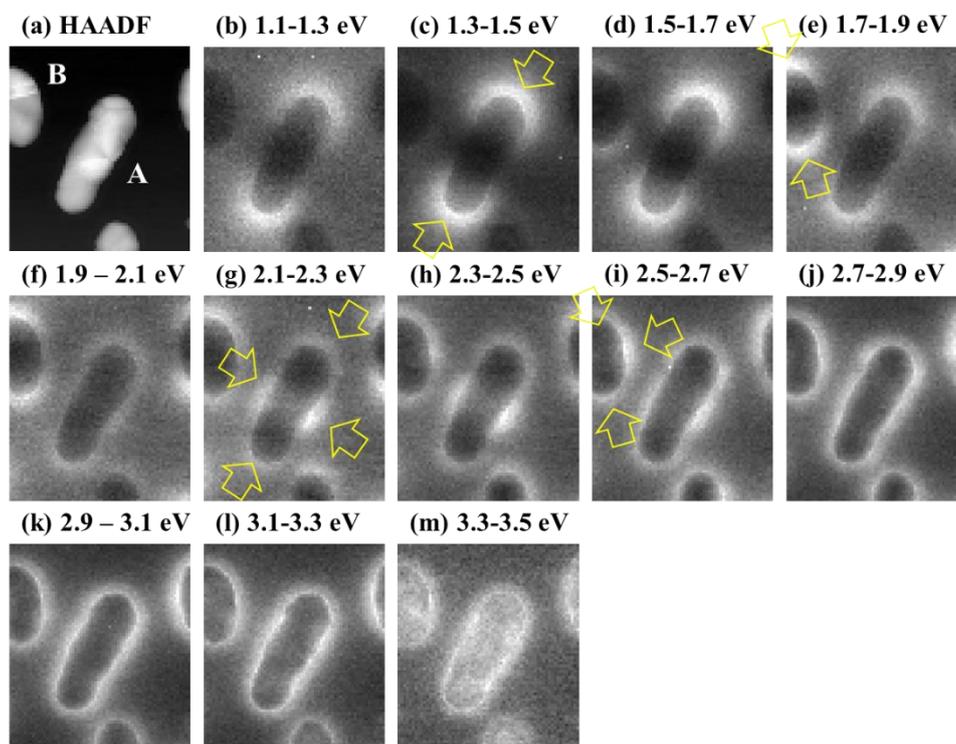
ナノ粒子 A の長軸方向 No.1, 4 では 1.5 eV と 3 eV 付近にピークが観察され、短軸方向 No.5 では 2.2 eV、3 eV 付近にピークが観察されている。ナノ粒子 B の長軸方向 No. 2 では 1.8 eV 付近、短軸方向 No.3 では 2.8 eV 付近にピークが観察される。約 3 eV の高エネルギー側のピークはすべての粒子において観察され、Fig. 3-2 で見られた 400 nm 程度の光学共鳴波長に相当する。そのため高エネルギーのピークについては Ag の誘電関数による効果を含むと考えられる。一方で、1-2.5 eV 程度の低エネルギー側のピークについては、粒子の形状の効果に寄与する共鳴と考えられる。粒子 A, B を比較すると、ロッド状にのびた粒子 A の共鳴が低エネルギー側にシフトしており、光学特性におけるレッドシフトに相当する。



**Figure 3-5.** Low-Loss EELS による局在型表面プラズモン共鳴の可視化。(a)Ag ナノ粒子の STEM-HAADF 像。図(a)中、A と B の粒子を本文中で取り上げ、解析を行っている。STEM-HAADF 像(a)に示す矩形領域から取得された EELS スペクトル(b)とその拡大スペクトル(c)。

Figure 3-6 に STEM-HAADF 像に示すナノ粒子について局在型表面プラズモン共鳴の可視化を行った結果を示す。Low-loss EELS のマッピングについて損失エネルギーを選択することで、Figure 3-6(b-m)に示すナノ粒子の周りの各エネルギーの光電場分布を可視化している。Fig.3-6 b-c に示す 1.1-1.7 eV の損失エネルギーでは、矢印で示すナノ粒子 A の長軸方向に沿って双極子によるプラズモン共鳴が可視化されている。1.5-2.1 eV (d-f) では、ナノ粒子 B の双極子共鳴が確認される。2.1-2.5 eV(g-h)、2.5-2.7 eV(i) ではナノ粒子 A および B について矢印で示す四重極子による表面プラズモン共鳴が確認できる。1.1-1.5 eV の損失エネルギーは波長 1000 nm の光に相当し、2.1-2.5 eV は 500 nm に相当し、それぞれ双極子、四重極子の共鳴に相当することが分かる。

また、3 eV 付近のエネルギー帯についてはすべての粒子で共鳴が観察され、Ag の誘電率による効果が観察されていることが分かる。TEM-EELS を用いる事でナノレベルでの微細構造とその光学特性を直接的に議論することが可能であることが分かる。



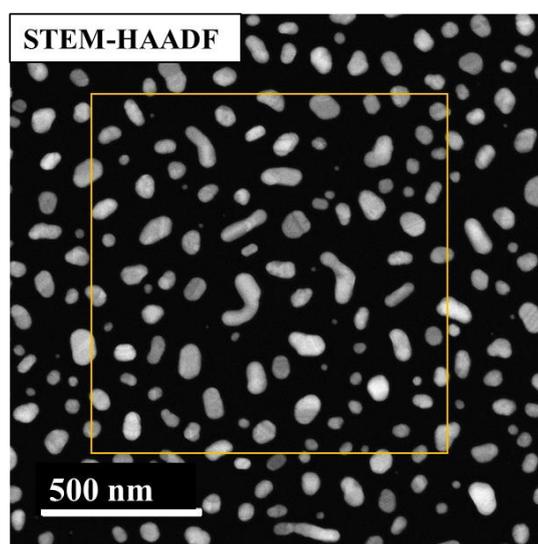
**Figure 3-6.** Ag ナノ粒子の STEM-HAADF 像(a)と Low-EELS マッピングから損失エネルギーを選択し、可視化した局在型表面プラズモン共鳴(b-m)。それぞれの画像上部に選択したエネルギー値を示す。損失エネルギーの違いにより双極子、四重極子共鳴が観察されている。

### 3.2.5 DeScan 機能を用いた広域 Ag ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の可視化

TEM-EELS を用いる事でナノ領域での光学特性の評価が可能である。一方で、電子線を

試料上で走査する場合、その電子線の走査は試料を透過した後の結像系での電子線の動きを誘発する。その際に EELS 測定系において測定原点が動き、スペクトル自体がシフトしてしまうという現象が起きてしまう。この試料後の電子線の動きは、走査領域の広さ（倍率）に依存し、広い視野は必然的に結像系での電子線の動きが大きくなってしまう。高エネルギー分解能での EELS 測定を必要とする表面プラズモン共鳴を可視化するには、この電子線の動きが測定結果にアーティファクトを生じ、測定解析を困難にすることとなる。本章では、試料上での電子線走査に同期して試料後段での電子線走査機能である DeScan 機能を利用し、飛躍的広い視野での高エネルギー分解能 EELS マッピングを実施し、解析を行った<sup>7,8</sup>。

Figure 3-7 に本章で DeScan 機能を利用し、表面プラズモン共鳴の可視化を行った領域を示す。図中に示す矩形が Low-loss EELS マッピングを行った領域である。通常の Scan 機能(DeScan 機能無し)で取得した Low-Loss EELS マッピングである Figure 3-6 と比較し、約 10 倍広い領域で Low-loss EELS マッピングが行うことが可能である。広域でデータの取得を行うことで、様々な形状、大きさの粒子が視野中に含まれていることが分かる。

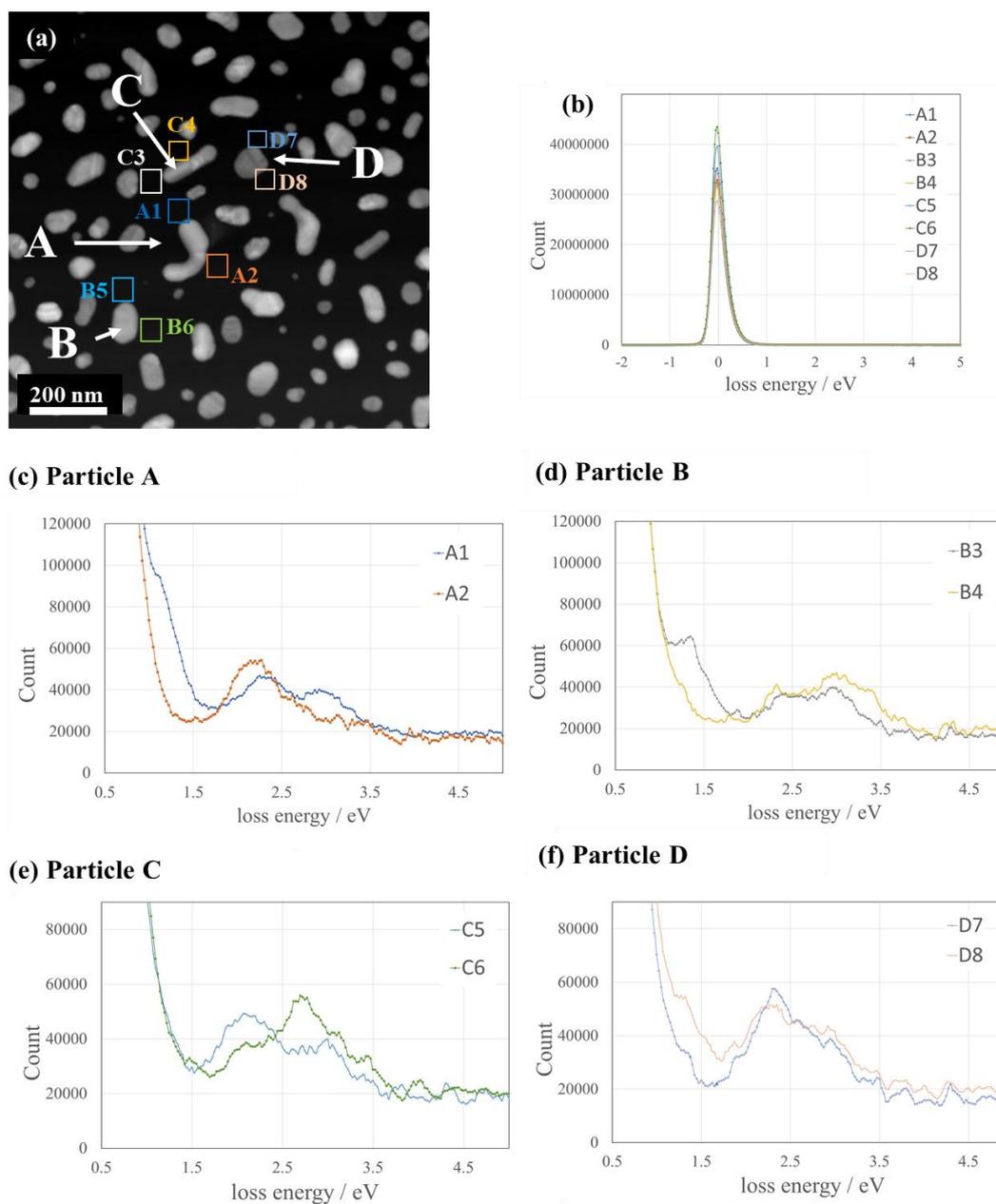


**Figure 3-7.** DeScan 機能を使用した Ag ナノ粒子の STEM-HAADF 像。図中矩形は、Figure 3-8 で示す Low-EELS マッピングを実施した取得領域を示す。DeScan 機能を使用することで飛躍的広い視野で高分解能 EELS マッピングを実施することが可能となる。

Figure 3-8 に DeScan 機能を用いて取得した Ag ナノ粒子の Low-Loss EELS スペクトルの結果を示す。Fig.3-8 (c-f)は、STEM-HAADF (a)中に示すナノ粒子周辺の矩形領域(A1-D8)から抽出した EELS スペクトルとその Low-loss 領域での拡大を示す。

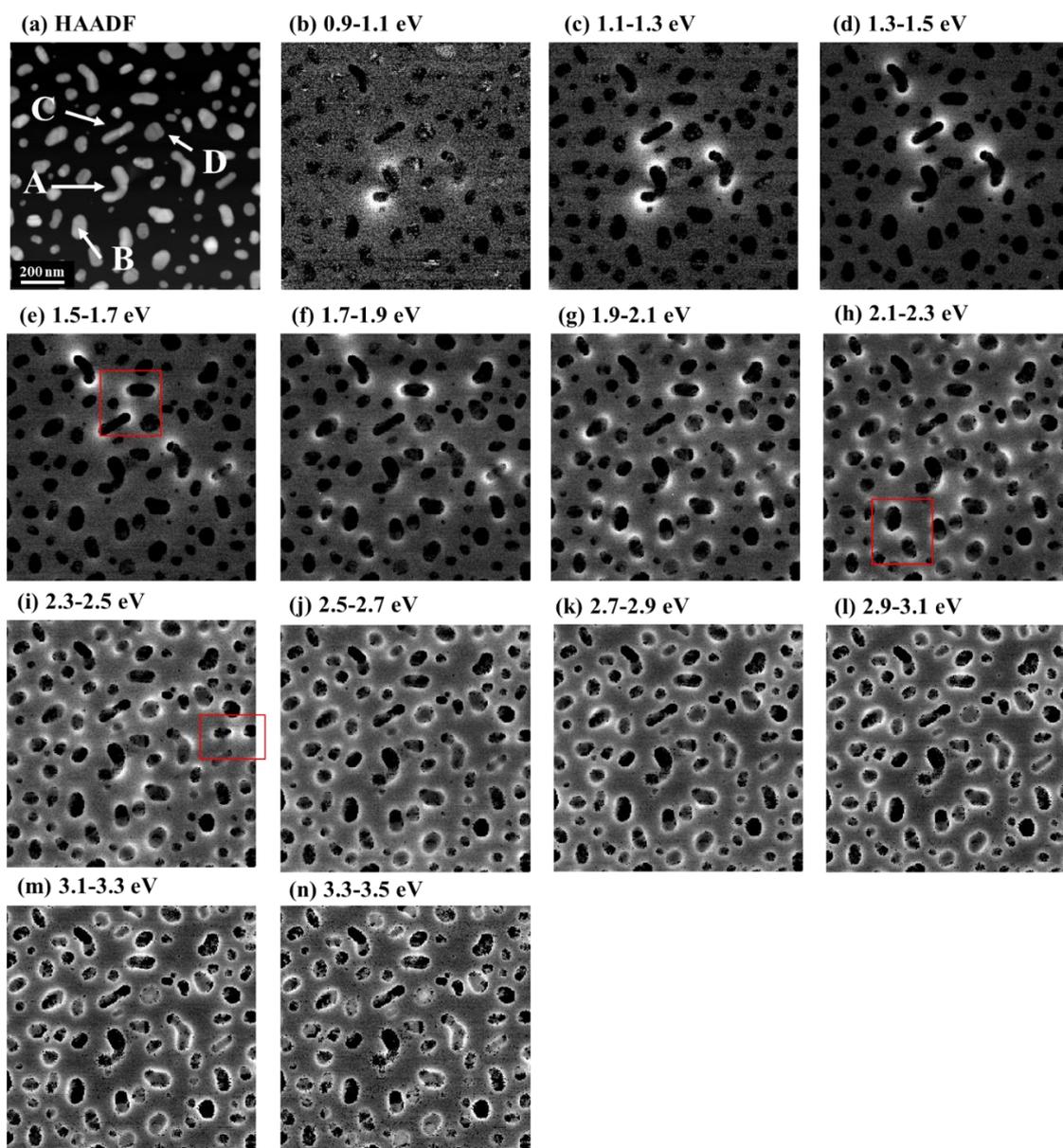
Fig.3-8 c 中に示すブーメラン状粒子 A の腕部（領域 1）のスペクトルには 1.2 eV、2.3

eV, 3.0 eV 付近でピークが見られ、エルゴ一部（領域 2）では、2.2 eV のピークが観察されている。伸長ナノ粒子 C の長軸方向（領域 3）では 1.4 eV、短軸では 2.3 eV 程度のピークが観測される。Fig.3-8 d に示す楕円形状粒子 B（領域 4, 5）では、長軸方向 2 eV、短軸 2.3 eV 程度のエネルギーのピークが観察されている。粒子 B および C を比較すると、粒子 B で観察された損失エネルギーが低エネルギー側（長波長側）にシフトしており、ナノ粒子の大きさが増することにより、長波長側へ共鳴波長が変化するナノ構造体における大きさの効果が表れていることが分かる。三角形粒子 D では、1.2 eV、2.3 eV 付近にピークが観察されている。



**Figure 3-8.** DeScan 機能を使用した Ag ナノ粒子の STEM-HAADF 像(a)。図(a)中に示す矩形領域の EELS スペクトル(b)と各々の粒子の EELS スペクトルの拡大図(c-f)。Low-loss 領域では粒子の形状と測定箇所に従い共鳴エネルギーが変化する EELS スペクトルが取得されている。

Figure 3-9 に DeScan 機能を使用し取得した Low-loss EELS マッピングを用いて、表面プラズモン共鳴の可視化を行った結果を示す。Fig. 3-9a に STEM-HAADF 像を示し、Low-loss EELS でのエネルギーを選択し、可視化した表面プラズモン共鳴を Fig. 3-9(b-n) に示す。1 eV 程度の低エネルギー側から 2 eV 付近の高エネルギー側に損失エネルギーが移行するに従い、粒径が大きい粒子 A から C, B そして小さい粒子 D へと共鳴が移行していく様子が捉えられており、粒子の大きさの効果が観測されている。また、A に示すようなブーメラン形状の粒子では低エネルギー側で腕部の共鳴が見られ、1.7-2.3 eV 付近ではエルボー部分で共鳴が生じていることが分かる。形状効果によってプラズモン共鳴が端部に集中し、高い局所光電場強度となっていることが推測される。伸長粒子 C では 1.2 eV 付近で長軸方向に沿った双極子共鳴が観察され、2.2 eV 付近では短軸方向にも共鳴がみられ四重極子振動が観察されている。また、Fig.3-9 (e, h, i) 中に赤矩形に示す領域では、近接する粒子間では各粒子のプラズモン共鳴が接続し、粒子間で局所的に電場が増強されている様子が捉えられている。Figure 3-6 と同様 3 eV 付近では粒子全体で共鳴が観察され、Ag の誘電率による共鳴と考えられる。



**Figure 3-9.** DeScan 機能を使用した Ag ナノ粒子の STEM-HAADF 像(a)と Low-Loss EELS マッピングから損失エネルギーを選択することで可視化された表面プラズモン共鳴(b-n)。図上部には選択した損失エネルギー値が示されている。図中に示す矩形は表面プラズモン共鳴が粒子間で強められている様子が捉えられている。DeScan 機能を用いる事で数  $\mu\text{m}$  という広い領域において高分解能 EELS マッピングを実施することが可能となり、一度に複数のナノ粒子の表面プラズモン共鳴を解析することができる。

### 3.3 結論

本章では、Dewetting 法を用いて Ag ナノ粒子を作製し、TEM を用いて解析を行った。

ナノ粒子は長軸 100 nm x 短軸 50 nm 程度のナノ粒子をはじめとして、ブーメラン形状ナノ粒子など多様な形状、大きさの粒子が作製されていることを確認した。Dewetting 法を用いることで、広範囲にナノ粒子を作製することが可能であることが分かる。

TEM-EELS を用いた Low-loss EELS の解析により、局在型表面プラズモン共鳴によって EELS による損失エネルギー値が変化することを確認した。Low-loss EELS マッピングによりナノ粒子の形状や大きさによって局所光電場強度分布が変化する。材料固有の値である誘電率を制御するだけでなく、粒子の構造や大きさをコントロールすることがバルクの光学特性を制御するために重要であることがわかる。

さらに CFEG と DeScan 機能を有する TEM を用いて Low-loss EELS マッピングを行うことで数 $\mu\text{m}$  超の広域のプラズモン共鳴を可視化することができた。この機能により一度に様々な粒子の局所光電場強度分布を可視化することが可能である。また、広範囲を可視化することでナノ粒子間の表面プラズモン共鳴が結合し、局所電場が増強されている様子を直接とらえることが可能である。この協奏現象は、局所的な光強度を高めることが可能であるためナノレベルでの光触媒やセンサーを考えるうえで重要な知見となることが考えられる。

### 3.4 参考文献

- 1 小野篤史：プラズモニクス・メタマテリアルの徹底理解～基礎から応用技術、最新研究事例まで～、情報機構セミナー資料、情報機構 2022.
- 2 岡本隆之・梶川浩太郎：プラズモニクス—基礎と応用 / 講談社サイエンティフィック編, 講談社, 2017.
- 3 Abajo, F. J. G. D.; Kociak, M. Probing the Photonic Local Density of States with Electron Energy Loss Spectroscopy. Article. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, No. 106804.
- 4 Losquin, A.; Kociak, M. Link between Cathodoluminescence and Electron Energy Loss Spectroscopy and the Radiative and Full Electromagnetic Local Density of States. *ACS Photonics* **2015**, 2, 1619–1627.
- 5 Yasuhara, A. et.al. Development of Multi-Purpose Transmission Electron Microscope / JEM-F200, Microscopy Conference Abstract. 2015.
- 6 Kohno, Y.; Okunishi, E.; Tomita, T.; Ishikawa, I.; Kaneyama, T.; Ohkura, Y.; Kondo, Y.; Isabell, T. Development of a Cold Field-Emission Gun for a 200kV Atomic Resolution Electron Microscope. *MICROSCOPY AND ANALYSIS NANOTECHNOLOGY SUPPLEMENT* 2010, 59-61.
- 7 Yasuhara, A. et.al. Observation of Magnetic Field in STEM by using Blade-shape aperture with DeScan Function, Microscopy and Microanalysis Abstract, 2015 PDP 19-108.
- 8 Inoue, S.; Yasuhara, A.; Ai, H.; Hochella, M.F.; Murayama. M. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **2019**, 258, 79-96.

## 第4章 Ag-Cu ナノ粒子の構造と光学特性の解析

### 4.1 背景と目的

Ag, Cu などからなる金属プラズモニック構造体は、局在型表面プラズモン共鳴に基づく光学特性を示す。波長以下の領域に局在化した光は、センサーやエネルギー変換などの分野での応用が期待されている<sup>1,4</sup>。局在型表面プラズモンによる共鳴は、構造体の形状や大きさに依存し、また材料の誘電関数を選択することによって制御が可能であるため、様々なナノ粒子の作製と特性が報告されている。これらの中で誘電関数に関しては、材料固有の値であるため、材料を選択し、合金化することで光学特性のコントロールが可能である<sup>5,6</sup>。本章では、Ag-Cu の二元系を選択し、ナノ粒子の作製を行った。Murray により報告された Ag-Cu 二元状態図を Figure 4-1 に示す<sup>7</sup>。Fig. 4-1 に見られるように Ag-Cu はバルク合金において相分離が生じることが知られている。相分離をナノ粒子に導入することで、Ag, Cu それぞれの単相では得られない光学特性を粒子を付加させることが可能となる。

本章では、プラズモニック材料である Ag と Cu を対象とし、Ag-Cu 二元系合金に Dewetting 法を適応し、ナノ粒子を作製する。さらに得られたナノ粒子の光学特性を調査するとともに、ナノ粒子の構造と光学特性の関係を TEM と EELS を用いて解析を行った。

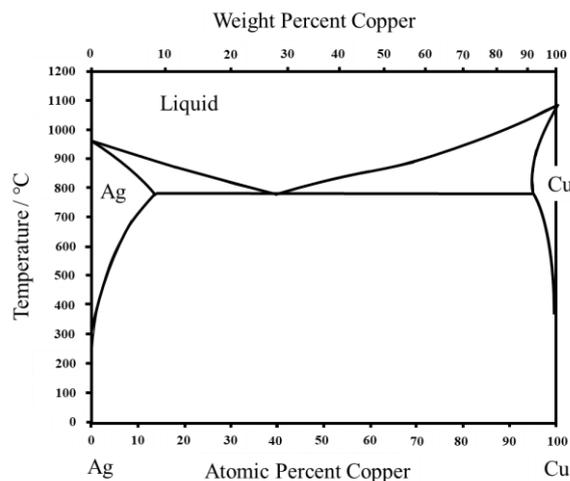


Figure 4-1. Ag-Cu 二元系状態図

### 4.2 実験と結果

#### 4.2.1 Dewetting 法による Ag-Cu ナノ粒子の作製

純 Ag、純 Cu を共晶組成(体積分率 1:1)としタンゲステンボート上で真空加熱し、SiO<sub>2</sub> 基板上に蒸着し、400°C、4 時間、真空度 $\sim 10^{-4}$  Pa 下で加熱することで、ナノ粒子の作製を行った。ナノ粒子の作製後、粒子が空気中での酸化を防ぐため、厚さ 2 nm 程度のカーボンの蒸着を行った。

Figure 4-2 に Dewetting 法により作成された Ag-Cu ナノ粒子の TEM-BF 像を示す。Fig. 4-2a から得られたナノ粒子は、10 ~ 50 nm 程度の楕円形状の粒子となっていることが分かる。Fig. 4-2b から得られたナノ粒子は、10 nm 程度の結晶粒からなる多結晶粒子であることが明らかとなった。詳細にナノ粒子の構造を観察すると粒子の周りに数 nm 程度の非晶質領域が存在することが分かる。

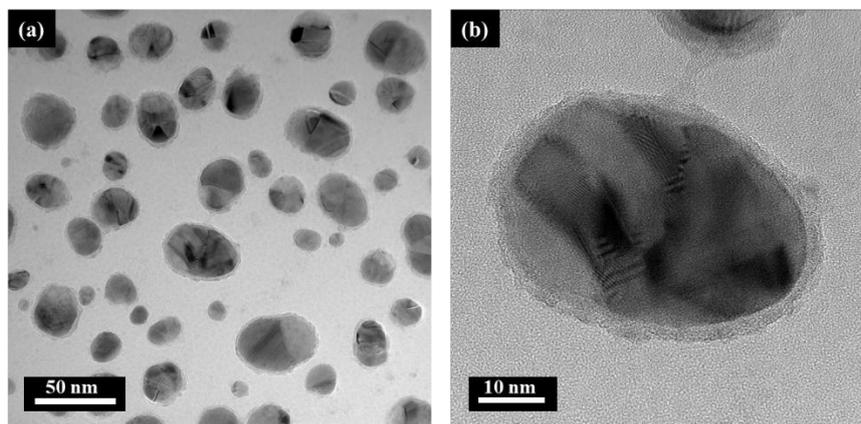
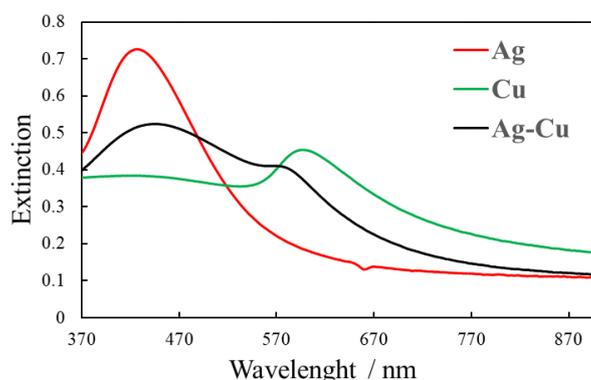


Figure 4-2. Dewetting 法により作成された Ag-Cu ナノ粒子の TEM-BF 像

#### 4.2.2 Ag-Cu ナノ粒子の光学特性 / 吸収散乱スペクトル測定

本章で Dewetting 法により作成された Ag-Cu ナノ粒子について、吸収散乱スペクトルを測定した結果を Figure 4-3 に示す。また、比較として純 Ag、純 Cu の単体の光学特性スペクトルを示している。Fig. 4-3 に示す Ag-Cu 二元系では 450 nm、580 nm 付近に二つのピーク値を示す吸収散乱ピークが見られ、表面プラズモン共鳴に基づく光学共鳴を生じていることが分かる。Ag 単体では 420 nm、Cu 単体では 620 nm 付近にピークが観察されており、本章で作成した試料の光学特性は、それぞれ Ag, Cu を合算したような特性となっていることが分かる。

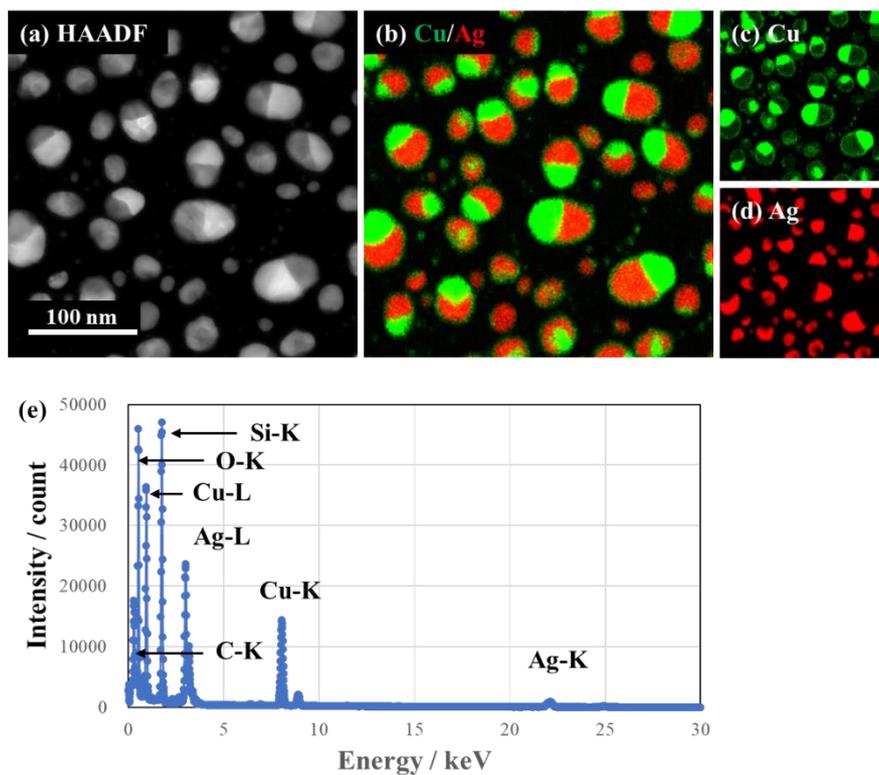


**Figure 4-3.** Ag-Cu ナノ粒子の吸収散乱スペクトル。Ag-Cu ナノ粒子の酸化を防ぐため、Dewetting による粒子作成後、厚さ 2-3 nm 程度のカーボン蒸着を行っている。比較のため純 Ag および純 Cu 単体の吸収散乱スペクトルを赤線、緑線でそれぞれ示している。

#### 4.2.3 STEM-HAADF, EDS マッピングによる Ag-Cu ナノ粒子の構造解析

Dewetting 法により作成された Ag-Cu の二元系ナノ粒子の Ag と Cu の分布を可視化するため、STEM-HAADF および EDS を用いて観察、分析を行った。測定には、加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 JEM-F200 を用いた。

Figure 4-4a に Figure 4-2 の TEM 像を取得した領域の STEM-HAADF による観察結果を示す。HAADF 像のコントラストは試料の平均原子番号に依存するため、図中明るいコントラスト部分は Ag、暗いコントラストは Cu に相当すると考えられる。STEM-HAADF 像のコントラストの理解を確かめるため EDS による元素分析を行った結果を Fig. 4-4(b-e) に示す。Figure 4-4e に示す EDS スペクトルから当サンプルがナノ粒子の Ag, Cu、ガラス膜 Si, O および C で構成され、他の余剰元素が含まれていないことを確認した。Fig. 4-4b は、EDS による Cu と Ag の元素分布(c, d)を重畳した元素分布像である。STEM-HAADF 像 (Fig. 4-4a)のコントラストと Ag-Cu 元素分布像(Fig. 4-4b)を比較すると、STEM-HAADF 像のコントラストからも、Ag と Cu の分布を導出可能である。これらの結果から Dewetting 法により得られたナノ粒子は、Ag と Cu が相分離した Janus 型二相分離粒子となっていることが明らかとなった。また、Fig. 4-4c に示す Cu の元素分布を詳細に見ると、粒子の周りに Cu の輪郭が存在することが分かる。Fig. 4-2b で観察されたナノ粒子周辺に存在する非晶質領域が Cu により構成されることが分かった。実験条件を適切に選択することで、二相分離型の粒子だけでなく、非晶質の膜を粒子の周りに形成することも可能であることが分かる。

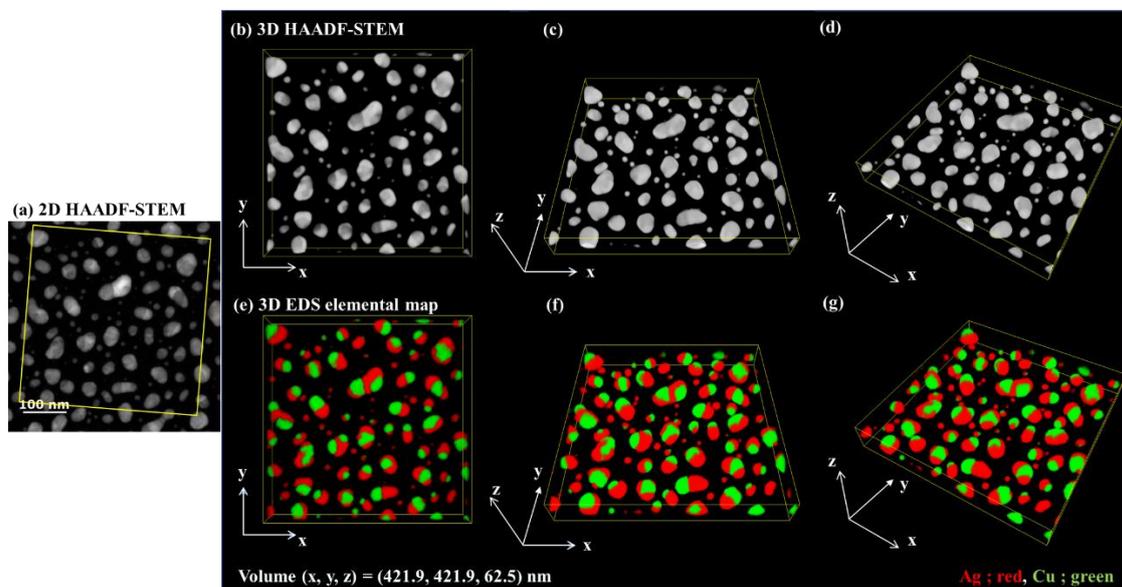


**Figure 4-4.** Ag-Cu 二元系ナノ粒子の STEM-HAADF 像(a)と同じ領域の STEM-EDS による元素分布像(b)。元素分布像(b)中で緑の領域は Cu, 赤の領域は Ag の分布を示す。元素分布像(b)は EDS により得られた Cu(c)、Ag(d)を重畳し作製された。(e)は(b)に示す元素マッピングを行った全領域からの EDS スペクトルを積算したスペクトル。

#### 4.2.4 STEM, EDS-Tomography による粒子の三次元構造解析

Figure 4-4 の観察結果から Dewetting 法により Ag-Cu の二相分離型の粒子が作製できていることが明らかとなった。ここでは、Ag および Cu 異種元素で構成される粒子界面に注目し、解析を行った。本章では、顕微鏡内で試料を連続傾斜し画像を取得し、三次元構造を再構成、解析する TEM-Tomography 法による構造解析を行った。

Figure 4-5 に STEM-Tomography、EDS-Tomography により Ag-Cu ナノ粒子の三次元情報の可視化を行った結果を示す。Tomography 法を用いることで、三次元空間で粒子の構造と Ag, Cu の元素情報が可視化できていることが分かる。通常の STEM-HAADF 像(a)では、電子線入射方向に投影した情報のみが得られるが、三次元化することにより電子線に平行な Z 方向成分の情報を取り出すことが可能である。ここでは、粒子の高さがおおよそ 50 ~60 nm 程度であることが分かり、長楕円形状の粒子が生成されていることが分かった。さらに詳細に Ag と Cu 界面の構造に注目すると、粒子の界面については直線的な構造が多いことが明らかとなった。

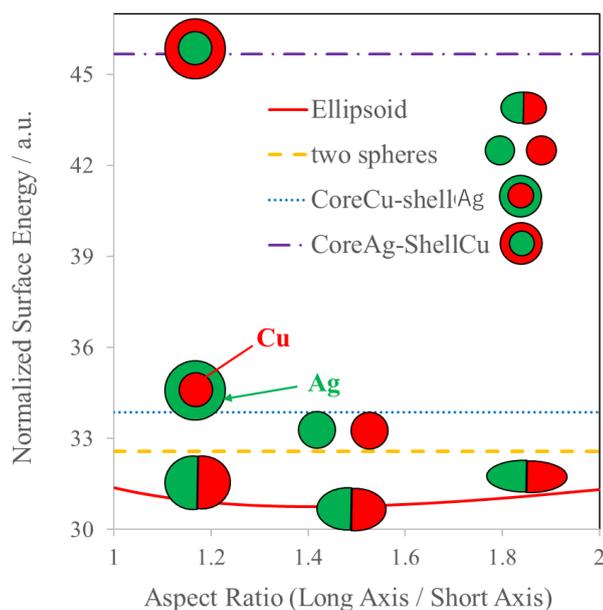


**Figure 4-5.** Ag-Cu 二元系ナノ粒子の三次元再構成。(a)通常の STEM-HAADF 像。(a)に示す領域は TEM-Tomography 法により三次元再構成を行った領域を示す。連続傾斜 STEM 像および EDS による元素マップから三次元再構成した三次元 STEM-HAADF 像(b-d)と Ag および Cu の三次元元素分布(e-g)。(e-g)中、赤い領域は Ag、緑の領域は Cu の元素分布を示す。傾斜範囲-72°から+72°まで傾斜を行い、4° ステップで STEM-HAADF 像および EDS マップを取得後、三次元再構成を行った。表示している三次元ボリュームは、(X;422 nm, Y;422 nm, Z;63 nm)。

#### 4.2.5 表面自由エネルギーの計算

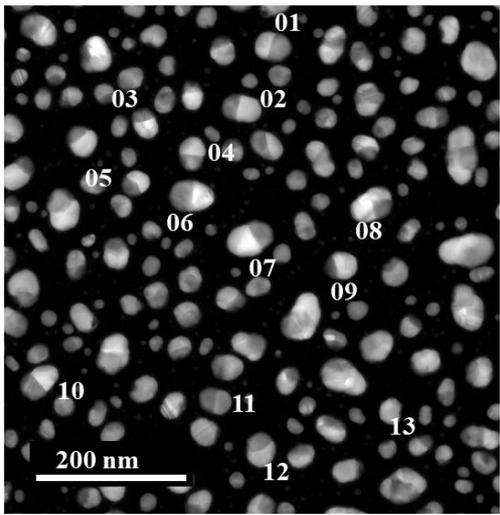
Figure 4-5 の結果から Ag-Cu 粒子の Ag 相と Cu 相の界面に直線的な構造が多いことが明らかとなった。構造の安定性を議論するため、二相分離型 Ag-Cu 粒子の構造について、界面エネルギーと表面自由エネルギーを取り上げ考察を行った。種々の構造を考え、表面自由エネルギーについて比較を行った結果を Figure 4-6 に示す。ここでは、**①** ; Ag, Cu が独立に存在し、それぞれ別のナノ粒子を形成した場合、**②** ; Ag と Cu からなるコアシェル型の粒子を形成した場合、さらに本章で見られたような**③** ; 二相分離型ナノ粒子が形成された場合を対象とする。また、二相分離型ナノ粒子については Ag-Cu 界面から垂直方向に伸長し、Ag-Cu 界面を減じるような粒子も仮定し長軸と短軸の比率が異なる長楕円形状ナノ粒子も対象とした。各粒子については、同一ボリュームの Ag, Cu 量を仮定し、単位面積当たりの Ag 元素、Cu 元素、Ag-Cu 接触界面の表面エネルギーを用いて計算を行っている。表面自由エネルギーの計算には Delogu の値を用いた<sup>8</sup>。本章では、単純な比較を行うため真空と Ag 表面の表面エネルギーを 1 として規格化を行った。

Fig. 4-6 の結果から Cu を Shell とするようなコアシェル型粒子が最も不安定となり、次いで Ag を Shell とするコアシェル型粒子、Ag、Cu が別に存在する状態という順になり、二相分離型粒子が最も安定となることが導き出された。Cu の表面自由エネルギーが最も高く、不安定であるため、Cu の比表面積が小さくなるような配置が安定となることが分かる。二相分離状態に注目するとさらに単純な球形ではなく、長楕円形状が安定であることがわかる。Ag-Cu 界面を減らすよう、界面から垂直方向に少し伸びたような長楕円形が最も安定となる。また楕円形状の長軸が伸長しすぎるとさらに Ag, Cu 単体の表面積部分が増えるため不安定となることが導かれ、長軸短軸比が 1.4 付近で最安定となることが予測された。本章で得られた二相分離型粒子を再度比較すると表面エネルギーが高くなる Ag-Cu 界面は直線的な構造が多く、さらに粒子全体の形状としても長楕円形が多くみられ、計算で得られた結果を支持するものである。Table 4-1 に STEM-HAADF 像から明瞭に相分離が生じている二相分離型粒子を選定し、実際の粒子から長軸短軸比を直接導出した結果を示す。実測結果から平均で 1.37 のアスペクト比となることが求められ、Figure 4-6 に示す表面自由エネルギーの計算から求められた結果とも近い結果となった。



**Figure 4-6.** Ag-Cu ナノ粒子の構造の違いによる表面自由エネルギー。Ag, Cu それぞれが同一ボリューム存在することを仮定し、①；Ag, Cu が孤立粒子として別々に存在する場合、②；コアシェル型の粒子を形成する場合、③；二相分離型の粒子を形成する場合を比較。二相分離型粒子に関しては、長軸と短軸のアスペクト比を変化させ計算を行っている。計算に用いた表面自由エネルギーは Ag ; 1 として基準として規格化を行っている。(実際の値 Ag ; 0.93 J/m<sup>2</sup>, Cu ; 1.48 J/m<sup>2</sup>, Ag-Cu ; 1.03 J/m<sup>2</sup>)

	long length / nm	short length / nm	aspect ratio
1	48.6	38.62	1.26
2	50.34	32.35	1.56
3	50.11	32.58	1.54
4	46.74	33.68	1.39
5	38.3	34.81	1.10
6	59.49	40.7	1.46
7	62.12	43.97	1.41
8	53.58	36.83	1.45
9	44.19	36.1	1.22
10	55.6	36.73	1.51
11	45.19	33.12	1.36
12	42.88	38.56	1.11
13	38.62	25.71	1.50
average			1.37

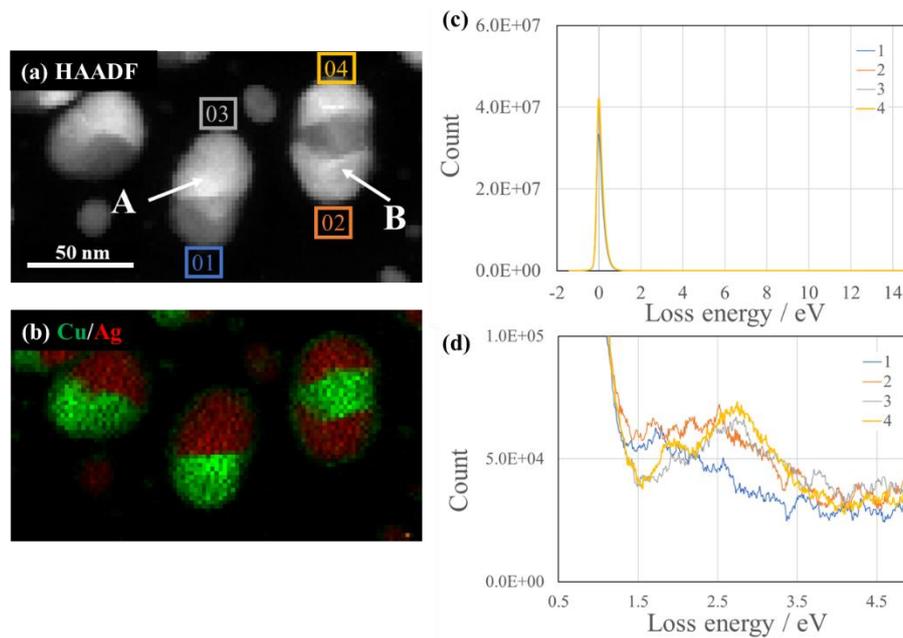


**Table 4-1.** Ag-Cu 二相分離粒子の長軸、短軸比。表中の番号は右に示す STEM-HAADF 像に示す粒子の番号に相当する。

#### 4.2.6 TEM-EELS による Ag-Cu 二元系ナノ粒子の局在型表面プラズモン共鳴の解析

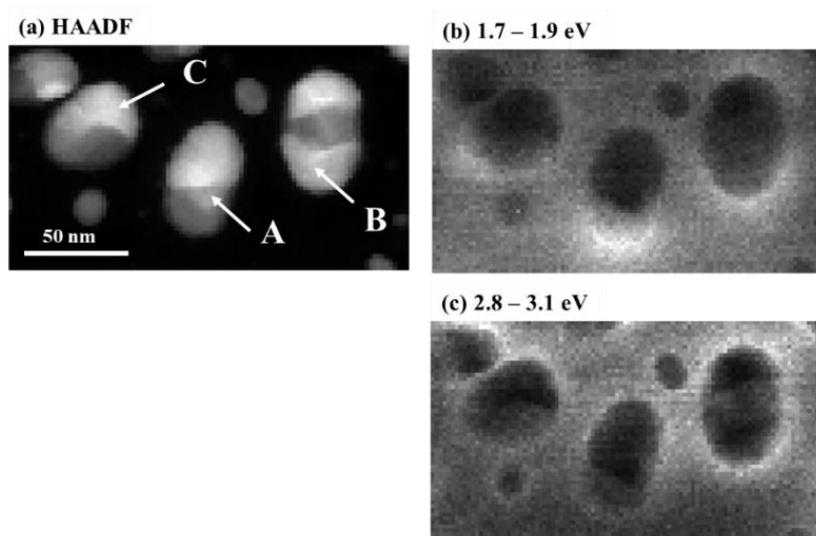
高いエネルギー分解能を有する Cold-FEG を用い、また高い X 線検出感度を持つ検出面積 100 mm<sup>2</sup> の SD 検出器を二本搭載する JEM-F200<sup>9</sup> を用いて、EELS および EDS の同時測定を行った。Gatan 社製 GIF-QuantumER を用いて Low-loss EELS による局在型表面プラズモン共鳴の可視化を行い<sup>10,11</sup>、EDS マッピングにより Ag、Cu の元素分布の可視化を行った。EDS と EELS の同時取得を行うことで、ナノ粒子の周りの局所電場密度とナノ粒子の元素分布の情報を同時に取得することが可能である。

Figure 4-7 に Ag-Cu 二元系ナノ粒子の STEM-HAADF 像(a)、EDS による Ag、Cu の元素分布像(b)、HAADF 像中に示す各点の EELS スペクトルを(c, d)に示す。HAADF 像、EDS の元素分布像からそれぞれの粒子が Ag、Cu の Janus 型二相分離粒子となっており、それぞれの粒子が長軸 50 nm、短軸 30 nm 程度の楕円形状のナノ粒子となっていることがわかる。Low-loss EELS スペクトル Fig. 4-7d は、Fig. 4-7c に示す EELS スペクトルの 1~5 eV 近辺の拡大であり、粒子毎に異なるエネルギー値にピークが観察されている。二相分離型ナノ粒子 A に注目すると矩形領域 No.1 で示す Cu 側の粒子位置では 1.7 eV 付近にピークが存在し、No.3 に示す Ag 側の粒子位置では 2.7 eV 近辺のピークが観察されている。これらの損失エネルギーは、それぞれ 500 nm、700 nm 近辺の光学共鳴波長に相当する。粒子両端に Ag が存在し中央部に Cu を有するナノ粒子 B の low-loss EELS では、下部矩形 No.2 では 1.7 eV と 2.7 eV 近辺にピークが見られ、上部 No.4 では 2.5 eV 付近に広がったようなピークが観察されている。



**Figure 4-7.** Ag-Cu ナノ粒子の Low-Loss EELS を用いた局在型表面プラズモンの解析。Ag-Cu ナノ粒子の STEM-HAADF 像(a)と EDS による元素分布(b)。(b)中の緑の領域は Cu, 赤の領域は Ag の元素分布を示す (c) STEM-HAADF 像(a)に示す矩形領域(1-4)から取得された EELS スペクトルと(d)Low-loss 領域の拡大スペクトル。

Figure 4-8 に Low-loss EELS のマッピングから損失エネルギー値を選択し、可視化した局所電場密度を示す。HAADF 像(a)中に示す粒子 A, C に注目すると、損失エネルギー1.7-1.9 eV(Fig. 4-8b)を選択した結果から主として Cu 側の共鳴が生じていることが観察される。一方 2.8 - 3.1 eV(Fig. 4-8c)の結果からは、Ag 側の共鳴が可視化されている。粒子 B では低エネルギー側では主として、粒子の形状に依存する共鳴が観察され、高エネルギー側では粒子 A, C と同様 Ag 側の共鳴が励起されている。

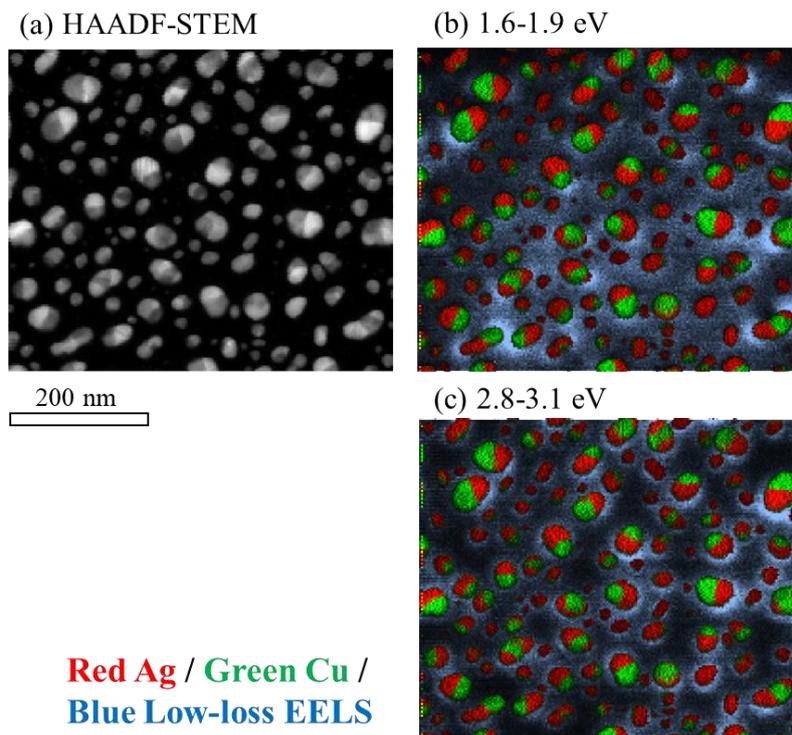


**Figure 4-8.** Ag-Cu ナノ粒子の Low-Loss EELS による局在型表面プラズモン共鳴の可視化。STEM-HAADF 像(a)と損失エネルギー値 1.7-1.9 eV および 2.8-3.1 eV を選択し可視化したナノ粒子周辺の局所電場密度(b, c)。

さらに様々な形状および大きさの Ag-Cu ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の解析を行うため DeScan 機能を利用し、広域での Low-loss EELS マッピングを行った結果を Figure 4-9 に示す。Fig. 4-9a に示す STEM-HAADF 像から数 10 nm~100 nm 程度の粒径を持つ Janus 型二相分離粒子が存在することが分かる。Fig. 4-9b, c に損失エネルギー値 1.6-1.9 eV、2.8-3.1 eV を選択し、可視化した局在型表面プラズモン共鳴を示す。また図中の赤、緑の領域は EELS と同時に取得した EDS を用いて可視化した Ag と Cu の領域を示す。1.6-1.9 eV の結果では Fig. 4.8 に示した結果と同様に Cu 側での共鳴が強くみられ、また粒子の長軸側での共鳴が観察されている。詳細に結果を見ると、粒子間での協奏的な共鳴が観察され、共鳴が強められていることが確認できる。一方、2.8-3.1 eV の結果からは、粒子の Ag 側での共鳴が観察されていることが分かる。

先に 3 章で示した Ag 単相ナノ粒子と比較すると、単相の長楕円形状粒子では形状の効果による違いが主として観察された。一方で、本章で対象とする Ag-Cu Janus 型二相分離型ナノ粒子では、形状による効果だけでなく、一つの粒子内で異なる波長の局在型表面プラズモン共鳴が生じる事が確認され、粒子の合金化、相分離による効果がナノスケールで確認された。

これらの結果を Figure 4-3 に示す光学吸収散乱スペクトルと比較すると、短波長側の 450 nm 近辺のピークは Ag 側の表面プラズモン吸収スペクトルに相当し、長波長側のピークは粒子全体からの吸収および Cu の効果に相当するものと考えられる。



**Figure 4-9.** DeScan 機能を利用した Ag-Cu ナノ粒子の広域局在型表面プラズモン共鳴の可視化。STEM-HAADF 像(a)と Low-loss EELS 信号を用いた局所電場密度の可視化(b, c)。(b, c)中の赤で示す領域、緑で示す領域は Low-loss EELS のマッピング時に同時に取得した EDS による Ag と Cu の元素分布を示す。図中青で示す領域は、1.6-1.9 eV、2.8-3.1 eV の損失エネルギーを用いて粒子の周りの局在型表面プラズモン共鳴に相当する。

### 4.3 結論

本章では、Dewetting 法を用いて Ag-Cu ナノ粒子を作製し、TEM、STEM、EDS を用いて構造解析を行った。バルク光学特性の解析から、420 nm、620 nm の二つのピークを有する吸収散乱スペクトルが観察され、ナノ粒子による局在型表面プラズモン共鳴が生じていることが確認された。Ag および Cu 単体それぞれの測定結果と比較すると、Ag, Cu それぞれの相が別々に共鳴することにより二つピークが形成されていることが確認された。

TEM, EDS を用いた解析から、ナノ粒子は Ag-Cu から構成される Janus 型二相分離型となっており、長軸 50 nm x 短軸 30 nm 程度の多結晶ナノ粒子が形成されていることが分かった。また、粒子自体は Cu が含まれる非晶質相により被膜されていることが明らかとなった。さらに詳細なナノ粒子の構造解析を行うため、EDS-Tomography 法を用いて、ナノ粒子の三次元元素分布の可視化を行った。三次元元素分布の可視化結果からナノ粒子の Ag-Cu 接合界面は、直線的な界面となっていることが明らかとなった。表面自由エネルギーを

用いて形成された粒子の構造の安定性を調べた結果、二相分離型粒子がほかの構造より安定となり、界面から垂直方向に伸びたような形状が最安定と見積もられた。実験的に作成された構造の安定性を支持するものとなった。

TEM-EELS を用いた Low-loss EELS の解析を行い、局在型表面プラズモン共鳴の可視化を行った。ナノ粒子の形状および組成により Low-loss EELS のピーク値が変化することを確認した。Low-loss EELS マッピングにより Cu 側および粒子の長軸方向では 1.7 eV 付近の低エネルギーの共鳴が観察され、Ag 側では 2.7 eV 近辺の高エネルギー側の共鳴が観察されている。これらのエネルギーはバルクの 420、620 nm の波長に相当し、バルクの光学特性を形成している一因と考えられる。また、広域で Low-loss EELS の解析を行うことでナノ粒子間で表面プラズモン共鳴が結合し、局所電場が増強されている様子をとらえることも可能であった。

本章に示すように二元系ナノ粒子を作製することで、単一の組成では実現が難しい光学特性を付加することが可能である。二元系とし、本章で得られたような相分離状態とすることで、一方の相（例えば、Cu 側）で作成されたホット電子をもう一方（Ag 側）で共有するような応用も考えられ、単相では難しい幅広い範囲の波長での応用も可能となる。

本章の内容は、研究業績の原著論文[4]に対応する。

#### 4.4 参考文献

- 1 Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. Biosensing With Plasmonic Nanosensors. *Nat. Mater.* **2008**, 7 (6), 442–453.
- 2 Schuller, J. A.; Barnard, E. S.; Cai, W.; Jun, Y. C.; White, J. S.; Brongersma, M. L. Plasmonics for Extreme Light Concentration and Manipulation. *Nat. Mater.* **2010**, 9 (3), 193–204.
- 3 Atwater, H. A.; Polman, A. Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices. *Nat. Mater.* **2010**, 9 (3), 205–213.
- 4 Giannini, V.; Fernández-Domínguez, A. I.; Heck, S. C.; Maier, S. A. Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters. *Chem. Rev.* **2011**, 111 (6), 3888–3912.
- 5 Xu, Y. H.; Wang, J. P. Direct Gas-Phase Synthesis of Heterostructured Nanoparticles through Phase Separation and Surface Segregation. *Adv. Mater.* **2008**, 20 (5), 994–999.
- 6 Lyman, T. *Metals handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams*. 8th ed.; American Society for Metals: Metals Park, OH, 1973; Vol. 8.
- 7 Murray, J.L. Calculations of Stable and Metastable Equilibrium Diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn Systems. *Metall Mater Trans A*. **1984**, 15, 261–268.
- 8 Delogu, F. Free Energy Differences between Ag-Cu Nanophases with Different Chemical Order. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (47), 19946–19951.
- 9 Yasuhara, A. et.al. Development of Multi-Purpose Transmission Electron Microscope / JEM-F200, Microscopy Conference Abstract. 2015.
- 10 Abajo, F. J. G. D.; Kociak, M. Probing the Photonic Local Density of States with Electron Energy Loss Spectroscopy. Article. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, No. 106804.
- 11 Losquin, A.; Kociak, M. Link between Cathodoluminescence and Electron Energy Loss Spectroscopy and the Radiative and Full Electromagnetic Local Density of States. *ACS Photonics* **2015**, 2, 1619–1627.

## 第5章 その場観察による Ag-Cu ナノ粒子の形成過程

### 5.1 背景と目的

プラズモニック材料を微細化し、局在型表面プラズモン共鳴を利用することで、局所的な光電場を作製することができる。局在型表面プラズモン共鳴に基づく光学特性は、微細な構造、組成などに依存し、その光学波長の変化を示す。そのため、ナノ構造体の形状、大きさなどを変化させることで光学特性を制御することが可能となる<sup>1</sup>。Dewetting 法はナノ粒子を簡易に、そして大面積に一度に大量の作製する手法である。Dewetting 法による粒子の形成過程を報告する例はあるが<sup>2-7</sup>、合金系においては明らかになっていない部分も多い。本章では、プラズモニック構造材料として第4章で取り上げた Ag、Cu 二元系合金を代表的な組成として選択し、TEM 内でその場試料加熱を行い、粒子の形成過程、形状、大きさなどの変化を直接観察する。また、加熱に伴うバルクでの光学特性変化も測定し、TEM でのナノ粒子の観察を行い、微細組織との比較を行った。

### 5.2 実験と結果

#### 5.2.1 *In-situ* 加熱実験を行うための Ag-Cu 膜の作製

Figure 5-1 に *in-situ* 実験を行うための試料作製の模式図を示す。純 Ag、Cu(体積分率 1:1)をタングステンボート上で真空加熱し、EM Japan 製の SiO<sub>2</sub> 膜 (膜厚 20nm) を有する TEM グリッド上に蒸着し、TEM その場観察用サンプルを作製した。Ag、Cu の真空蒸着量は 1.5 nm の均一膜が生成される量を仮定し、仕込み量とした。同様にホウ化シリケートガラス上に同条件で真空蒸着を行い、バルク光学特性の加熱実験を行うための試料を作製した。

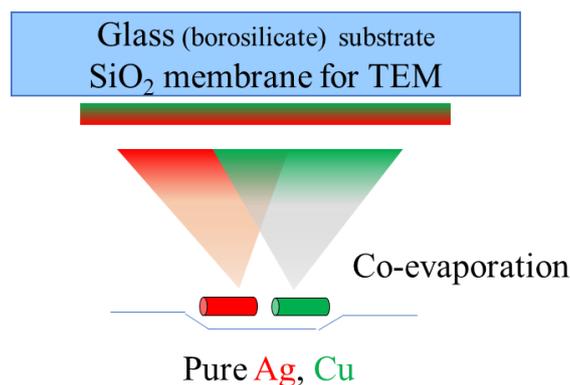
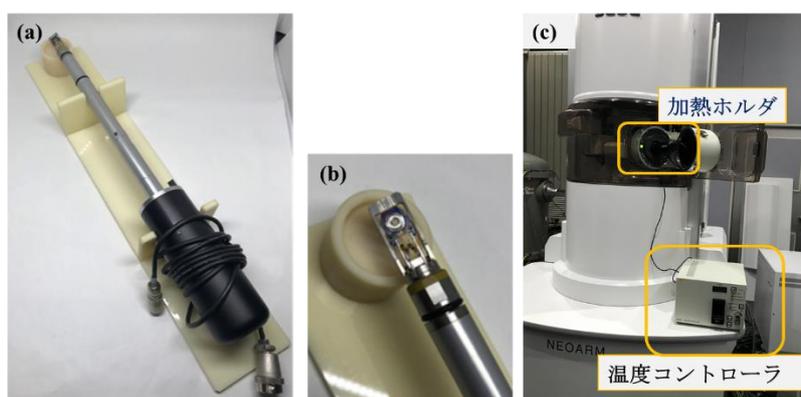


Figure 5-1. *in-situ* 加熱実験用試料作製の模式図

#### 5.2.2 *In-situ* 加熱実験における温度コントロール

Figure 5-2 に本章で用いた試料加熱ホルダと *in-situ* 観察を行った JEM-ARM200F の外

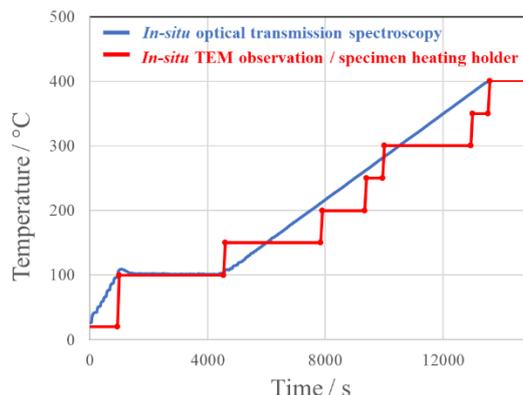
観を示す。日本電子製加熱ホルダ EM-31670SHTH は、電気炉方式の試料加熱を行い、最大加熱温度 800 °C までの試料加熱が可能である。温度コントローラを接続し、外部から試料の温度を室温から 800 °C までコントロールが可能である。



**Figure 5-2.** 試料加熱ホルダ EM-31670SHTH(a)とその試料装填部拡大(b)。実際の加熱実験時のホルダと温度コントローラ配置図(c)。

*in-situ* 観察には、球面収差補正装置を備える JEM-ARM200F を用いた。試料加熱中のナノ粒子の観察には、STEM-HAADF 法を用いた。STEM-HAADF によるナノ粒子の形態観察と合わせて、EELS を用いて試料の元素分析を行い、STEM-HAADF 像の観察結果と比較を行った。さらに Low-loss EELS 測定を行い、試料近辺の局所電場分布を可視化することで、表面プラズモン共鳴の可視化を行い、バルク光学特性との比較を行った。

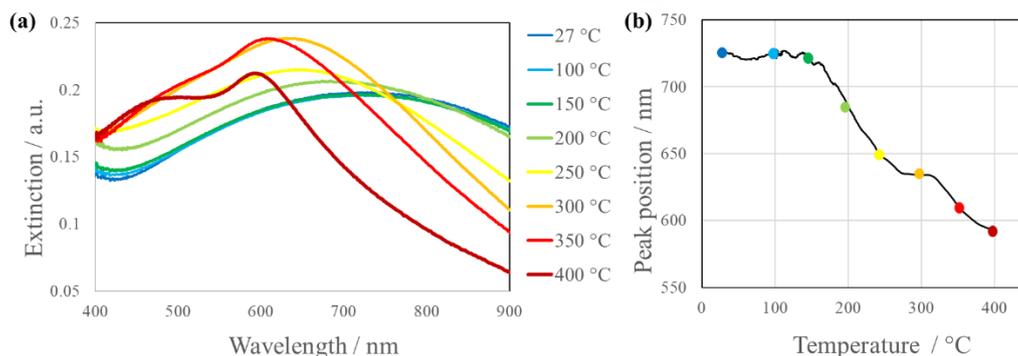
加熱実験における実際の温度コントロールを Figure 5-3 に示す。図中赤色で示す線が TEM による加熱観察実験時の温度コントロールを示す。同様に図中青色で示す線は、温度バルク光学特性測定時の温度コントロールである。両実験において室温から 400 °C まで加熱を行い、その間の形態変化と光学特性の変化を観察した。また両試料において 100 °C で約一時間保持することで脱ガス処理を行っている。



**Figure 5-3.** Ag-Cu ナノ粒子の加熱観察時の温度コントロール。図中赤線は TEM での観察時の温度コントロールを示し、青線は加熱に伴うバルク光学特性測定時の温度コントロールを示す。

### 5.2.3 加熱に伴うバルク光学特性 / 吸収散乱スペクトル測定

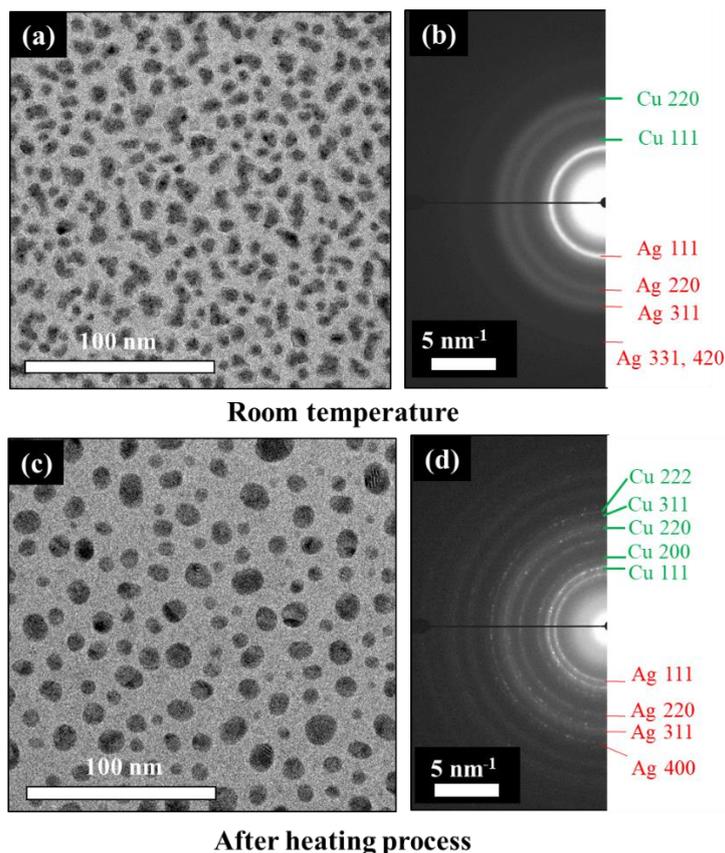
Figure 5-4a に室温から 400 °C まで試料加熱を行った際の各温度における吸収散乱スペクトルを示す。Fig. 5-4a の結果から室温においても波長約 720 nm をピークとするブロードなスペクトルが観察された。Fig. 2-4 で示された Ag の加熱前のブロードなスペクトル形状と同様、スペクトルが明確なピークではなくブロードであることから室温では広く広がった平板上もしくは、連結した粒子が存在していることを示唆している。温度変化による光学特性の変化の理解のため、Fig. 5-4b に各温度における吸収散乱スペクトルにおけるピーク値をトレースした結果を示す。室温から 400 °C に温度が上昇するにつれて吸収散乱スペクトルのピーク値が長波長側から短波長側に徐々にシフトしていることが分かる。これは粒子の結晶が良くなったこと、もしくは、粒子がより孤立した粒子へと変化したことが原因と推測された。また 300 °C において Fig. 5-4b での光学特性のピーク値の短波長側へのシフトが鈍化しているが分かる<sup>2,8</sup>。Fig. 5-4a の光学スペクトルを見ると、300 °C 以上ではピークの分裂が生じていることが分かり、短波長側のピークではなく長波長側のピークを追従しプロットしていることが原因となっている。300 °C 以上でのピークが分裂は、ナノ粒子が Ag 側、Cu 側での二相分離型粒子へと変化していることを示唆している。



**Figure 5-4.** Ag-Cu ナノ粒子の加熱実験時の各温度での光学特性(a)。各温度における Extinction スペクトルのピーク値のプロット(b)

#### 5.2.4 Ag-Cu ナノ粒子の室温および 400 °C での結晶構造解析

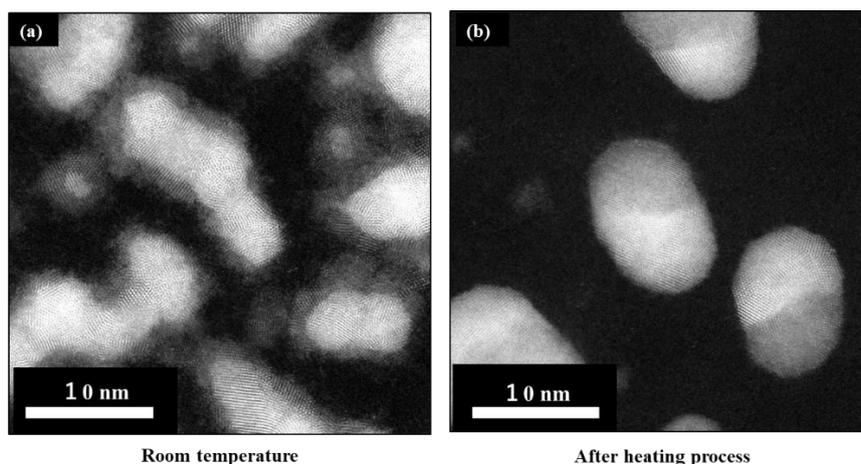
Figure 5-5 に Ag-Cu ナノ粒子の室温および 400 °C での TEM-BF 像および SAED を示す。Fig. 5-5a, c に示す TEM-BF 像の観察結果から室温での粒子は部分的に接続したアイランド状の形状から 400 °C では孤立化した球形の粒子へと形状が変化していることが分かる。この粒子の形状変化は、Figure 5-4 に示す室温でのブロードなピークを示した光学特性測定結果から、高温時に観察された明確なピーク形状に変化をもたらす要因と考えられる。初期状態(室温)および加熱時(400 °C)の結晶構造を確認するため SAED(Fig. 5-5b, d)を取得した。室温、400 °C どちらもリング状の SAED となり、どちらの試料においても FCC-Ag および FCC-Cu から構成されていることが確認された。詳細に SAED のパターンを解析すると、室温ではブロードな回折図形であるが、400 °C においてはより明確な強度を持つ回折図形へと変化していることが分かる。これは、加熱によりナノ粒子に含まれる結晶粒が大きくなっていること、また粒子内に含まれる結晶欠陥が減じ、結晶性が良くなっていることが原因と考えられる<sup>9,10</sup>。



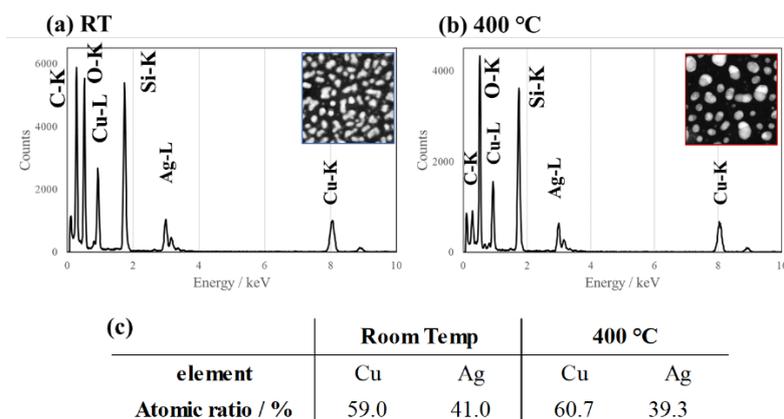
**Figure 5-5.** Ag-Cu ナノ粒子 TEM-BF 像と SAED。室温(RT)、400 °C(after heating)での結果をそれぞれ a, b および c, d に示す。室温、加熱後の SAED(b, d)の右側にはそれぞれ Ag-FCC, Cu-FCC のミラー指数を示す。

Figure 5-6 に室温および 400 °C での STEM-HAADF 観察結果を示す。Fig. 5-6a に示す室温の観察結果から、部分的に接続した扁平なナノ粒子が存在することが分かる。室温では粒子中央部に明るいコントラストが存在し、中央部を覆うようにグレーのコントラストが存在し、コアシェル型の粒子となっていることが確認された。400 °C の観察結果(Fig. 5-6b)と室温での観察結果(Fig. 5-6a)の比較から、加熱により粒子がより球形を帯び、結晶粒径も増大していることが分かる。加熱により結晶性が良くなり、Fig.5-5 に示す SAED パターンがシャープになっていることと関係付けられる。また粒子自体もコアシェル型ナノ粒子から二相分離型ナノ粒子へと構造も変化していることが確認された。

Figure 5-7 に室温、400 °C において EDS を用いて Ag および Cu の定量分析を行った結果を示す。それぞれ、Cu : Ag はおおよそ 6 : 4 となり加熱前後で大きく変化しておらず、加熱により各元素が消失していないことが確認された。



**Figure 5-6.** Ag-Cu ナノ粒子の STEM-HAADF 像。(a)室温、(b) 400 °C。室温では扁平な島状の形状の粒子が観察され、中央に明るいコントラストが存在し、周囲に暗いグレーのコントラストが確認される。400 °C では明るい領域とグレーの領域が分離した二相分離型の球形粒子が観察されている。



**Figure 5-7.** Ag-Cu ナノ粒子の EDS スペクトル。(a) 室温、(b) 400 °C。それぞれ右上に示す STEM-HAADF 像中に含まれるナノ粒子群全体から積算を行ったスペクトルを示している。表(c)は Cliff-Lorimer 法<sup>11</sup>による Ag-Cu の定量解析。

### 5.2.5 Ag-Cu ナノ粒子の EELS を用いた構造解析

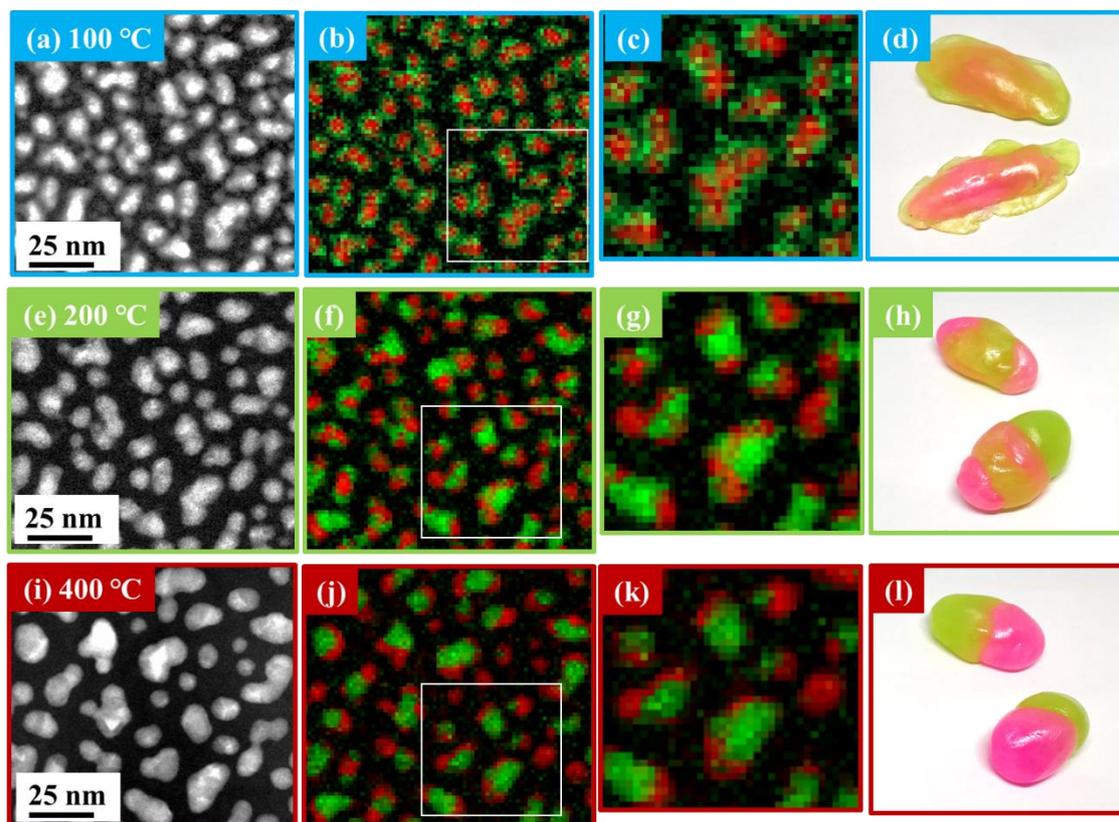
Dewetting 法による粒子形成過程の Ag-Cu ナノ粒子の構造変化を詳細に理解するため STEM-HAADF 像に加えて EELS を用いた元素分布の可視化を行った。STEM-HAADF と EELS の結果を示すとともに、結果から得られた模式図を Figure 5-8 に示す。STEM-HAADF 像ではコントラストが原子番号に依存するため、STEM-HAADF 像から Ag および Cu の元素分布を推測可能である。さらに本研究での HAADF 像のコントラストから Ag、

Cuの存在位置を直接議論が可能であるか確認するため、EELSによる元素分布像と比較を行い、各温度でのAg-Cuナノ粒子の構造変化の解析を行った。Fig. 5-8(a-c)に加熱温度100°CでのSTEM-HAADFおよびEELSによる観察結果を示す。STEM-HAADF、EELSの結果からAgをコアとし、Cuをシェルとするコアシェル型の粒子(Fig. 5-8dに模式図を示す)が存在していることが分かる。Fig. 4-6に示す表面エネルギーの結果<sup>12</sup>から、当コアシェル型の粒子は不安定な状態と考えられる。これはAgおよびCuをガラス基板上に共蒸着を行った際に、Ag、Cuの蒸気圧の差から初期にAgが蒸着され、Cuが次に蒸着されたことに由来すると考えられる<sup>13</sup>。Cuと比較し低融点であるAgがより液滴球形になるとともに、Cuがより表面拡散で広がるが生じ、このような純安定な形状の粒子が形成されたと推測される<sup>14, 15</sup>。

Fig. 5-8(e-g)に示す400°Cの結果では、先の章で見られたようなJanus型のAg-Cu二相分離型粒子(模式図をFig. 5-8hに示す)が形成されていることが確認された<sup>12</sup>。STEM-HAADF像とEELSの結果から、HAADF像中の明るいコントラスト位置がAgに相当し、暗いコントラスト部分がCuに相当することが確認され、STEM-HAADF像から直接的にAgおよびCuの元素分布を議論できることが確認された。

Fig. 5-8(i-k)に示すSTEM-HAADF像およびEELSによる元素分布像からAgおよびCuの領域が複雑に入り組んだマーブル状の粒子が存在していることが確認された。Fig. 4-6に示すようにAg-Cuの異元素による境界面積が増えるためマーブルな形状の界面を持つ粒子は不安定な状態となると思われるが、基板および真空との接触面積などを減らすことで、純安定な状態として存在していると思われる。このような形状は、第6章における三元系粒子でも存在が確認されている<sup>16</sup>。

これらの結果から、Dewettig法を用いた粒子の形成段階において、加熱温度を適切に選択することで不安定な構造であるコアシェル型のナノ粒子や、マーブル形状の異相界面を有するナノ粒子などを作製することができることが示唆されている。

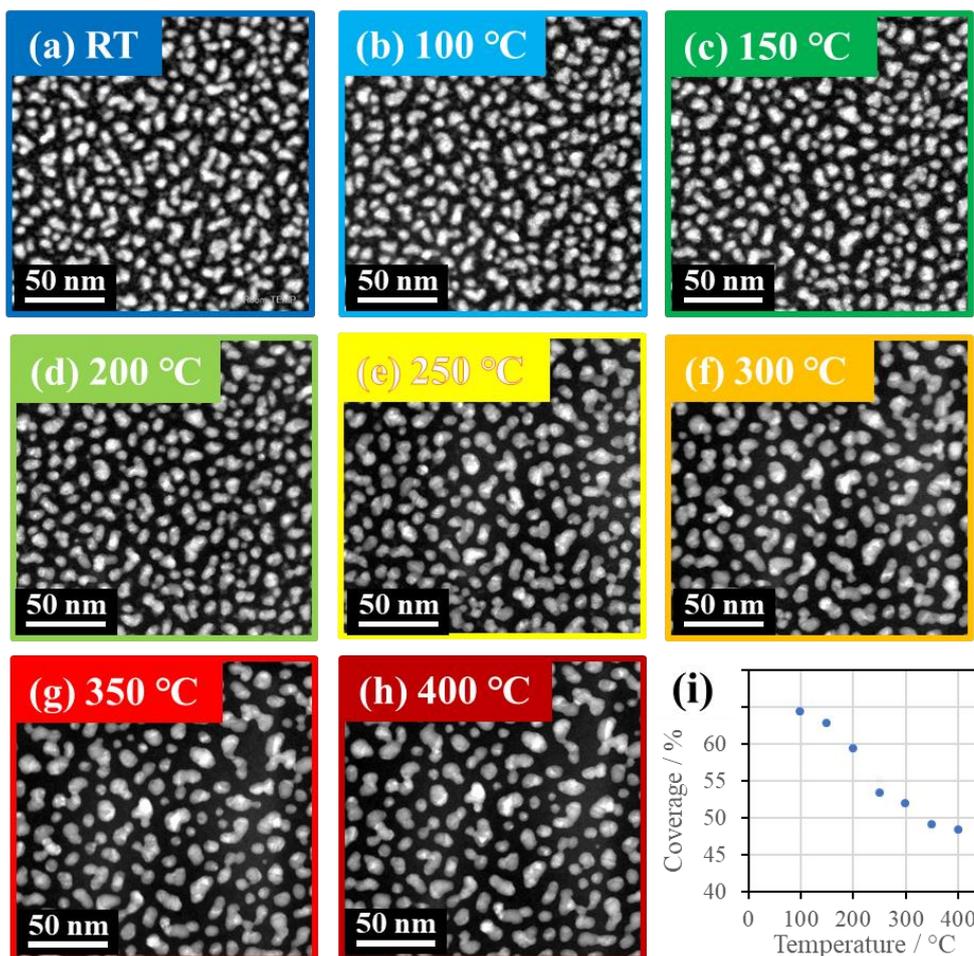


**Figure 5-8.** Ag-Cu 二元系ナノ粒子の STEM-HAADF 像(a, c, i)と同じ領域の STEM-EELS による元素分布像(b, f, j)。最上段は 100 °C、中段は 200 °C、最下段は 400 °C での結果を示す。元素分布像中赤の領域は Ag、緑の領域は Cu の元素分布を示す。元素分布像(c, g, k) は加熱中の同一の Ag-Cu ナノ粒子を示し、(b, f, j)中に示す矩形領域の拡大図である。最右列(d, h, l)は 100 °C、200 °C、400 °C 各温度での Ag-Cu ナノ粒子の模式図。

### 5.2.6 STEM-HAADF を用いた Ag-Cu ナノ粒子の *In-situ* 加熱観察

Figure 5-9 に加熱ホルダを用いて観察した *in-situ* STEM-HAADF 観察結果を示す。Fig. 5-9(b-c)は、100 °C から 400 °C まで加熱を行った同視野での観察結果であり、画像から加熱に伴いナノ粒子の形状が丸みを帯び、粒径が大きくなっていることが分かる。同 STEM-HAADF 像を用いて加熱に伴うナノ粒子の形状の変化を定量的に評価するため画像解析を行った結果を Fig. 5-9i に示す。Fig. 5-9i に示すプロットは Ag-Cu ナノ粒子による支持膜に対する被覆率を示しており、温度の上昇とともに粒子による被覆率が減じていることが分かる。複数の粒子が集合結合し、粒子が丸みを帯び成長することで膜に対するナノ粒子の被覆率が減少していることが分かる。ナノ粒子の被覆率の変化が 200 °C 近辺から劇的に生じていることがわかる。一方で Figure 5-4 に示す光学特性も 200 °C 付近で大きく短波長側にシフトしており、粒子の大きさの変化が光学特性に強く影響を及ぼしていることと結び付

けられる。



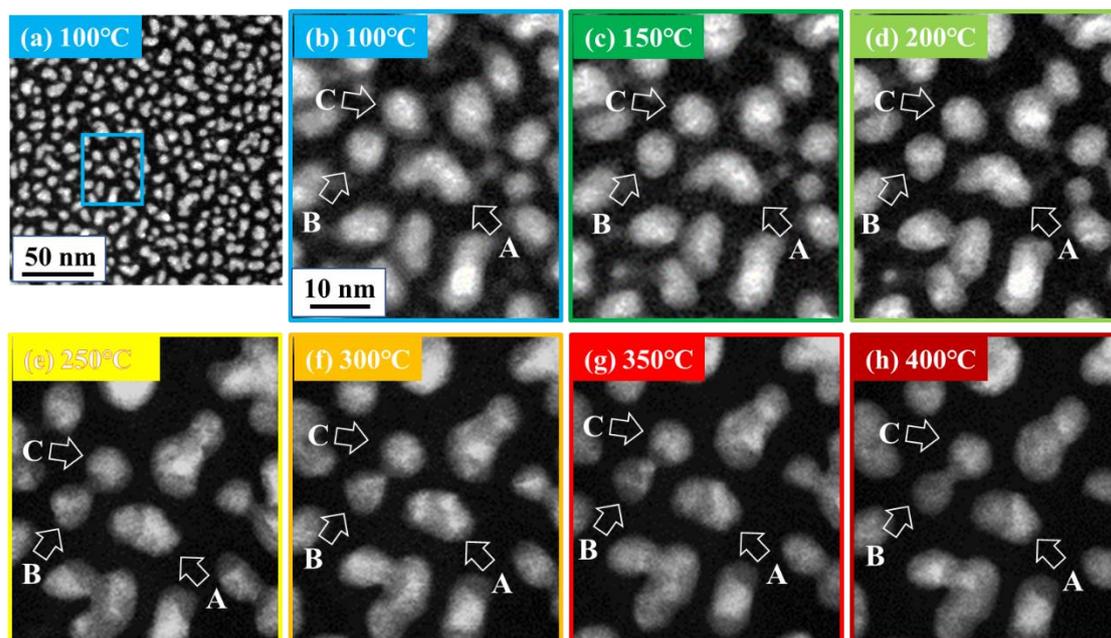
**Figure 5-9.** 加熱ホルダを用いた Ag-Cu 二元系ナノ粒子の構造変化。室温 (a)、100 °C (b)、150 °C (c)、200 °C (d)、250 °C (e)、300 °C (f)、350 °C (g)、400 °C (h)での *In-situ* STEM-HAADF 像。100 °C から 400 °C は同じ領域での観察結果。(i)は同視野 STEM-HAADF 像 (b-h)を用いて算出した各温度でのナノ粒子による基板に対する被覆率を示す。画像の評価には ImageJ を用いた。具体的な処理として画像の 16 bit 化を行い、コントラスト比を 0.3 % 増強後、メジアンフィルター(1 pixel)を実施、バックグラウンドを 50 pixel 減じたものを二値化し、粒子の存在する部分としない部分を比較した。

局所的な粒子の構造変化を確認するため Figure 5-10 に Fig. 5-9 の一部領域を拡大した STEM-HAADF 像を示す。温度間での粒子の構造変化を調査するため図中に示す A, B, C とラベルした粒子に注目し、解析を行った。まず 100 °C では粒子の中央に明るいコントラストが存在し、周りにグレーの暗いコントラストが確認され、Fig. 5-8 の EELS 分析で確認された Ag をコアとし Cu をシェルとするコアシェル型の粒子が存在していることが分か

る。150–200 °C では、粒子を覆っていたシェル部分が消失し、粒内へと固溶していくようすがとらえられている。この温度域での光学特性の変化および Fig. 5-9i で示した被膜率の変化はナノ粒子の周囲に存在するシェル構造を形成していた Cu の動きによるものと考えられる。

Fig. 5-10 中のブーメラン型粒子 A に注目すると温度上昇とともに、丸みを帯びた Janus 型相分離粒子へと変化していくことがわかる。外形上に注目すると単なる球形ではなく楕円球形であることが分かり、Fig. 4-6 で確認されたように表面エネルギーを最小化するような形状で安定化していることが示唆されている<sup>12</sup>。また加熱中である 200～300 °C ではマーブル模様の Ag および Cu 相が入り組んだ形状の粒子が確認された。このような構造は、エネルギー的に不安定な構造だと考えられ、*in-situ* での直接観察によって確認される純安定な構造と考えられる。

粒子 B および C では、100 °C ではそれぞれ Ag (明るいコントラスト) をコアとし Cu のシェル (暗いグレーのコントラスト) で連結された粒子として確認された。150 °C では Cu の連結部分が薄く細くなり、各粒子 B および C に吸収されていくことが観察されている。さらに 200 °C では、各々の粒子 B、C は完全に分離し、より球形状のナノ粒子へと変形している。一方で、さらに高温である 250 °C では粒子 B および C が再度結合している様子が捉えられている。粒子 B および C によるダンベル構造の粒子は温度が上昇するにつれて、連結部分が大きくなり、300, 350 °C ではマーブル模様が粒子内部に明瞭に観察されている。最終的に 400 °C では、ダンベル構造下部 (B 粒子側) では暗いコントラストの Cu が偏析し、上部 (粒子 C 側) では明るいコントラストの Ag により構成される明瞭な二相分離型粒子が形成されていることが確認された。Fig. 4-6 で安定と考えられる Janus 型粒子と相似する表面エネルギーとして安定な構造が形成されていると考えられる。

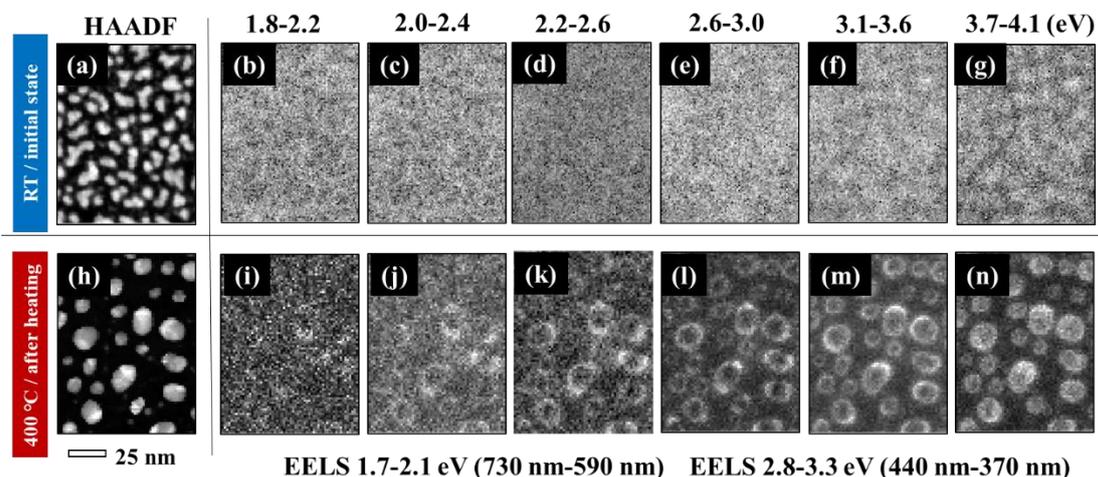


**Figure 5-10.** 加熱ホルダを用いた Ag-Cu 二元系ナノ粒子の *In-situ* STEM-HAADF 観察結果。(a)に示す 100 °C で示す矩形領域の各温度での拡大比較像(b-h)。図中 A, B, C の矢印で示す粒子に注目し、本文中で構造変化の議論を行った。

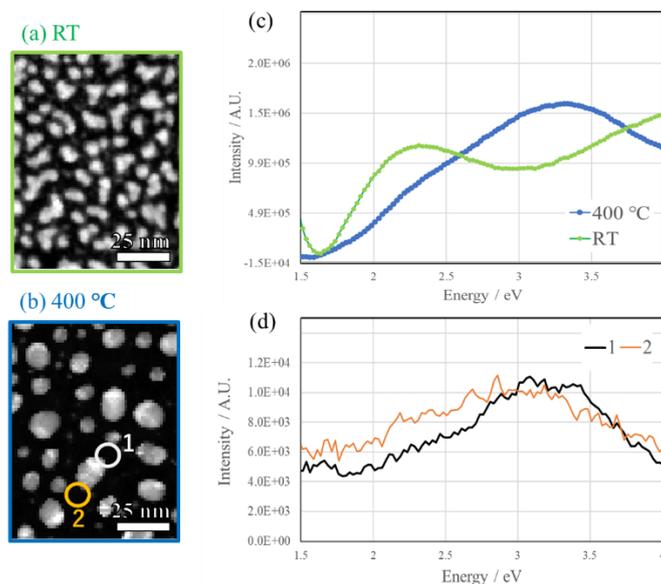
### 5.2.7. STEM-EELS を用いたナノレベルでの局在型表面プラズモン共鳴の可視化

Figure 5-11 に室温および 400 °C での Low-loss EELS を用いて可視化した局在型表面プラズモン共鳴を示す。Fig. 5-11a, h は各温度での STEM-HAADF での観察結果、(b-g)および(i-n)は異なる損失エネルギーを用いて可視化した局在型表面プラズモン共鳴の結果を示している。Low-loss EELS を用いることで、試料周りに存在する局所電荷密度を電子線方向に投影し、可視化することが可能である<sup>17,18</sup>。Fig. 5-12c に示す室温、400 °C での試料全体からの EELS スペクトルから低エネルギー側から高エネルギー側にピークがシフトしており、共鳴波長が長波長側から短波長側へと変化している。これは、バルクでの光学特性スペクトル Fig. 5-4a で見られた結果と一致している。Fig. 5-11(b-g)に示す室温での Low-loss EELS の結果では、明瞭な局在型表面プラズモン共鳴が可視化されなかった。これは、室温ではナノ粒子が一部連結し、不定形な粒子となっており、さらに結晶性が悪いことが原因と考えられる。この結果は、Fig. 5-4a に示す室温でのバルク光学特性の広くブロードなピーク形状と関係づけられる。一方で 400 °C での観察結果 Fig. 5-11i-n を見ると、相分離型粒子の形状に依存し局在型表面プラズモン共鳴が可視化されていることが分かる。第 4 章で観察された結果<sup>12</sup>と同様に Low-loss EELS のマッピング結果から、おおよそ 3 eV 付近では主として Ag 側でのプラズモン共鳴が観察されていることが分かる。一方で、2 eV 付近では、粒子の形状効果による粒子の長軸方向での共鳴と Cu 側での共鳴が観察されているこ

と分かる。Fig. 5-12d に示す 400 °C での相分離粒子の EELS スペクトルからも、Ag 側で高エネルギーにピークが存在し、Cu 側で低エネルギー側でピークが観察されている。400 °C での Ag-Cu 二相分離型粒子の EELS の結果が、Fig. 5-4a で見られた光学特性のダブルピークをもたらしているものと考えられる。



**Figure 5-11.** Low-loss EELS を用いて可視化した局在型表面プラズモン共鳴。上段は初期状態(室温)、下段は 400 °C 加熱後の結果を示す。(a, h)は、STEM-HAADF 像を示し、(b-g) および(i-n)は Low-loss EELS を用いて可視化した表面プラズモン共鳴。それぞれ異なる損失エネルギー (図上部の数値) を用いて可視化を行っている。



**Figure 5-12.** 室温および 400 °C 加熱後の EELS スペクトル。EELS スペクトル (c) は、HAADF 像(a, b)に示す視野全体からのスペクトル。EELS スペクトル(d)は 400 °C 加熱後の STEM-HAADF 像中に示す領域 1 および 2 から抽出した Ag 側、Cu 側での Low-loss EELS を示す。

### 5.3 結論

本章では、Ag-Cu ナノ粒子について *in-situ* TEM 観察を用いて Dewetting 法における粒子形成過程を直接観察し、その形状の変化を解析した。合わせてバルクによる光学特性の変化を試料の加熱とともに測定し、ナノ粒子の形状変化の関係を調査した。

*in-situ* TEM 観察から Ag および Cu をガラス基板上に蒸着した初期状態では、蒸気圧の違いによって Ag をコアとし、Cu をシェルとするコアシェル型ナノ粒子が形成されていることが確認された。また 400 °C 加熱後には Ag-Cu が相分離した Janus 型相分離ナノ粒子が形成されていることが分かった。

バルクによる光学特性測定結果から、室温ではブロードなピークが観察され、400 °C では明瞭なダブルピークが確認された。この光学特性の変化は、ナノ粒子の形状変化によるものと考えられる。200 °C 近辺では光学特性に大きな変化が見られ、それとともに粒子の大きさおよび内部の形状が二相分離型へと変化していく過程が見られた。さらに温度が上昇している 250 °C、300 °C 近辺では純安定構造と考えられる Ag 相、Cu 相が各々入り組んだマーブル模様の粒子が確認された。EELS を用いたナノレベルでの表面プラズモン共鳴の可視化では、室温では明瞭な共鳴が見られず、400 °C では Ag による効果、Cu および形状による効果が主として観察された。

本章の結果から、ナノ粒子を作製する加熱条件を適切に制御することで、異なる元素を混合し合金化する<sup>19</sup> だけでは得ることが困難な複雑な界面構造や中間構造を有するナノ粒子を作製することが可能であることが示されている。

本章の内容は、研究業績の原著論文[1]に対応する。

#### 5.4 参考文献

- 1 Lee, K.-S.; El-Sayed, M. A. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19220–19225.
- 2 Karakouz, T.; Tesler, A. B.; Sannomiya, T.; Feldman, Y.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. Mechanism of Morphology Transformation during Annealing of Nanostructured Gold Films on Glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 4656–4665.
- 3 Gentili, D.; Giulia, F.; Francesco, V.; Massimiliano, C.; Fabio, B. Applications of Dewetting in Micro and Nanotechnology. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4430–4443.
- 4 Puran, P.; Sundar, K.; Mao, S.; Sushil, B.; Jihoon, L. Compositional Effect on the Fabrication of Ag<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> Alloy Nanoparticles on c-plane Sapphire at Distinctive Stages of the Solid-State-Dewetting of Bimetallic Thin Films. *RSC Adv.* **2017**, 55471–55481.
- 5 Miral, V.; Rajdip, M. Nanoparticle Formation through Dewetting of a Solid-State Thin Film on a Substrate: A phase-field study. *J. Alloys Compd.* **2020**, 835, No. 155163.
- 6 Sudheer; Mondal, P.; Rai, V. N.; Srivastava, A. K. A Study of Growth and Thermal Dewetting Behavior of Ultra-thin Gold films using Transmission Electron Microscopy. *AIP Adv.* **2017**, 7, No. 075303.
- 7 Tesler, A. B.; Maoz, B. M.; Feldman, Y.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. Solid-State Thermal Dewetting of Just-Percolated Gold Films Evaporated on Glass: Development of the Morphology and Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 11337–11346.
- 8 Tesler, A. B.; Chuntonov, L.; Karakouz, T.; Bendikov, T. A.; Haran, G.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. Tunable Localized Plasmon Transducers Prepared by Thermal Dewetting of Percolated Evaporated Gold Films. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 24642–24652.
- 9 Ohnishi, H.; Sabatani, E.; Thi, D. V.; Yanagimoto, S.; Sannomiya, T. Highly Sensitive Pressure and Temperature induced SPP Resonance Shift at Gold Nanohole Arrays. *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, No. 024705.
- 10 Dahlin, A. B.; Sannomiya, T.; Zahn, R.; Sotiriou, G. A.; Vörös, J. Electrochemical Crystallization of Plasmonic Nanostructures. *Nano Lett.* **2011**, 11, 1337–1343.
- 11 Cliff, G.; Lorimer, G.W., The Quantitative Analysis of Thin Specimens. *J. Microsc.* **1975**, 103, 203-207.

- 12 Wadell, C.; Yasuhara, A.; Sannomiya, T. Asymmetric Light Absorption and Radiation of Ag-Cu Hybrid Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 27029–27035.
- 13 Honig, R. E.; Kramer, D. A. *Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements*; RCA Laboratories, **1969**; Vol. 30, pp 285–305.
- 14 Presland, A. E. B.; Price, G. L.; Trimm, D. L. Kinetics of Hillock and Island Formation during Annealing of Thin Silver Films. *Prog. Surf. Sci.* **1972**, 3, 63–96.
- 15 Altomare, M.; Nguyen, N. T.; Schmki, P. Templated Dewetting: Designing entirely Self-Organized Platforms for Photocatalysis. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6865–6886.
- 16 Yasuhara, A.; Kubo, K.; Yanagimoto, S.; Sannomiya, T. Thermodynamic Tuning of Au–Ag–Cu Nanoparticles with Phase Separation and Ordered Phase Formation. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 15481–15488.
- 17 Abajo, F. J. G. D.; Kociak, M. Probing the Photonic Local Density of States with Electron Energy Loss Spectroscopy. Article. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, No. 106804.
- 18 Losquin, A.; Kociak, M. Link between Cathodoluminescence and Electron Energy Loss Spectroscopy and the Radiative and Full Electromagnetic Local Density of States. *ACS Photonics* **2015**, 2, 1619–1627.
- 19 Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3713–3735.

## 第 6 章 Au-Ag-Cu ナノ粒子の構造と表面プラズモン共鳴の解析

### 6.1 背景と目的

金属ナノ粒子は、有用な光学特性を示すため広く研究対象とされ、特に Au, Ag, Cu などプラズモニック金属で構成されるナノ粒子は、局在型表面プラズモン共鳴に基づく共鳴を示し、電磁場をナノスケールで閉じ込め、ナノレベルで光強度を増強、コントロールすることも可能である<sup>1</sup>。

プラズモニックナノ粒子の光学特性は、粒子のサイズ、形状および材料固有の値である誘電率をコントロールすることで調整できることが知られている<sup>2</sup>。この中で粒子のサイズと形状は、粒子を形成、調整する技術に強く依存し、後処理過程での調整も可能である。一方で、誘電率の値は、材料固有の値であるため単一金属では選択肢が限られ、任意に選択することは困難である。誘電率を調整、選択する方法としては、材料の合金化が考えられ Au, Ag, Cu, Al などの高誘電率材料<sup>2-4</sup>を選択し、それらを合金組成とすることで任意でのコントロールが可能となる。

これらの金属の中で二元系合金に注目すると、Au-Ag 合金は固溶体を形成するため連続的な誘電率の選択が可能となる。一方で、Ag-Cu 合金に関しては固溶体を形成せず、4 章および 5 章で示したように相分離<sup>5,6</sup>を示すため、コアシェル型の粒子や、Janus 型の粒子を形成することができる。この相分離を積極的に利用することで粒子に光触媒活性だけでなく、新たな機能、特性を付加することが可能となる可能性がある<sup>5,6</sup>。

本章で対象とする三元系合金は、二元系と比較し、固溶体と相分離が共存し合金設計の自由度が飛躍的に高まることが予測される。一方で、第三元素の添加により界面エネルギーの複雑化、金属間化合物などに代表されるさらなる相が存在する可能性があるため、より複雑な熱力学的なコントロールが必要となる。適切に粒子の組成を選択し、熱力学的に制御を行うことで、さらなる光学特性の制御が可能となることも考えられる。

本章では、最も一般的なプラズモニック材料である Au, Ag, Cu を選択し、種々の組成を有する三元系のプラズモニックナノ粒子を作製し、その光学特性と微細組織との関係を調査することを目的とした。

Au-Ag-Cu 合金は、バルク状態ではさまざまな研究が行われ<sup>7-11</sup>、Au-Ag 合金は固溶体を形成するが、一方で Ag-Cu 合金は相分離系の合金となる。また、Au-Cu 合金では様々な金属間化合物を形成することが報告されている。また液相で三元系ナノ粒子が形成されてきたが、組成の精密な制御は困難であることが知られている<sup>12</sup>。

本章では、組成の制御が可能であり、かつ熱力学的に安定な粒子を大量に作製できる Dewetting 法を用いて三元系ナノ粒子を作製する。さらに多数の粒子から構成されるバルク状態での光学特性を調査するとともに、TEM および EELS を用いてナノレベルで微細組

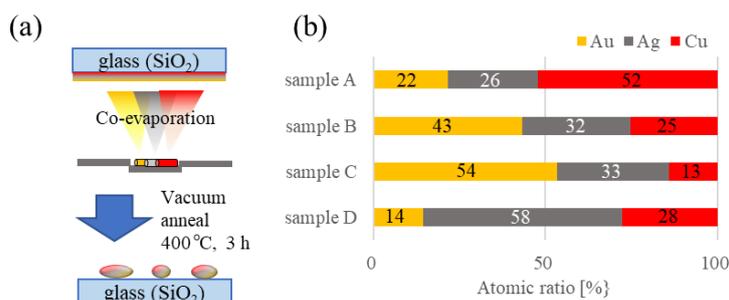
織と光学特性との関係を明らかにすることを目的とした。

## 6.2 実験と結果

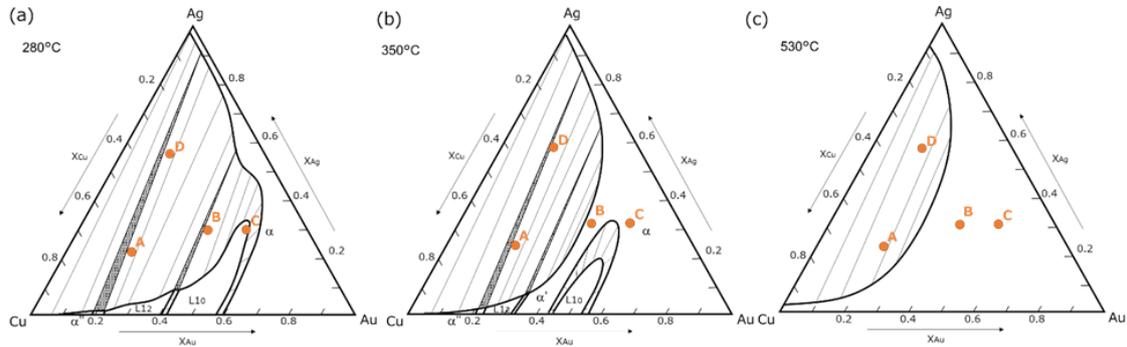
### 6.2.1 Dewetting 法による Au-Ag-Cu ナノ粒子の作製

Figure 6-1 に Dewetting 法によるナノ粒子作製時の模式図を示す。純 Au、純 Ag、純 Cu をタンゲステンボート上で真空加熱し、EM Japan 製の SiO<sub>2</sub> 膜を有する TEM グリッド上に蒸着した。本章では、蒸着に用いる元材料の比率を調整することで Au、Ag、Cu からなる組成比の異なる四種の合金ナノ粒子を作製した。それぞれ Sample A から D とし、各サンプルにおける Au : Ag : Cu の比率は、Fig. 6-1b に示す。Fig. 6-1b 中に示す組成値は、TEM-EDS による Cliff-lorimer 法<sup>13</sup>を用いて導出した定量結果である。真空蒸着にもちいた総量は、基板上に 5 nm の均一金属膜が生成される量を仮定し、仕込み量としている。蒸着後に $\sim 10^{-4}$  Pa の真空下で 400 °C、3 時間加熱を行い、ナノ粒子化を。同様にホウ化シリケートガラス上に同条件で真空蒸着を行い、バルク光学特性の加熱実験を行うための試料を作製した。

Sample A は Cu の比率が高く、Sample C は相対的に Au の量が多いサンプルとなっている。Sample D は Ag を多量に含み、Sample B はほぼその中間的な比率を有する系である。Figure 6-2 に各 Sample の組成を Au-Ag-Cu 三元系状態図<sup>7</sup>にプロットし示した。状態図より Sample A および D は Au 量が少なく、今回の熱処理温度では Ag-rich 相および Cu-rich 相の相分離が予測される。Sample C は本研究で用いた温度範囲では、単相であり、Sample B はアニール温度前後において相分離が生じることが予測される組成となっている。



**Figure 6-1.** Au-Ag-Cu ナノ粒子の作製 (a)Dewetting 法による粒子作成の模式図と (b)Sample A-D の合金組成を示すグラフ。



**Figure 6-2.** Au-Ag-Cu 三元系状態図。それぞれ、280 °C (a)、350 °C (b)、530 °C (c)での状態図。Sample A, B, C, D の組成を状態図中に示す。斜線部は相分離が生じる組成を示している。

### 6.2.2 バルク光学特性 / 吸収散乱スペクトル測定

Sample A-D についてバルクでの実測を行った吸収散乱スペクトルと計算より求められた吸収散乱断面積を Figure 6-3(c-f) に示す。比較のため、単相である純 Au、純 Ag および純 Cu の実験スペクトルと、計算結果を Fig. 6-3a, b に示す。単一の金属で構成される純 Au, 純 Ag, 純 Cu に関しては、実験結果と計算結果が良い一致を示していることが分かる。

理論計算には、Mie, Gans 散乱理論に基づき、粒子のモデルとしては回転楕円体の粒子を仮定し、高さ 20 nm、直径 50 nm の平板状の粒子を仮定している。また周囲の環境に関しては真空およびガラスの平均である誘電率 1.66 を使用し、合金の複素誘電関数  $\epsilon_{\text{alloy}}$  に関しては体積分率で重みを付けた各元素の純金属の複素誘電関数の値を使用し、式(6.2.1)を用いた。

$$\epsilon_{\text{alloy}} = f_{\text{Au}}\epsilon_{\text{Au}} + f_{\text{Ag}}\epsilon_{\text{Ag}} + f_{\text{Cu}}\epsilon_{\text{Cu}} \quad (6.2.1)$$

$f$  は EDS により計算された各元素の組成と純金属の格子定数から求められる体積分率となる。Fig.6-3 中に示す黒破線は、均一な組成のナノ粒子が形成されたことを仮定した場合の計算スペクトルである。

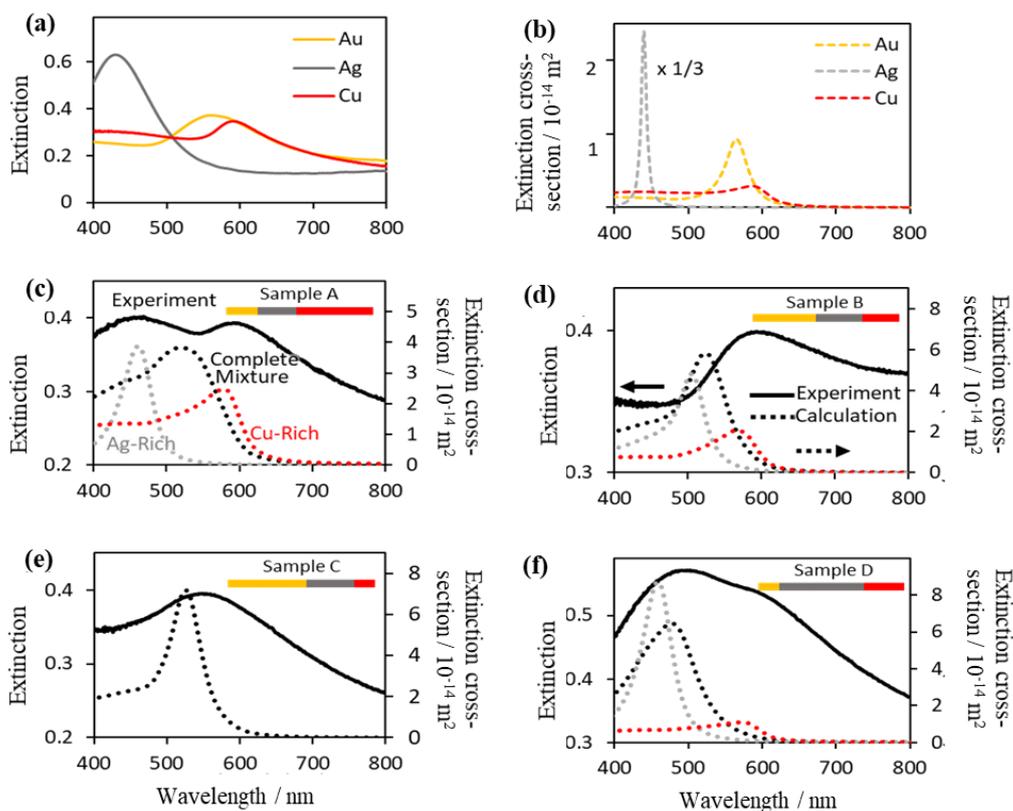
一方で後に示すが Sample A, B および D に関してはナノ粒子内で相分離が生じており、図中に示す赤破線および灰色破線は、それぞれ Cu-rich 相、Ag-rich 相の各相の吸収散乱断面積が示されている。各相からの吸収断面積の強度には

$$\begin{aligned} r_{\text{phase1}}A_{\text{Au-phase1}} + r_{\text{phase2}}A_{\text{Au-phase2}} &= A_{\text{Au-total}} \\ r_{\text{phase1}}A_{\text{Ag-phase1}} + r_{\text{phase2}}A_{\text{Ag-phase2}} &= A_{\text{Ag-total}} \\ r_{\text{phase1}}A_{\text{Cu-phase1}} + r_{\text{phase2}}A_{\text{Cu-phase2}} &= A_{\text{Cu-total}} \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

を用いた重みをつけ計算を行った。ここで A は EDS によって求められた各相および粒子

全体での元素比率である。 $r_{phase1}$  および  $r_{phase2}$  は、Au、Ag、Cu 各元素におけるトータルの元素量と各相における元素を合算した際の総量が同一となるように導出された係数である。

図中実線で示す実際の光学測定結果から Fig. 6-3c, d で示す Sample A および D では、ダブルピークが二つ観察され、一方 Sample B および C (Fig. 6-3d, e) ではシングルピークとなっていることが分かる。図中黒破線の計算結果は均一の粒子が作製されたことを仮定しており、Sample A および D のダブルピークを示した実験結果と比較すると、共鳴波長およびスペクトルの形状に差が生じている。これは、Sample A および D に関しては均一な組成ではなく、相分離が内部で生じていることを示唆している。相分離を仮定した場合の計算結果に関しては後述する。



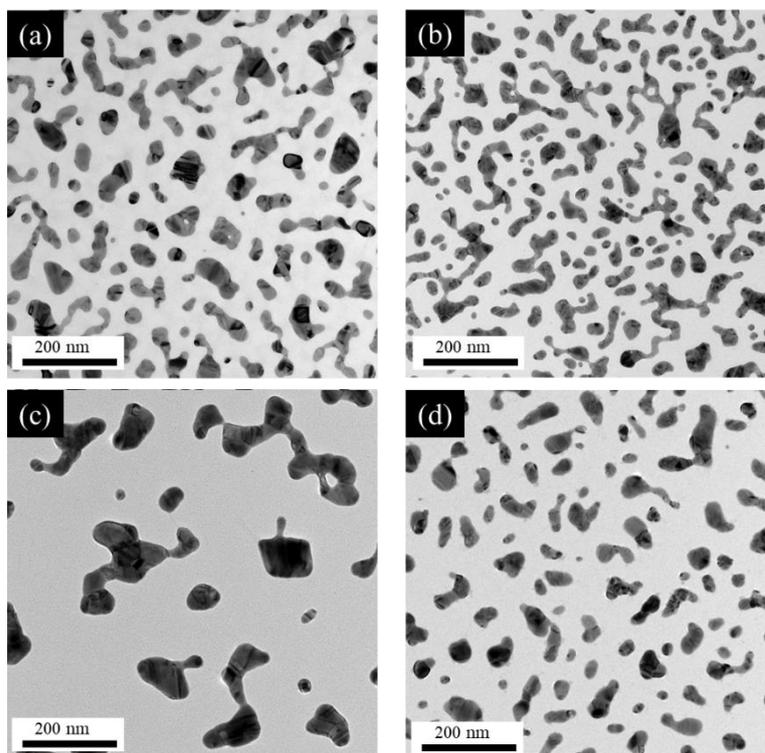
**Figure 6-3.** Ag-Ag-Cu ナノ粒子の加熱実験時の各温度での光学特性。Au、Ag、Cu 単相での光学特性スペクトル(a)と計算より求められた吸収散乱断面積(b)。(c-f)中に示す実線は、各 sample A-D から実験的に測定された光学特性。図中黒破線は、各 Sample における組成を元に均一組成のナノ粒子が形成されたことを仮定し計算で求められた吸収散乱断面積。灰色と赤色の破線は、相分離を有するナノ粒子が形成されたことを仮定し計算を行ったそれぞれ Ag-rich と Cu-rich の相からの吸収散乱断面積。

## 6.3 Au-Ag-Cu ナノ粒子の構造解析

### 6.3.1 TEM-BF 観察

作製された各 Sample の微細構造を確認するため、Sample A-D の TEM-BF 像による観察を行った(Fig. 6-4)。観察結果からいずれの Sample においても数 100 nm のナノ粒子がガラス基板上に作成されたことが確認された。ナノ粒子の形状は、光学スペクトルの計算においてモデルとして用いた単純な扁平な回転楕円体ではなく、様々な形状を持つ島状の多結晶ナノ粒子であることが分かった。光学スペクトルにおいて計算と実測値が完全に一致しない原因の一つと考えられる。今回、作製されたナノ粒子は、Dewetting 法を用いた第 4 章で扱った Ag-Cu 二元系ナノ粒子や、他の報告<sup>5, 6, 14, 15</sup>と比較すると、広がった島状の形状である傾向があり、三元系の合金化により界面エネルギーと表面エネルギーが低下していることが予測される<sup>16</sup>。

Sample A-D を比較すると、Au の含有量が最も大きい Sample C は粒子径が最も大きく、合金化による融点が低下し、拡散が活発であることが起きていることが予測される。<sup>17, 18</sup> Sample A, D で観察されたナノ粒子は長軸 100 nm 程度、短軸数 10 nm 程度の島状であることが確認された。Sample B ではより細長く、接続した状態のナノ粒子であることが確認された。Figure 6-3d に示す Sample B の実際の光学スペクトルが、計算結果より長波長側にシフトしていることと関連付けられる。



**Figure 6-4.** Dewetting 法により作製されたナノ粒子の TEM-BF 像 (a)Sample A, (b)Sample B, (c)Sample C および(d)Sample D。

### 6.3.2 EDS 分析によるナノ粒子の元素分布の解析

作製されたナノ粒子の組成分布を確認するため、STEM-HAADF 像観察および EDS による元素分布像の測定を行った。Figure 6-5(a-d)にそれぞれ Sample A-D の STEM-HAADF 像と EDS マッピング結果を示す。STEM-HAADF 像のコントラストは、平均原子番号に依存するため、明るいコントラスト部分は重元素に相当する。第 4 章、第 5 章で取り扱った二元系 Ag-Cu ナノ粒子<sup>5,6</sup>では、含有する元素が二種に限定されるため STEM-HAADF 像から Ag, Cu の分布をおおよそ推測することが可能であった。しかしながら Au-Ag-Cu 三元系ナノ粒子では、構成される元素種が増えるため STEM-HAADF 像のコントラストから直接的に元素分布を求めることは困難である。本章では EDS 分析を行い直接的に元素分布を求め、解析を行った。

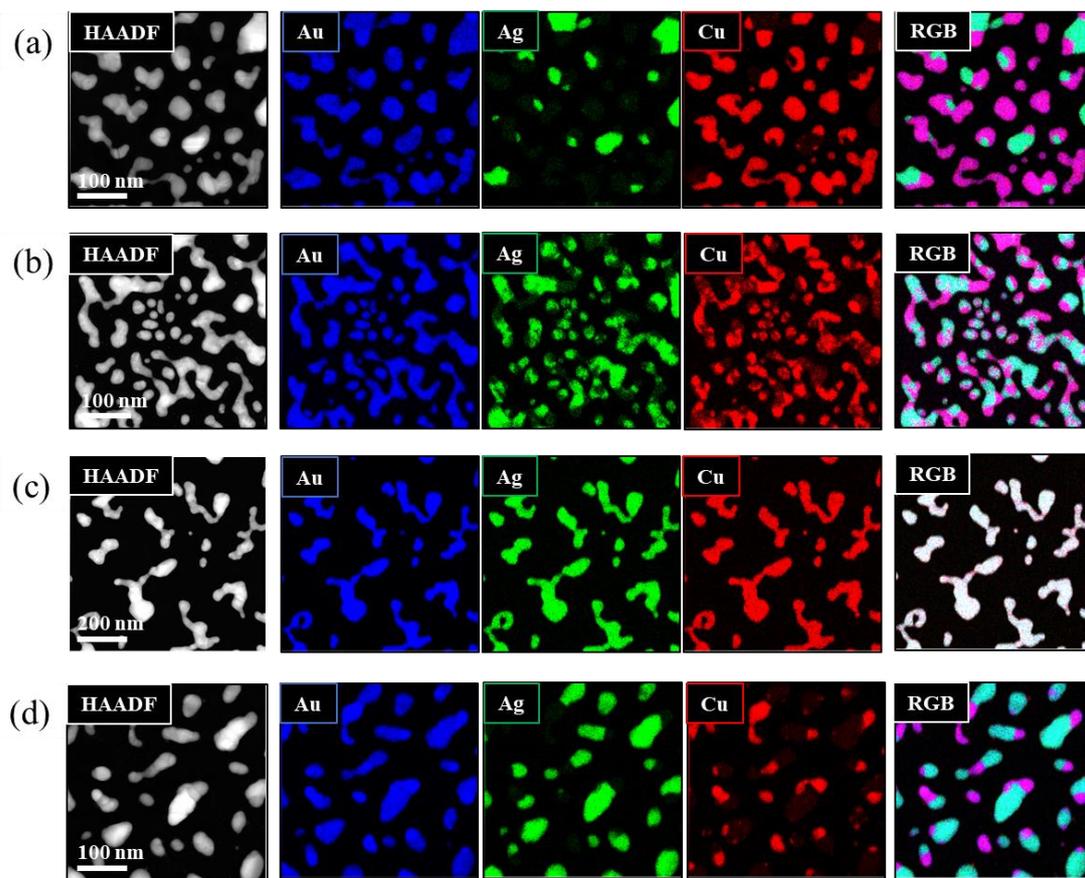
Figure 6-5 には EDS による元素マッピング結果が示されている。それぞれ、青色は Au を、緑は Ag を赤色は Cu の元素分布を示す。最右列の RGB 表示では Au, Ag および Cu の元素重ね合わせを示す。この RGB の重畳結果から、Sample A, B および D ではマゼンダの領域とシアン領域に分かれており、ナノ粒子内で相分離が生じていることがわかる。一方で Sample C では、粒子がすべて均一な白色となっており Au-Ag-Cu の固溶体が形成して

いることが分かる。

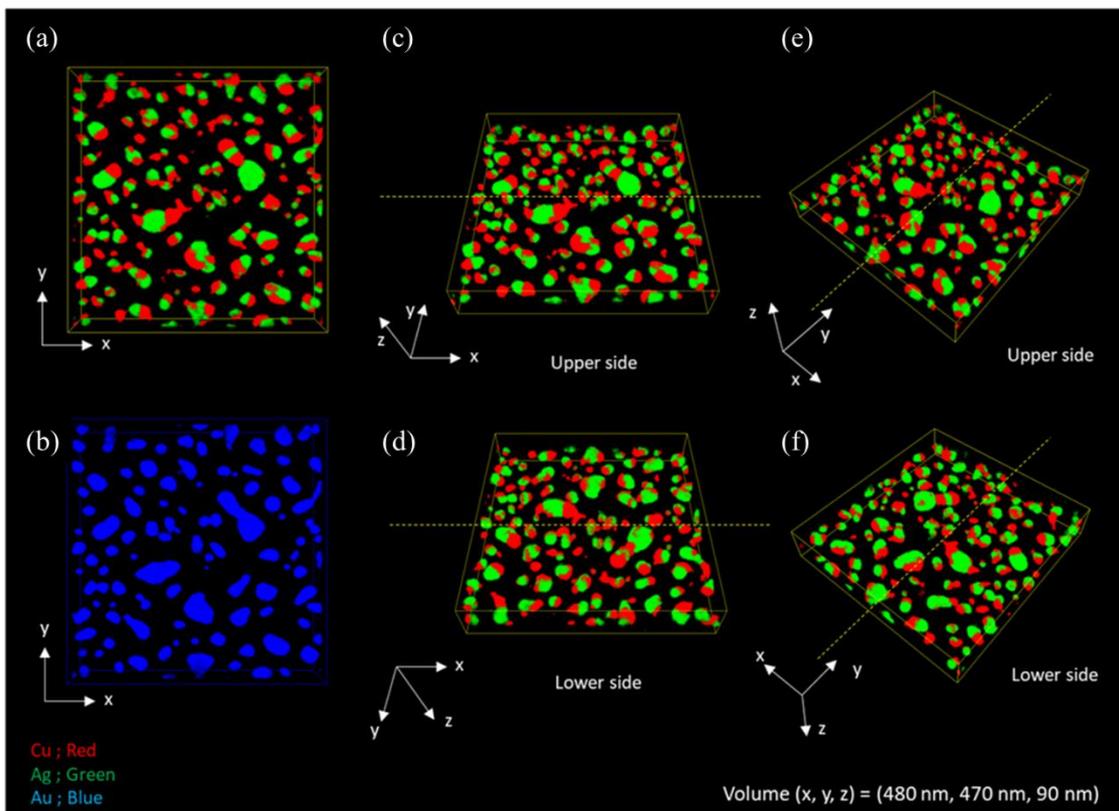
Au の元素分布に注目すると、Au はすべての相で可溶性元素であるため、すべてのサンプルで粒子内全体に確認される。Sample A および D は Ag-rich 相と Cu-rich 相では、第 4,5 章で見られたような<sup>5,6</sup> 二相分離型 Janus 粒子が形成されていることがわかる。また Sample A, D の Janus 型粒子の異相界面は直線状の粒界となっていることが確認され、界面エネルギーを最小化するように形成されていることが分かる。一方、Sample B で確認されたナノ粒子の異相界面は、Sample A, D と比較するとより複雑で曲がった形状となっていることが分かった。

より詳細に Sample B のナノ粒子で見られる位相界面の構造を議論するため、EDS-Tomography を用いて三次元元素分布を可視化した結果を Figure 6-6 に示す。Fig. 6-6 では曲線に湾曲した異相粒界が三次元空間で詳細に確認される。Sample B で確認された Ag-rich 相と Cu-rich 相が相互に入り乱れたマーブル模様の元素分布は、熱処理過程の冷却中に形成されたと考えられる。Sample B は Fig. 6-2b, c に示す相図から、400 °C のアニーリング温度では単相であるが、Sample A, D はすでに相分離状態にあることが分かる。冷却初期において Sample A, D は相分離状態であり相分離のための十分な時間が存在するが、Sample B は冷却途中において相分離が開始されるため、徐冷時に元素拡散のための時間が限られているため相分離が不十分であることが考えられる。一方で、Sample C に関しては、熱処理過程、冷却過程において単相であり、単相の状態を保持したままナノ粒子が形成される。

Fig. 6-3c, f に示す Sample A, D の吸収散乱スペクトルを見るとダブルピークが観察されているが、これは Fig. 6-5a, d に示す明確な相分離によるものと考えられる。一方で、Sample B で確認された複雑な元素分布の効果は、バルクでの光学測定結果にはその特徴の確認が困難である。Figure 6-3d, e に示す相分離ナノ粒子(Sample B)および単相固溶体粒子(Sample C)では、同一のシングルピークの光学スペクトル形状を示しているが、そのナノ粒子の構造は明らかに異なることが分かる。Sample A, B および D に関して、EDS 組成分析に基づき Ag-rich 相、Cu-rich 相への相分離が生じていることを仮定したモデルを作製し、計算した光学スペクトルを Figure 6-3 に灰色と赤色の破線で示す。相分離が生じることを仮定することで、Sample A および D の光学スペクトルの実験結果をよりよく再現できていることが分かる。一方で、Sample B に関しては、Sample A や D ほど再現できていないことが分かる。これは、Sample B では計算モデルに用いた粒子形状と実際に作成されたサンプルの特徴が異なり、形状もより細長く、元素分布も入り組んだマーブル模様になることでピーク分離が難しく、短波長側にピークがシフトしていることが原因と考えられる。



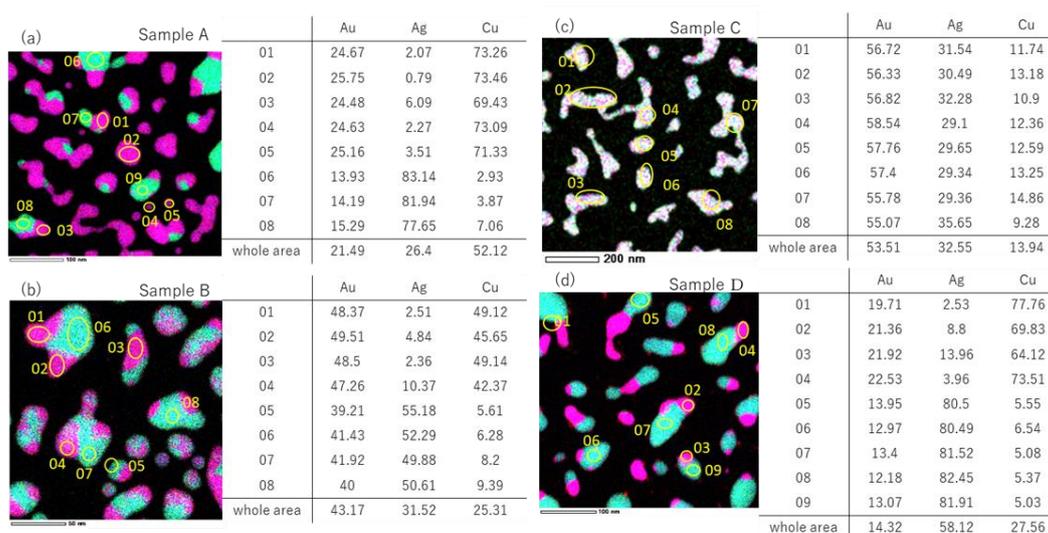
**Figure 6-5.** Au-Ag-Cu ナノ粒子の EDS 元素分布像。(a)Sample A, (b)Sample B, (c)Sample C および(d)Sample D。最左列は STEM-HAADF 像を示し、中列の青色は Au、緑色は Ag、赤色は Cu の元素分布をそれぞれ示す。最右列は RGB による Au、Ag、Cu の重畳図。RGB 重畳図において Au (青) と Cu (赤) が共存する場合はマゼンダになり、Au(青)と Ag (緑) の重畳はシアンとなる。Au(青)、 Ag(緑)、 Cu(赤)すべての元素が共存する領域は白色になる。



**Figure 6-6.** Au-Ag-Cu/ Sample B ナノ粒子の EDS Tomography 結果。三次元元素分布像は  $-66^\circ$  から  $+62^\circ$  まで  $4^\circ$  ステップで試料を傾斜し、EDS 元素分布像を所得し、SIF 社製 TEMography ソフトウェアを使用し再構成した。図(a), (c), (d), (e)および(f)中の緑は Ag、赤は Cu の三次元元素分布を示す。図 b は Au(青)の三次元分布を示す。

**Table 6-1.** Sample A-D の Au-Ag-Cu ナノ粒子の EDS を用いた組成分析結果。“Ag rich part”および“Cu rich part”は、相分離が生じたナノ粒子の各相での組成を示す。Sample C は固溶体であるため明確な相分離が認められなかったため、total の値のみ表記している。各相の組成分析は Figure 6-7 に示すそれぞれ 8~9 個の粒子の組成分析結果を平均化したものを表している。

Element (%)	Sample A			Sample B			Sample C			Sample D		
	Au	Ag	Cu									
<b>Total</b>	22	26	52	43	32	25	54	33	13	14	58	28
<b>Ag rich part</b>	15	81	4	41	52	7	-	-	-	13	81	6
<b>Cu rich part</b>	25	2	73	50	4	46	-	-	-	21	7	72



**Figure 6-7.** Sample A-D のナノ粒子の組成分析結果 (a-d)は組成分析を行った Sample A-D の詳細エリア。各 EDS マップから Ag-rich 相、Cu-rich 相を選択し、それぞれの組成を Cliff-lorimer 法を用いて解析を行っている。Whole area は視野全体からのスペクトルを積算し、解析を行った結果である。

Sample A-D について EDS を用いて粒子内部の組成を解析した結果を Table 1 に示す。Table 6-1 の値は、Figure 6-7 に示す EDS マップ結果を用いて Cliff Lorimer 法<sup>13</sup>を用いて簡易定量を行った結果を示している。表中“Total”の値は、Figure 6-7 の各 Sample A-D のマップの全領域の試料全体の組成値を示しており、表中“Ag-rich part”および“Cu-rich part”は相分離が生じている Sample の各相からの定量計算結果を示している。Cu-rich 相に注目すると、Sample A, D では Au : Cu が 1 : 3、Sample B では Au : Cu が 1 : 1 となっており、特定の固有値となっていることが分かる。Au-Cu 系合金では規則相が存在することが明らかとなっており、Au : Cu = 1 : 3 では L<sub>12</sub>型、Au : Cu = 1 : 1 では L<sub>10</sub>型の規則相に相当すると考えられる。L<sub>12</sub>型、L<sub>10</sub>型の規則構造のモデルを Figure 6-8 に示す。また Sample A, D の各相の組成がほぼ同じであり、これは Figure 6-2 に示す状態図上で同じ斜線部に存在することとも関連付けられる。

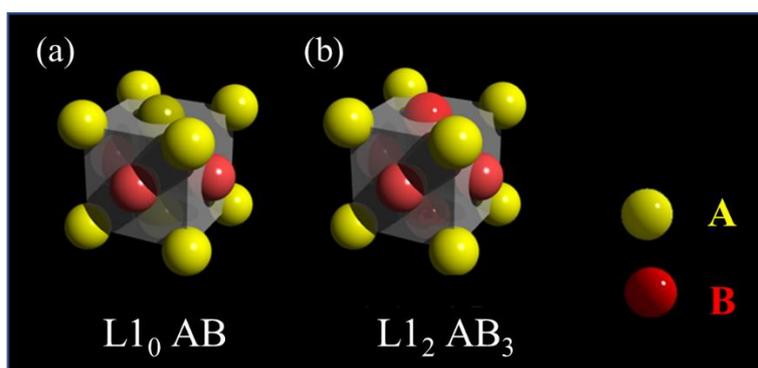


Figure 6-8. L1<sub>0</sub>型規則構造(a)と L1<sub>2</sub>型規則構造(b)のモデル図

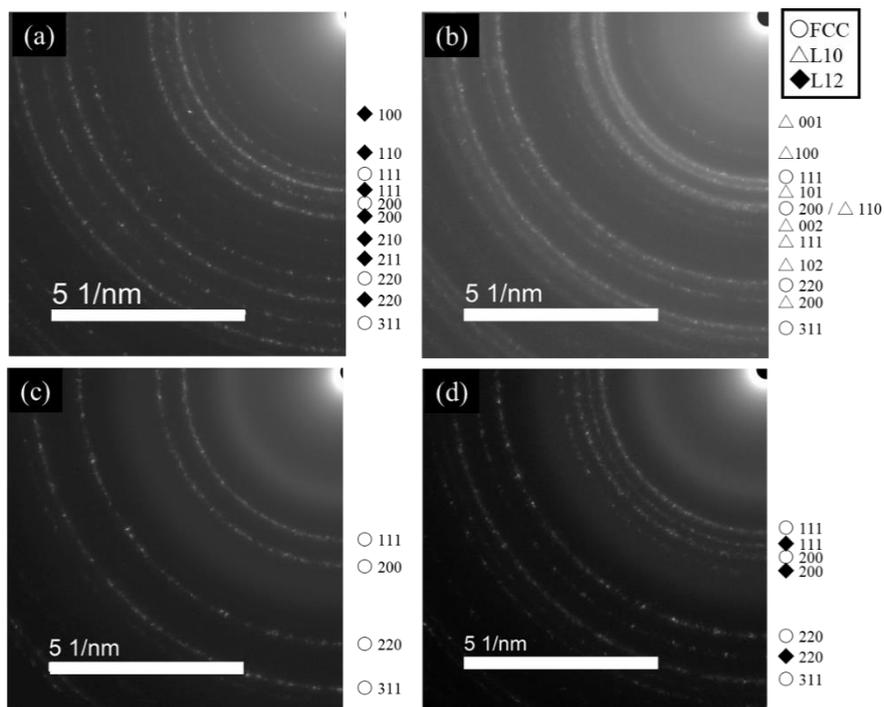
### 6.3.3 電子回折によるナノ粒子の結晶構造解析

Sample A-D における合金ナノ粒子の結晶構造を確認するため、SAED を取得した。Figure 6-9(a-d)にそれぞれ Sample A-D の複数の粒子を含む領域から得られた SAED を示す。SAED のリング状のパターンから、それぞれの Sample がランダムに配向した多結晶ナノ粒子から構成されることが分かる。Fig. 6-9 に示す各 SAED の右側には、各回折図形に相当するミラー指数を示している。また、ミラー指数の横に示す白丸、白三角、黒ひし形は、それぞれ面心立方格子(FCC)、L1<sub>0</sub>型および L1<sub>2</sub>型規則構造を示している。

Fig. 6-9a, d に示す SAED から Sample A, D は、L1<sub>2</sub>型規則構造および FCC の結晶構造を持つナノ粒子で構成されていることが確認された。Sample A, D の SAED を比較すると、Sample D における L1<sub>2</sub>型構造の回折強度が弱いことが分かる。これは、L1<sub>2</sub>型規則構造を構成する Au-Cu 量が Sample D では少ないことが原因と考えられる。Table 1 に示す EDS を用いた組成分析から Au : Cu が 1 : 3 となっており、Sample A, D に関しては L1<sub>2</sub>型構造を有する AuCu<sub>3</sub> 規則相が生成していることが明らかとなった。

一方で Sample B に注目すると、Fig. 6-9b に示す SAED では、L1<sub>0</sub>型規則構造および FCC のリング状の回折図形が確認された。この結果から、AuCu 規則相が生じていることが分かり、EDS の組成分析で得られた結果とも良く一致している。さらに Sample C では、FCC の回折図形が得られており、規則相が存在せず、単一の構造であることが明らかとなった。

粒子のサイズと形状は Figure 6-4 に見られるように幅があり、不定形であることがわかるが Figure 6-9 に示す回折図形は比較的シャープであることから、各相の組成に対応する格子定数は各粒子間で同じであると結論付けることが可能である。この結果から、Dewetting 法を用いる事で、ナノ粒子の組成、構造を高度に制御可能であることが分かる。



**Figure 6-9.** Au-Ag-Cu ナノ粒子の制限視野電子回折図形。Sample A(a)、Sample B(b)、Sample C(c)および Sample D(d)の SAED をそれぞれ示す。図中右に示す丸、三角形およびひし形はそれぞれ、面心立方格子(FCC)、L<sub>10</sub>型規則構造、L<sub>12</sub>型規則構造を示す。各 SAED 右に示す数値は、各結晶構造のミラー指数を示す。Sample A, D では FCC および L<sub>12</sub>型構造、Sample B では FCC 型および L<sub>10</sub>型構造、Sample C では FCC 構造が確認される。

### 6.3.4 Sample A-D の Au-Ag-Cu ナノ粒子の構造

EDS の結果および SAED の結果から得られた粒子の概要を Fig. 6-10 に示す。Sample A, D では Janus 型の二相分離粒子が得られ、Cu-rich 相側では L<sub>12</sub>型の AuCu<sub>3</sub> 規則相、Ag-rich 相側では FCC 構造の AuAg 固溶体が形成されている。一方で、複雑な異相境界構造を有する Sample B では、L<sub>10</sub>型の AuCu 規則相と FCC 構造の AuAg 固溶体で形成される相分離粒子となっている。Sample A, D および Sample B の結果は、最初に Cu-rich 側で Au-Cu が規則合金化されることにより Au の量が決定され、次に余剰の Au が Ag 側に吸収され、FCC 構造の Au-Ag 固溶体を形成するように Au が配置されることを示している。このことは、Dewetting 法においてナノ粒子を作製する際に、原材料としての Au の量を変更することにより、Janus 型の粒子内部の結晶構造を制御することができ、さらには異相界面の境界の構造を意図的にコントロールできることを示唆している。

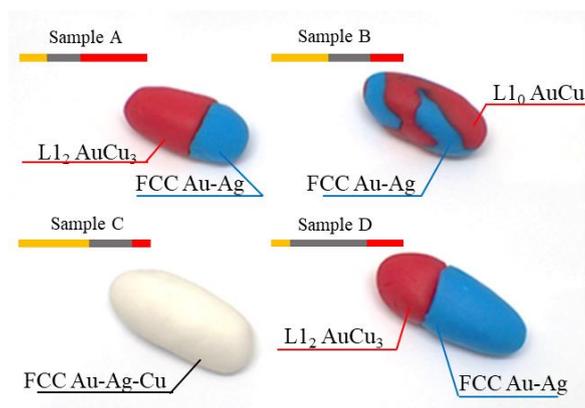


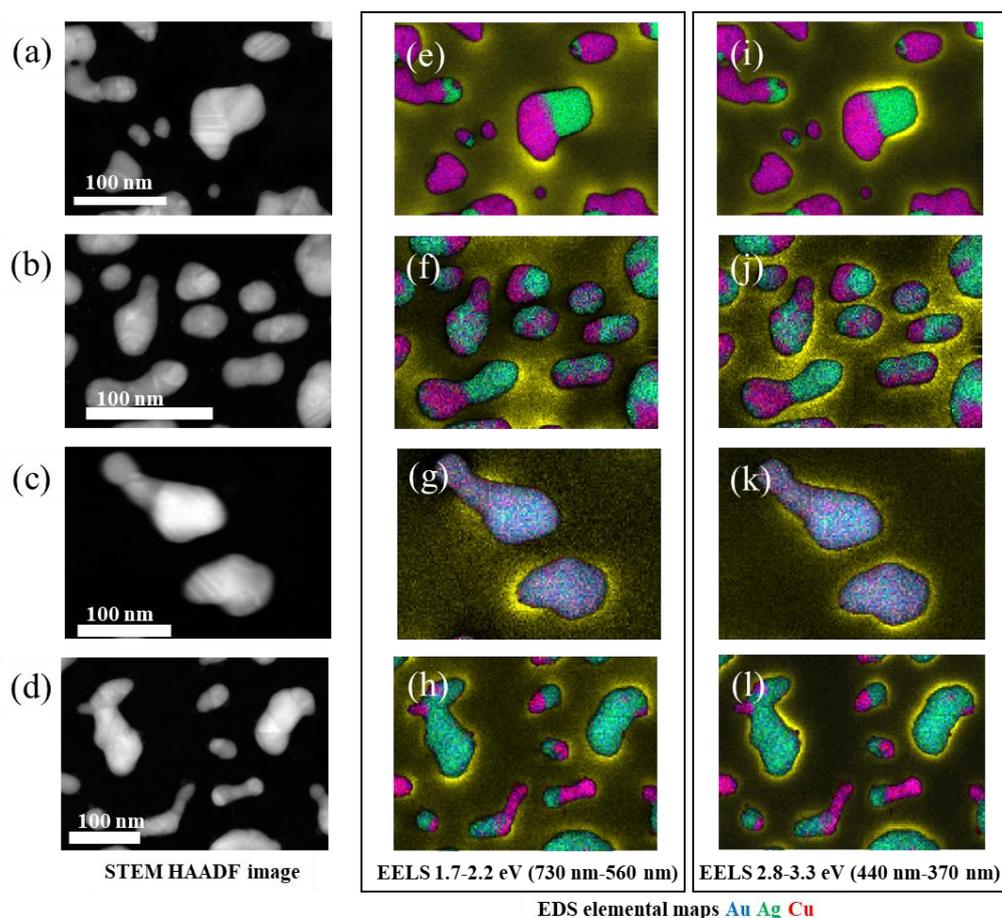
Figure 6-10. Sample A-D における Au-Ag-Cu ナノ粒子模式図

### 6.3.5 EELS を用いた局在型表面プラズモン共鳴の可視化

ナノスケールでの光学特性を Low-loss EELS を用いて可視化した結果を Figure 6-11 に示す。EELS を用いる事で、電子線透過方向に投影したナノ粒子周辺の局所電場分布を可視化することが可能である<sup>19,20</sup>。Sample A-D のサンプルについてナノ粒子内の相分離と局所電場分布の関係を解析するため、EDS と low-loss EELS の同時取得を行った。Fig. 6-11(a-d)は STEM-HAADF 像を示し、Fig. 6-11(e-l)は EDS による元素マップと EELS によるマップの重ね合わせを示す。Fig. 6-5 と同様に EDS によるシアンの領域は Au と Ag の共存領域であり、マゼンダの領域は Au と Cu からなる領域を示す。図中黄色で示す領域は、EELS によって可視化された局在型表面プラズモン共鳴による電場分布を示している。

明確な相分離を有する Sample A, D に注目すると、低エネルギー損失側(1.7–2.2 eV, 560–730 nm)では、Cu-rich 相側および粒子の長軸方向に電場が集中していることが分かる。一方で、高エネルギー損失側(2.8–3.3 eV, 370–440 nm)では、電場分布が Ag 側に集中していることが分かる。この結果は、4,5 章で示した Ag-Cu 二元系ナノ粒子の結果でも観察されている<sup>5,6</sup>。相分離の無い固溶体である Sample C に注目すると、粒子の構造のみに起因する電場分布強度が観察されている。異相境界が複雑な形状を有するマーブルな相分離を有する Sample B では、Sample A, D と同様に高い損失エネルギー側で Ag-rich 側で電場強度が集中する傾向があるが、粒子内の相が不均一であるため粒子毎に異なる分布となる。さらに、Sample B では他の Sample と異なり粒子間距離が近いため、粒子内のみならず、粒子間での共鳴も多く観察されている。この協調的な共鳴が、Figure 6-3d で見られたようなバルクでの光学特性が計算結果に比較し、長波長側にシフトしていることの一因となっていると考えられる。

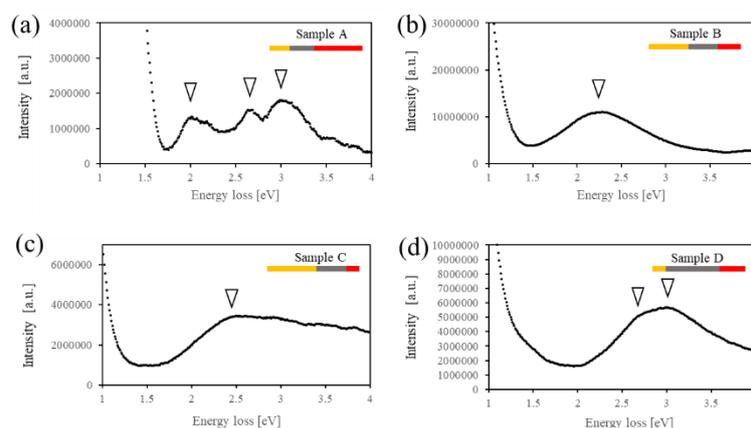
理論計算による結果と、TEM を用いた EDS と EELS の同時取得、そして粒子の構造情報を組み合わせて解析を行うことで、詳細な局在型表面プラズモン共鳴をナノレベルで解析が可能となる<sup>21</sup>。



**Figure 6-11.** Low-loss EELS による表面プラズモン共鳴の可視化。最上段 Sample A、二段目 Sample B、三段目 Sample C および最下段 Sample D からの結果をそれぞれ示す。(a-d)は、それぞれの Sample の STEM-HAADF 像。同時取得した EDS マッピングと low-loss EELS のマッピングの重ね合わせ(e-l)。図中赤は Cu、緑は Ag、青は Au の領域を示し、マゼンダの領域は Au-Cu の共存領域、シアン領域は Ag-Au の領域を示す。黄色は low-loss EELS を用いて可視化した局在型表面プラズモンによるナノ粒子の周りの電場分布を示している。中央列(e-h)は 1.7~2.2 eV、右列(i-l)は 2.8-3.3 eV の損失エネルギーの EELS 強度を用いて可視化を行ったマッピング結果。

Sample A-D の各試料について EELS による局所的な光学特性と Figure 6-3 に示すバルクでの光学特性の比較を行った。Figure 6-12 に Figure 6-11 にしめす EELS map を取得した全域からの EELS スペクトルを積算したスペクトルを示す。Figure 6-12 に示す結果は、Low-loss EELS から光学特性に相当する成分を抽出するため、Power-law によるフィッティングを行うことで Zero loss ピークによるバックグラウンド除去を行っている。Figure 6-12 に見られるように、1.5 ~ 3.5 eV の損失エネルギー範囲において、それぞれ

ピークが観察される。EELS スペクトルによるピークのエネルギー値、スペクトルの形状は、Figure 6-3 に示すバルクの値と定性的に一致が見られる。EELS において Sample A では複数のピークが存在し、Sample B,C では単一のピークが、Sample D ではブロードなピークが観察されている。Sample D では、Fig. 6-12d の EELS におけるピーク値は Fig. 6-3f の光学特性の波長と一致しないことが分かる。これは、EELS 解析を行っている試料範囲が局所的であり、試料の平均組成と比較すると Cu 含有量が少ない領域であることが原因と考えられる。明確な Janus 型二相分離粒子を呈する Sample A について詳細に Fig. 6-11a および Fig. 6-12a を解析すると、低エネルギー側のピークは Cu-rich 側の共鳴に相当し、高エネルギー側のピークは主として Ag-rich 側の相からのプラズモン共鳴に由来することが分かる。明確な相分離粒子では、合金組成に依存した、局在型表面プラズモンが存在し、TEM-EELS を用いる事で、その存在を確認することが可能である。このようにプラズモン材料によるナノ粒子では、局在型表面プラズモン共鳴が、粒子の形状とサイズ、そして構成元素両方に依存することが分かる。



**Figure 6-12.** Sample A-D から得られた EELS スペクトル。それぞれのスペクトルは Sample 6-11 に示す EELS マップを取得した全領域からの積算。

#### 6.4 結論

本章では、Dewetting 法を用いて Au-Ag-Cu 三元系合金を対象とし、様々な組成を有するナノ粒子を作製した。本章で作成したナノ粒子の光学特性測定から、特定の合金組成において、相分離に由来する複数の共鳴波長を示すことが分かった。相分離状態は、含有する Au の量に依存し、Au が多い場合単相ナノ粒子となる。一方で Au が少ない場合には相分離ナノ粒子が作製されることが明らかとなった。中間的な組成においては、相分離が生じ、さらに異相界面が複雑な形状を有するナノ粒子が作製されることが分かった。相分離ナノ粒子形成過程において、第一に Au-Cu 部分が規則相を形成するように Cu-rich 相の Au 量が決定される。Cu の量に依存し Au の量が決定され、次に余剰の Au が Ag 側に吸

取され、Ag-rich 相側で固溶体を決定することが分かった。

4 章、5 章で対象とした Ag-Cu 二元系ナノ粒子<sup>5,6</sup>で見られたように、界面エネルギーを最小とするように異相界面は直線状の境界になることが理想であると予測されるが、合金の組成を適切に選択し、熱処理過程を最適化することで、界面の構造を調整、意図的に設計できることが明らかとなった。反応効率を最適化するなど光触媒などへの利用において、異相界面での接触面積は非常に重要なファクターとなるため、本章でみられた界面構造のコントロールは今後注目すべき点と考えられる。

一方で、本研究対象である Dewetting 法を用いたナノ粒子は、粒子の内部構造、結晶構造などを大面積下でコントロールすることは可能であるが、粒子の外形、大きさを正確に制御することは困難である。リソグラフィ技術、テンプレートを用いた製造技術と組み合わせることで、内部構造と、外部の構造をそれぞれ制御が可能となり、より有用なことが可能であると考えられる<sup>3,22,23</sup>。

本章の内容は、研究業績の原著論文[3]に対応する。

## 6.5 参考文献

- 1 Shiohara, A.; Wang, Y.; Liz-Marzán, L. M. Recent approaches toward creation of hot spots for SERS detection. *J. Photochem. Photobiol. C* **2014**, 21, 2–25.
- 2 Lee, K. S.; El-Sayed, M. A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19220–19225.
- 3 Nugroho, F. A. A.; Iandolo, B.; Wagner, J. B.; Langhammer, C. Bottom-Up Nanofabrication of Supported Noble Metal Alloy Nanoparticle Arrays for Plasmonics. *ACS Nano* **2016**, 10, 2871–2879.
- 4 Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3713–3735.
- 5 Wadell, C.; Yasuhara, A.; Sannomiya, T. Asymmetric Light Absorption and Radiation of Ag-Cu Hybrid Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 27029–27035.
- 6 Yasuhara, Y.; Homma, M.; Sannomiya, T. In Situ Observation of Structural and Optical Changes of Phase-Separated Ag–Cu Nanoparticles during a Dewetting Process via Transmission Electron Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 30, 35020–35026
- 7 Kikuchi, R.; Sanchez, J. M.; de Fontaine, D.; Yamauchi, H. Theoretical calculation of the Cu-Ag-Au coherent phase diagram. *Acta Metall.* **1980**, 28, 651–662.
- 8 Ntukogu, T. O.; Cadoff, I. B. Tie line compositions of ternary Cu-Ag-Au alloys within miscibility gap. *Mater. Sci. Technol.* **1986**, 2, 528–533.
- 9 Sole, K. C.; Paul, R. L. Refining of gold by the selective dissolution of silver and copper from binary gold-alloys. *S. Afr. J. Chem.* **1986**, 39, 101–107.
- 10 Nakagawa, M.; Yasuda, K. Phase-changes and structural features of Cu<sub>3</sub>Au-II in a gold copper silver ternary alloy during isothermal aging. *Phys. Status Solidi A* **1988**, 107, 709–717.
- 11 Yasuda, K.; Metahi, H.; Kanzawa, Y. Structure and morphology of an age-hardened gold-copper-silver dental alloy. *J. Less-Common Met.* **1978**, 60, P65–P78.
- 12 Chen, P.-C.; Liu, X.; Hedrick, J. L.; Xie, Z.; Wang, S.; Lin, Q.-Y.; Hersam, M. C.; Dravid, V. P.; Mirkin, C. A. Polyelemental nanoparticle libraries. *Science* **2016**, 352, 1565–1569.
- 13 Cliff, G.; Lorimer, G.W., The Quantitative Analysis of Thin Specimens. *J. Microsc.* **1975**, 103, 203-207.
- 14 Tesler, A. B.; Chuntunov, L.; Karakouz, T.; Bendikov, T. A.; Haran, G.; Vaskevich,

- A.; Rubinstein, I. Tunable Localized Plasmon Transducers Prepared by Thermal Dewetting of Percolated Evaporated Gold Films. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24642–24652.
- 15 Karakouz, T.; Tesler, A. B.; Sannomiya, T.; Feldman, Y.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. Mechanism of morphology transformation during annealing of nanostructured gold films on glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4656–4665.
- 16 Inman, M. C.; Tipler, H. R. Interfacial energy and composition in metals and alloys. *Metall. Rev.* **1963**, *8*, 105–166.
- 17 Shewmon, P. *Diffusion in Solids*; Springer International Publishers: Switzerland, 2016.
- 18 Chang, Y. A.; Goldberg, D.; Neumann, J. P. Phase-Diagrams and Thermodynamic Properties of Ternary Copper-Silver Systems. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1977**, *6*, 621–674.
- 19 García de Abajo, F. J.; Kociak, M. Probing the photonic local density of states with electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 106804.
- 20 Losquin, A.; Kociak, M. Link between Cathodoluminescence and Electron Energy Loss Spectroscopy and the Radiative and Full Electromagnetic Local Density of States. *ACS Photonics* **2015**, *2*, 1619–1627.
- 21 Hohenester, U.; Kothleitner, G. Correlated 3D Nanoscale Mapping and Simulation of Coupled Plasmonic Nanoparticles. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7726–7730.
- 22 Zhang, H.; Wang, C.; Li, H.; Jiang, L.; Men, D.; Wang, J.; Xiang, J. Physical process-aided fabrication of periodic Au-M (M = Ag, Cu, Ag-Cu) alloyed nanoparticle arrays with tunable localized surface plasmon resonance and diffraction peaks. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 9134–9140.
- 23 Kadkhodazadeh, S.; Nugroho, F. A. A.; Langhammer, C.; Beleggia, M.; Wagner, J. B. Optical Property-Composition Correlation in Noble Metal Alloy Nanoparticles Studied with EELS. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 779–786.

## 第7章 Au-Ag-Cu ナノ粒子の原子分解能構造解析

### 7.1 背景と目的

金属ナノ粒子は、バルクの金属と異なり、電気的、光学的特性、触媒作用など特異な性質を示すため広く研究対象とされている。複数の金属元素を選択し、合金化することで電気伝導度、誘電率、機械的特性などを調整することが可能であり、近年ではハイエントロピー材料などで注目を集めている。触媒用途では触媒反応が異種の界面、表面で生じるため、ナノ粒子においても異相界面の構造、粒界部分の構造の解析は重要な知見となる<sup>1-5</sup>。

Au, Ag, Cu は可視光、近赤外領域の波長で誘電損失が少ない代表的なプラズモニック材料となり、これらを合金化することで材料固有の値である誘電率を制御できるため、表面プラズモン共鳴に代表される光学特性を制御することが可能である。一方で、添加元素種が多くなることは、合金ナノ粒子の構造や、元素分布は複雑になり、その構造制御は困難となることが予測される。また、添加する組成に依存し、粒子内部での相分離、そして金属間化合物の生成などが付加され、機械的特性や化学的特性に影響が生じる<sup>6,7</sup>。

前6章で対象とした Au-Ag-Cu ナノ粒子については、その組成に応じて様々な構造を呈し、直線的な界面構造を相分離ナノ粒子、湾曲した境界を有する相分離ナノ粒子、状態図<sup>8</sup>に基づく固溶体など様々な構造を持つ複合ナノ粒子が作製されている。一方で、合金ナノ粒子については、様々な研究がなされているが、これらのナノ粒子が熱力学的に安定な界面、表面構造を有するかは明らかになっていない部分も多い<sup>9,10</sup>。

本章では、第6章で合成した Au-Ag-Cu 三元系ナノ粒子<sup>8</sup>の微細構造、特に粒界、界面における局所構造の解析を行った。ナノ粒子の局所的な元素分布、クラスター構造の形成などを議論するため、球面収差補正装置を有する原子分解能走査透過電子顕微鏡 (STEM) を利用し、Au-Ag-Cu 三元系ナノ粒子に見られるクラスター構造、粒界での原子配列を直接観察し、解析を行う。またエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)を使用し、粒界や、局所的な構造の元素分布を可視化する。本章では、特徴的な相分離ナノ粒子および固溶体ナノ粒子を選択し、その構造を解析した。

### 7.2 実験と結果

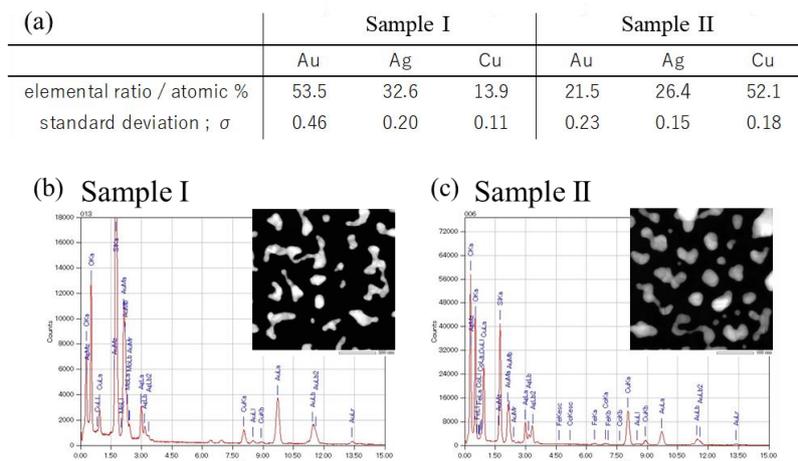
#### 7.2.1 Dewetting 法による Au-Ag-Cu ナノ粒子の作製と光学特性

合金ナノ粒子は Dewetting 法を用いて作製を行った。20 nm の厚さを持つ SiO<sub>2</sub> 膜 (EM Japan Co. Ltd., Japan) をターゲット基板として純 Au、Ag、Cu をタングステンボート上で真空加熱し、蒸着を行った。蒸着量は、基板状に形成される堆積厚さがおおよそ 5 nm となるように設定した。蒸着後、真空中 (~10<sup>-4</sup> Pa) で 400 °C、3 時間加熱することで粒子化を行っている。

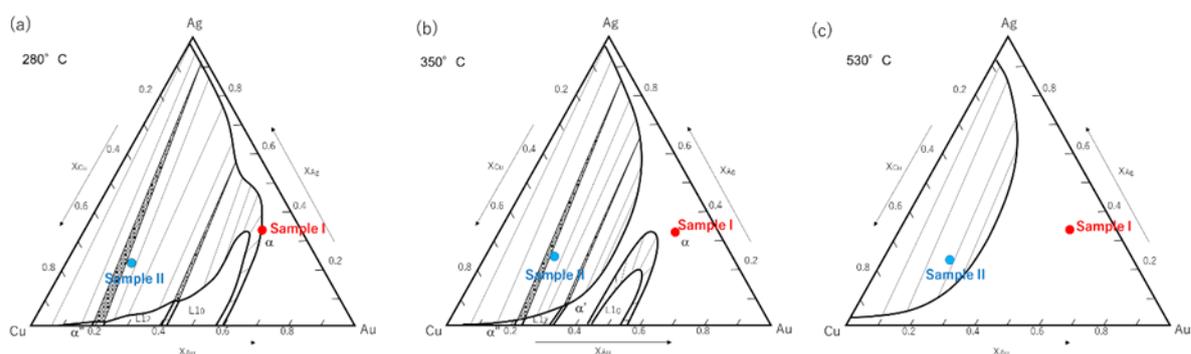
本章で対象とする Sample は二種類あり、それぞれ Sample I ; Au<sub>53.5</sub>Ag<sub>32.6</sub>Cu<sub>13.9</sub> および

Sample II ;  $\text{Au}_{21.5}\text{Ag}_{26.4}\text{Cu}_{52.1}$  と呼称する。Sample I および II の組成は定量結果から導出され、Figure 7-1 に詳細な EDS 分析結果を示す。Figure 7-2 に本章で対象とする Sample I および Sample II の組成を Au-Ag-Cu の三元系状態図にプロットした結果を示す。Sample I は、各温度範囲で固溶体であり、一方で Sample II は熱処理過程において相分離組成であることが分かる。

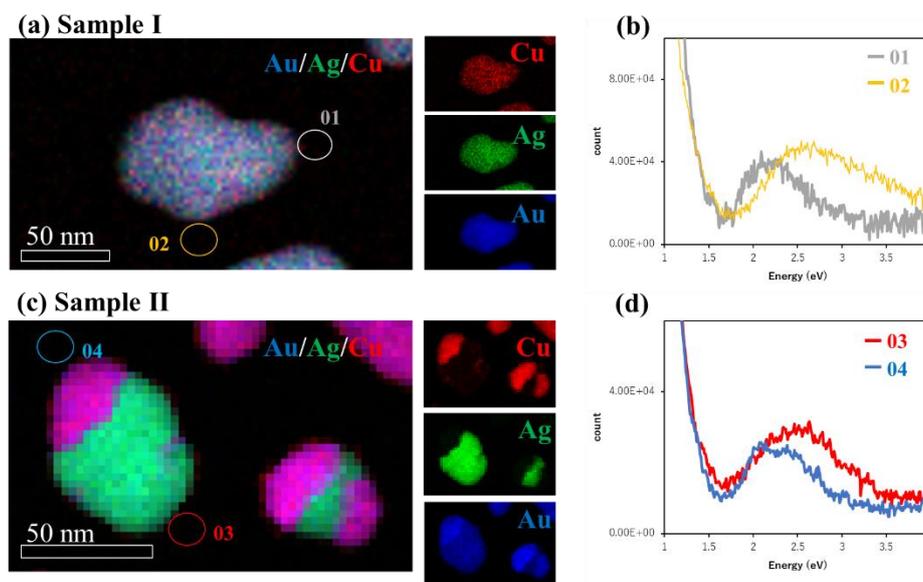
Figure 7-3 に示す Low-loss EELS を用いた解析から、これらの Sample I および II は局在型表面プラズモン共鳴を示すことが確認されている。



**Figure 7-1.** Sample I および Sample II の EDS 簡易定量結果から得られた平均組成(a)。Sample I および Sample II から得られたそれぞれの EDS スペクトル(b,c)。各 EDS スペクトルはスペクトル右上に STEM-HAADF 像で示す複数の粒子を含む全域からの積算結果。



**Figure 7-2.** Au-Ag-Cu 三元系状態図上の Sample I および II の組成。それぞれ、280°C (a)、350°C (b)、530°C (c)での状態図。Sample I の組成を赤色、Sample II を青色でプロットしてある。



**Figure 7-3.** Sample I および II の EDS と Low-loss EELS の同時取得結果。図(a)および(c)は EDS による各元素マップの重ね合わせ。図中の赤領域は Cu、緑領域は Ag、青領域は Au の分布を示す。Sample I および II の Low-loss EELS(b, d)は、元素マップ(a, c)中に示す領域(1-4)からそれぞれ抽出。

### 7.2.2 TEM を用いた三元系 Au-Ag-Cu ナノ粒子の構造解析

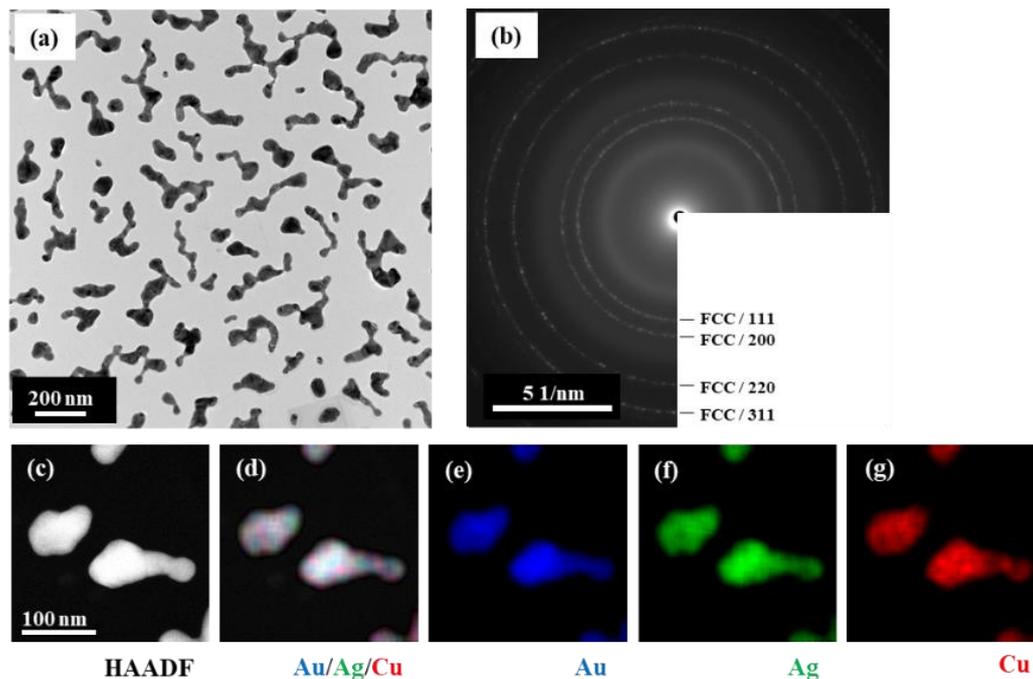
TEM-BF 像、SAED は加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 JEM-F200 (JEOL Ltd., Japan)を用いて取得した。原子分解能での STEM 観察は、照射系に球面収差補正装置を備える JEM-ARM200F(JEOL Ltd., Japan)を用いた。EDS による元素分布像は Au-M 線、Ag-L 線および Cu-L 線を用い、可視化を行った。原子分解能での EDS 元素分析には、高効率での元素分析が可能な大面積の SD 検出器を用いた。

### 7.2.3 Sample I 固溶体ナノ粒子の構造解析

Figure 7-4 に固溶体相である Sample I のマクロ的な TEM 観察結果を示す。TEM-BF 像(a)から、粒子が長軸数 100 nm、短軸数 10 nm 程度の島状の粒子であることが分かる。Fig. 7-4b に示す SAED の結果から、シャープなリング状のパターンとなっており、Sample I に含まれる粒子が、ランダムに配向していることが分かる。また、SAED の解析結果から、マクロ的にはナノ粒子が格子定数  $a = 0.403$  nm の面心立方格子(FCC)構造を有することが明らかとなった。この値が FCC 構造をとる純 Au ( $a = 0.4078$  nm)、純 Ag ( $a = 0.4086$  nm)、純 Cu ( $a = 0.3615$  nm)の中間的な値となることから、Sample I は単一の固溶体相から構成されると結論付けられる<sup>11</sup>。また、Fig. 7-4c に STEM-HAADF 像を示す。STEM-HAADF 像のコントラストが平均原子番号に依存することから、粒子内で大きなコントラスト差が

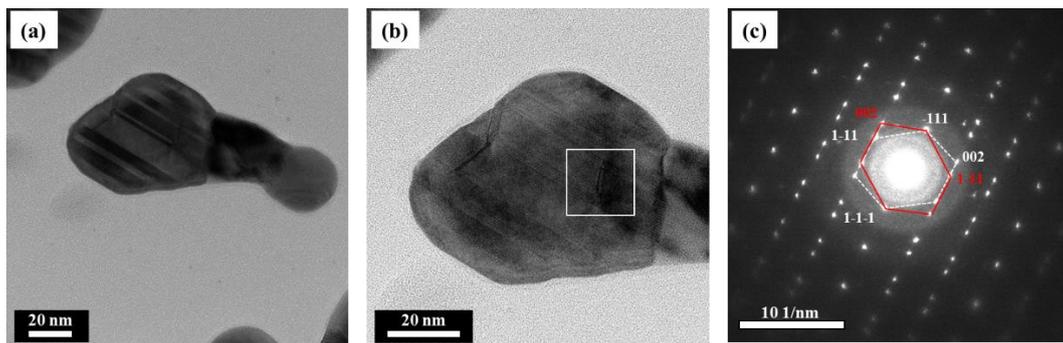
観察されないことから、巨視的な視点では粒子内の組成において大きな変動がないことが予測される。Fig. 7-4d-g に示す EDS による元素マップの結果からも、各元素において明確な元素の分布が存在せず、粒子全体において Au、Ag および Cu が均一に分布する構造を取っていることが明らかとなっている。

これらの結果からマクロ的な視点では Sample I のナノ粒子は、均一な元素分布を持つ単一の FCC 構造を有する固溶体ナノ粒子であることと結論付けられた。



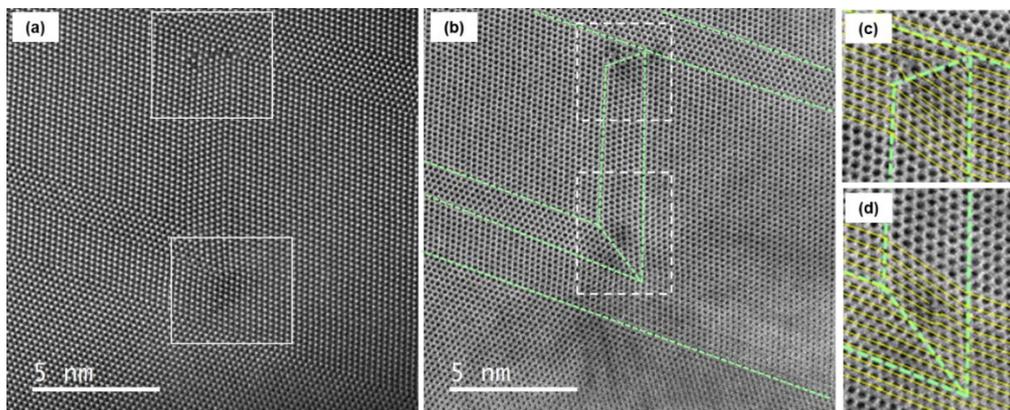
**Figure 7-4.** Sample I;  $\text{Au}_{53.5}\text{Ag}_{32.6}\text{Cu}_{13.9}$  の TEM-BF(a)、SAED(b)および STEM-HAADF 像(c)と EDS 元素分布像(d-g)。SAED(b)には FCC 構造のミラー指数を示す。EDS 元素分布像(d)は、青 ; Au(e)、緑 ; Ag(f)および赤 ; Cu(g)による重ね合わせであり、粒子全域が白色であることは、Au, Ag, Cu それぞれの元素が粒子内に均一に分布していることを示している。

Sample I の粒子についてミクロ的な詳細な微細構造を理解するため、より高倍率での観察を行った結果を Figure 7-5 に示す。Fig. 7-5a, b は Sample I の代表的な粒子の拡大した TEM-BF 像を示している。Fig. 7-5c は同粒子(左側の結晶粒)から得られた SAED パターンである。TEM-BF 像中にストライプ状のドメインのコントラストが観察され、[110]入射の SAED パターンからの FCC 構造の典型的な双晶の回折図形が観察された。この結果から観察したナノ粒子が多重双晶を内部に有することが明らかとなった。さらに Fig. 7-2b に示す特徴的なコントラストを有する四角い領域について、原子スケールでの観察、解析を行った。



**Figure 7-5.** Sample I の TEM 観察結果。Fig. 7-4c に示すナノ粒子の TEM 明視野像(a, b) と粒子から取得された SAED パターン(c)。SAED パターンは[110]入射で取得されている。白線と赤線はそれぞれ FCC 単結晶の回折図形を示しており、粒子内に双晶が存在することが分かる。

Figure 7-6 は、原子分解能 STEM-HAADF 像(a)と同時に取得された STEM-BF 像(b)である。Fig. 7-6 b-d には、STEM-BF 像上に緑破線で双晶界面が示されている。観察結果から複数の双晶界面が交差する箇所では転位のような結晶欠陥が存在することが分かる。構造の理解のため、Fig. 7-6c, d には黄色で結晶の格子を示す線を追加している。黄色線は FCC 構造の(111)面を描画しており、中央に存在する台形型のドメインを除き、(002)面は欠陥なく連結されていることが分かる。Fig. 7-6a を見ると転位に対応する格子線が不連続になる結晶欠陥の位置において、HAADF 像で暗いコントラストが存在し、原子空孔の存在もしくは、周囲と比較し軽元素で構成される原子カラムが存在することを示している。一方で、Fig. 7-6b に示す STEM-BF 像を見ると、同箇所において結晶のひずみに依存すると考えられる暗いコントラストが観察されている。



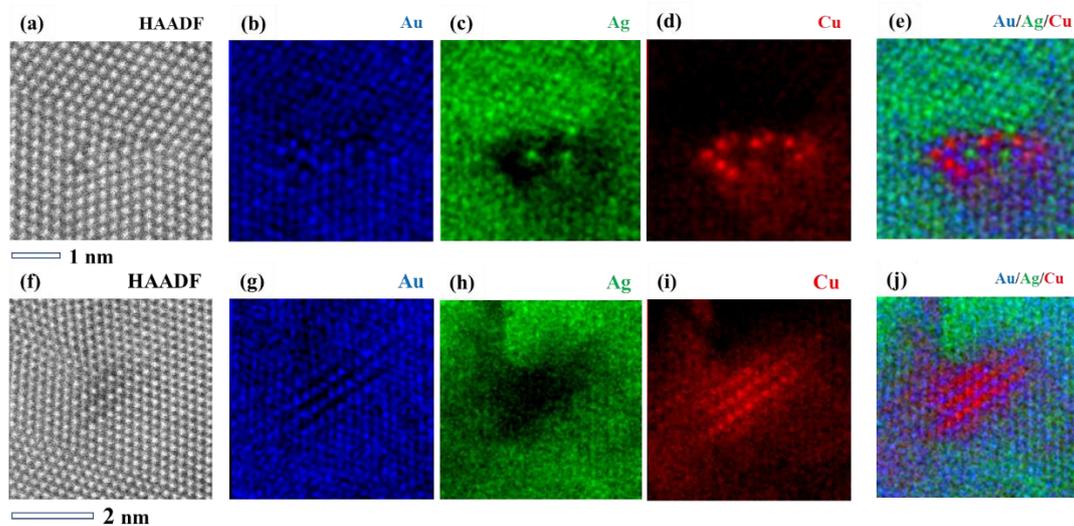
**Figure 7-6.** Sample I の高分解能 STEM 観察結果。Fig. 7-3b に四角で示す領域の STEM-HAADF 像(a)と BF 像(b)。図 b-d 中に示す緑色の破線は双晶界面を示している。図 c, d は図 b 中に白破線で示す四角領域の拡大像。図 c, d には格子欠陥を明瞭とするため黄色線で結晶格子面を示している。

Figure 7-6a で見られた STEM-HAADF 像の暗いコントラストの起因を確認するため、原子分解能での EDS 分析を行い、Au, Ag そして Cu の元素分布の可視化を行った。Figure 7-7 の上段(a-e)は Fig. 7-6a の上側の四角領域の分析結果であり、下段(f-j)は Fig. 7-6a の下側の四角領域の結果である。Figure 7-7 の結果から、多重双晶の中心部分では Ag が少なくなっており(Fig. 7-7c, h)、Cu 元素が濃化していることが明らかとなった(Fig. 7-7d, i)。一方で、Au に関しては、均一に分布していることが分かる(Fig. 7-7b, g)。各元素分布を重畳し示してある Au-Ag-Cu の元素分布(Fig. 7-7e, j)を見ると、Au および Cu に関しては元素分布に周期性が観察され、Au、Cu の原子列が交互に積層している構造となっていることが分かる。この原子配列は、 $\langle 110 \rangle$ 方向から投影された  $L1_0$  規則構造もしくは  $L1_2$  規則構造に対応する。 $L1_0$  相および  $L1_2$  相は金属間化合物であり、Fig. 6-8 に示す構造となっている。

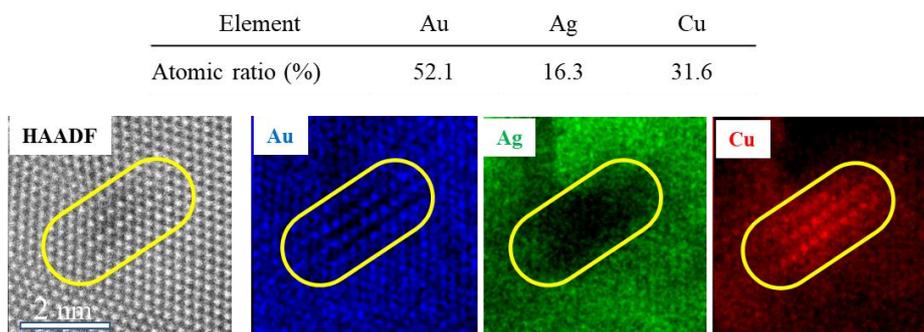
Fig. 7-7a に示す数個の原子から構成される構造と比較し、Fig. 7-7(f-j)ではより大きなクラスターとして規則構造が形成されていることが分かる。また、Fig. 7-7(a-e)に見られる原子数個のサイズのクラスターの場合でも、Au および Cu の規則的な構造が明瞭に観察されていることが分かる。ナノ粒子をマクロ的な視点で見ると固溶体相として存在しているが、ミクロ的に欠陥位置を詳細に観察すると、全体としての構造とは環境が異なり、局所的な異相が存在する状況が存在することが分かる。Figure 7-8 に EDS を用いた定量分析結果を示す。Fig. 7-8 の結果から、Fig. 7-7f で見られたクラスター構造は、Au と Cu の元素比率が  $L1_2$  規則相(Au : Cu = 1 : 3 もしくは Au : Cu = 3 : 1)より  $L1_0$  規則相(Au : Cu = 1 : 1)に近いいため、 $L1_0$  規則構造をもつクラスターである可能性が高いと考えられる。Fig. 7-7d, i で示す

Cu の元素分布を詳細に見ると、STEM-BF 観察結果(Fig. 7-6b)の暗いコントラストが観察される領域、つまり結晶に歪みが存在している領域に Cu 元素が集中し存在していることが分かる。Cu の偏析領域では、相対的に Ag が排斥され、Ag の濃度が低下していることが分かる。一方で、Au に注目すると Au-Cu の規則構造が形成されている部分を除くと、粒子全体に均一に分布していることが分かる。このような欠陥の構造、境界部分でのクラスターの構造や析出物は、さまざまな合金系で報告されている<sup>12-14</sup>。この Au-Ag-Cu 三元系では、母相部分ではなく欠陥部分に Cu 原子が集中していることから、Cu 原子が局所的な偏析相の形成に重要な役割を果たしていることが分かる。

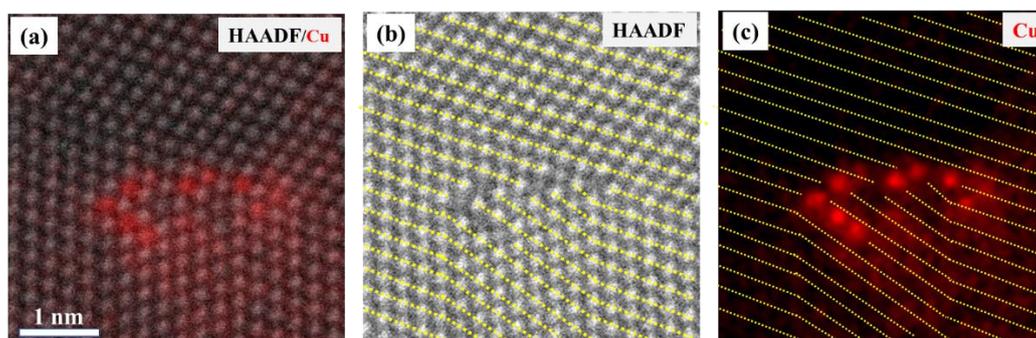
Fig. 7-7(a-e)に示す原子数個からなるクラスター構造を詳細に解析するため、Fig. 7-9に HAADF 画像、Cu 元素分布像および{111}格子面の重ね合わせを示す。Fig. 7-9cには Cu 元素マップと格子面(黄色線)が示されている。Fig. 7-9cの結果から、格子線が不連続になる箇所、転位位置において Cu 原子が特異的に濃化していること分かる。Au、Ag と比較し、原子半径が小さい Cu 原子が Cottrell 雰囲気と同様に、転位位置に配位置される傾向が確認された。Cottrell 雰囲気では、溶質原子が転位周辺のひずみ場において、優先的にトラップされることが知られている<sup>15</sup>。格子欠陥による Cottrell 雰囲気は、Cu 原子を優先的に引き寄せ、転位周辺の欠陥エネルギーを減じ、構造を安定化させることにより、局所的な L1<sub>0</sub>型規則相を形成させていると考えられる。



**Figure 7-7.** Sample I のナノ粒子の格子欠陥部の原子分解能 EDS マップ。Fig. 7-6a に示す四角領域(上下)の STEM-HAADF 像(a, f)と EDS による元素分布像(b-e)および(g-j)。青色(b, g)は Au、緑(c, h)は Ag、赤(d, i)は Cu の分布を示し、それぞれの元素分布の重ね合わせを(e)および(j)に示す。



**Figure 7-8.** Sample I のナノ粒子の格子欠陥部の EDS による定量解析結果。Fig. 7-7 f-j に示す欠陥領域に注目し、図中黄色楕円部分について Cliff-lorimer 法で定量分析を行った。

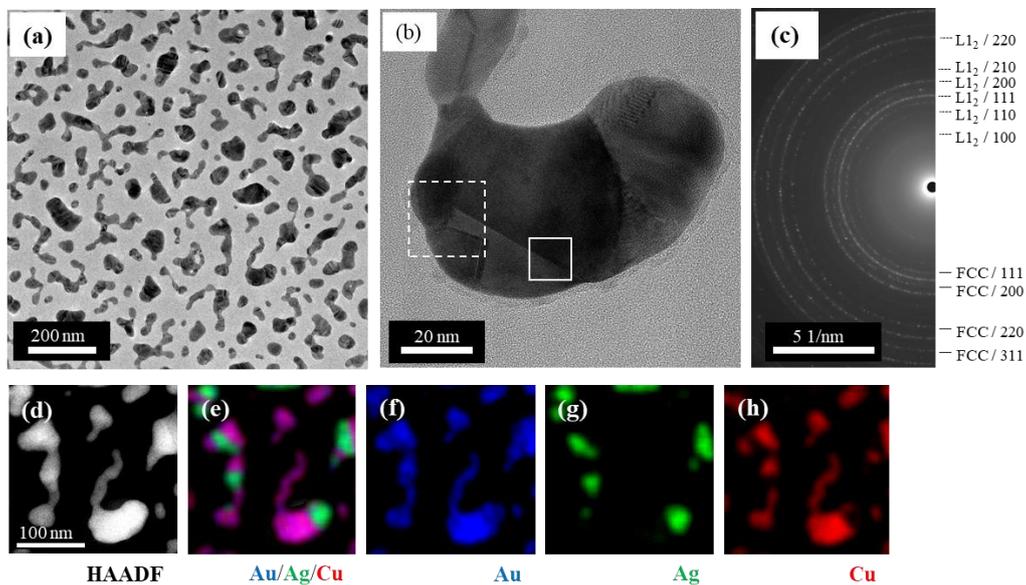


**Figure 7-9.** Sample I のナノ粒子の格子欠陥構造と Cu 分布の関係。図 a は Fig. 7-7a に示す STEM-HAADF 像と Fig. 7-7d に示す Cu の EDS マップの重ね合わせ。図 b は STEM-HAADF 像であり、格子面を黄色で図上に描画している。図 c は、EDS マップによる Cu 元素分布像上に格子面および格子欠陥を描画している。Cu の原子カラムが格子欠陥上に位置していることが分かる。

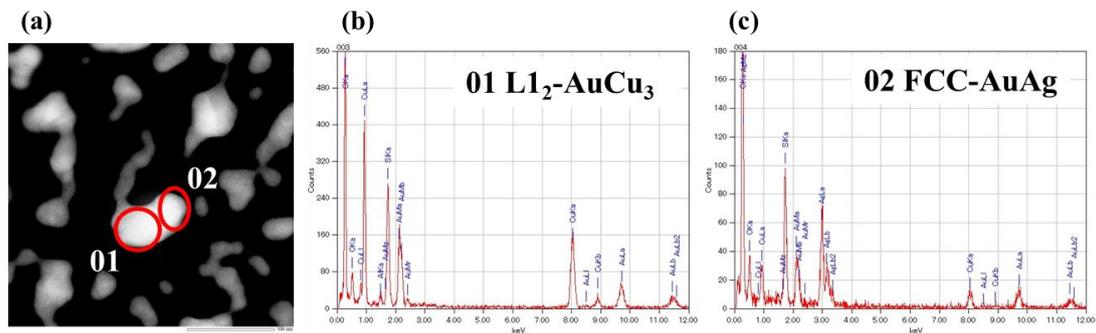
#### 7.2.4 Sample II 相分離ナノ粒子の構造解析

Figure 7-10 に Sample II のナノ粒子の構造をマクロ的に解析した結果を示す。Figure 7-10a, b は相分離ナノ粒子の TEM 像である。ナノ粒子のサイズは、10~100 nm 程度であることが分かる。Figure 7-4 に示す Sample I と比較すると、Sample II のナノ粒子は小さく、表面拡散の過程が異なることが考えられる。Figure 7-10c に示す SAED パターンでは、リング状のシャープなパターンが得られ、マクロ的には結晶粒が比較的大きく、結晶が均一で、構造に大きな歪みが無いが予測される。SAED の結果から、それぞれの回折リングが格子定数  $a = 0.415$  nm の FCC 構造と  $a = 0.380$  nm を持つ  $L_{12}$  型構造に帰属された。Figure 7-10(d-h)に、Sample II の STEM-HAADF 像および Au(青)、Ag(緑)および Cu(赤)の EDS 分

布像を示す。また、図 e は、Au、Ag、Cu の元素分布の重ね合わせであり、ナノ粒子において Au-Cu 相と Au-Ag 相の二相分離が生じており、Janus 型二相分離粒子が形成されていることが分かる<sup>8,16,17</sup>。図 e 中マゼンダ領域は Au-Cu が共存する領域であり、シアン領域は Ag-Cu から構成される相である。Figure 7-11 にナノ粒子の二相それぞれについて EDS 分析を行った結果を示す。組成分析の結果から Cu-rich 相の Au-Cu 側の組成は Au : Cu = 1 : 3 と決定され L1<sub>2</sub> 型の AuCu<sub>3</sub> の規則構造であると結論付けられた。一方で、Ag-rich 相の元素比率は、Au : Ag : Cu = 2 : 7 : 1 と導出された。EDS および SAED の結果から、二相分離したナノ粒子が、L1<sub>2</sub> 型 AuCu<sub>3</sub> および Ag-rich 組成を有する FCC 固溶体から構成されることが確認された。

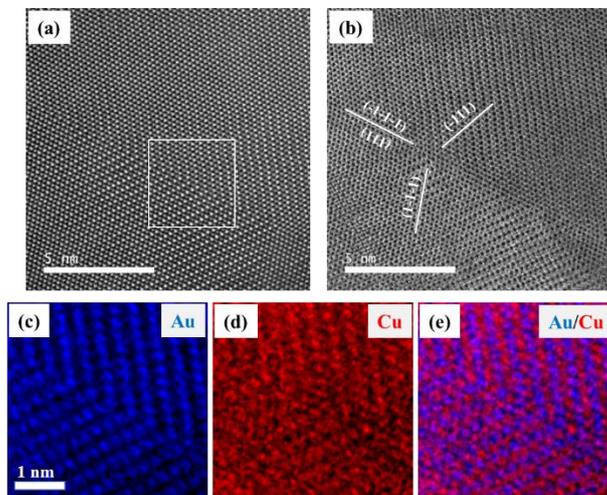


**Figure 7-10.** Sample II; Au<sub>21.5</sub>Ag<sub>26.4</sub>Cu<sub>52.1</sub> の TEM-BF 像(a, b)、SAED パターン(c)および STEM-HAADF 像(d)と EDS 元素分布像(e-h)。SAED(c)には FCC 構造と L1<sub>2</sub> 型規則構造のミラー指数を示している。EDS 元素分布像(e)は、青 ; Au(f)、緑 ; Ag(g)および赤 ; Cu(h)による重ね合わせであり、Janus 型二相分離粒子が形成されていることが分かる。マゼンダで示す領域(Cu-rich 相)は Au(青)と Cu(赤)で構成されており、シアンで示す領域(Ag-rich 相)は、Au(青)および Ag(緑)で構成されていることが分かる。

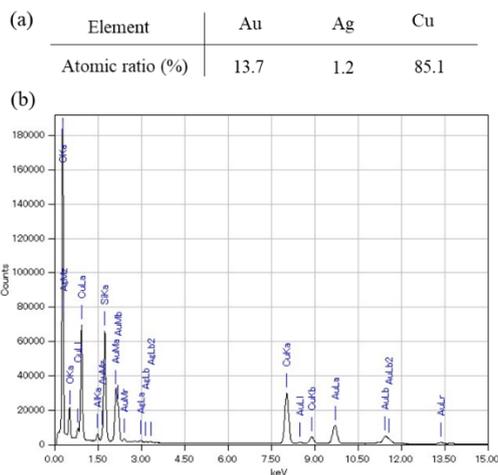


**Figure 7-11.** Sample II;  $\text{Au}_{21.5}\text{Ag}_{26.4}\text{Cu}_{52.1}$  の STEM-HAADF(a)と Cu-rich 相および Ag-rich 相から得られた EDS スペクトル(b, c)。図 a 中に示す領域 01 は Janus 型二相分離ナノ粒子の Cu-rich の  $\text{L1}_2$  型規則相、領域 02 は Ag-rich の FCC 相を示す。

Figure 7-12 は Fig. 7-10b 中に四角で示す領域の原子分解能 STEM 像であり、中央に直線状の双晶界面が観察されている。STEM-HAADF 像(a)、STEM-BF 像(b)の両観察において、原子番号に依存するコントラストが観察されている。HAADF 像のコントラスト差から、明るいコントラスト位置に相当する重元素である Au 原子および Au と比較し軽い元素であるためグレーのコントラストを呈する Cu 原子の位置が推測可能である。この Au および Cu の観察結果から  $\text{L1}_2$  型  $\text{AuCu}_3$  相が存在し、SAED の結果と関連付けられる。Fig. 7-12a, b の中央に存在する直線状の境界を詳細に観察すると、結晶粒界両側の原子配列が連続的に接続した双晶であることが確認された。Figure 7-12c-e に示す EDS マップの結果からも双晶界面の両側で  $\text{L1}_2$  型規則構造が連続的に接続していることが分かる。Figure 7-13 に、Figure 7-12 の領域で得られた EDS による定量結果を示す。この結果から、双晶面において Ag などの余剰の元素の偏析が無く、元素の枯渇が生じていないことも明らかとなっている。

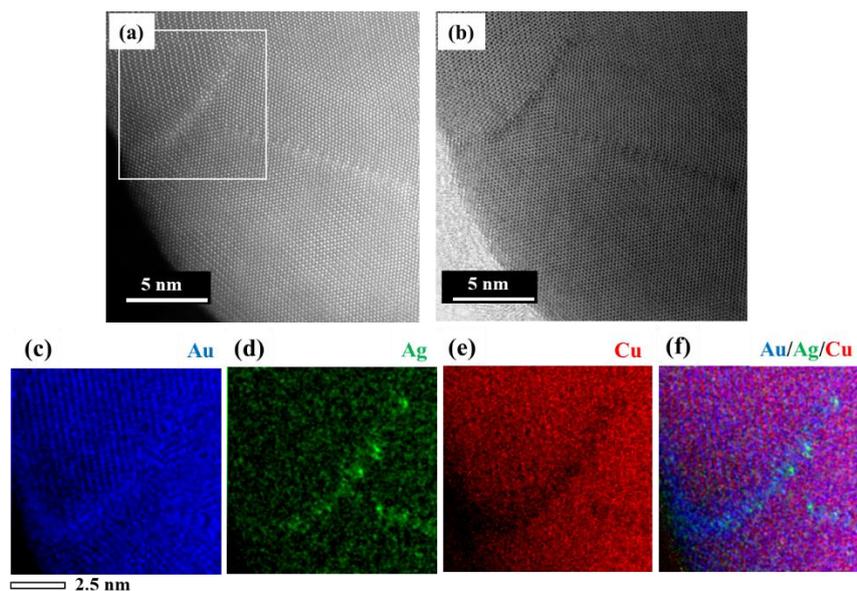


**Figure 7-12.** Sample II;  $\text{Au}_{21.5}\text{Ag}_{26.4}\text{Cu}_{52.1}$  の高分解能 STEM 像と EDS マップ。Figure 7-10b に白四角で示す領域(Cu-rich 相)からの HAADF(a)と BF 像(b)。電子線入射方位は $[01-1]$ 。図 b に示す白線は規則相の $\{111\}$ 面を示しており、図の中央に存在する双晶界面は $\{111\}$ 面に沿っている。図 c, d は図 a 中に示す四角領域の Au と Cu の原子分解能 EDS マップであり、(e)は Au と Cu の重ね合わせによる像であり、 $L_{12}$  型  $\text{AuCu}_3$  の規則構造が観察されている。シアンの領域は、Au と Cu の原子カラムが電子線透過方向に重畳していることを示している。



**Figure 7-13.** 双晶領域の EDS による Au-Ag-Cu の定量分析結果(a)。Figure 7-12(c-e)に示す EDS マップから得られた抽出したスペクトル(b)。C、Si および O は、試料支持の膜由来のピークである。

一方で、Fig. 7-14にはFig. 7-10bに破線で示した四角領域についての観察結果を示す。Figure 7-14a, bはそれぞれ原子分解能 STEM-HAADF 像、STEM-BF 像を示す。結晶粒中で STEM-HAADF 像中の明るい原子列と暗い原子列が交互に見られる構造は  $L1_2$  型  $AuCu_3$  の規則構造が存在することを示している。また、曲線の粒界部分に注目すると HAADF 像で明るいコントラストが、BF 像で暗いコントラストが強く観察されることから、不連続かつ曲がった形状を有する結晶粒界において、粒界部分に重元素が偏析していることを示唆している。詳細に粒界の構造に注目すると、原子数層の厚さで結晶の周期性が失われていることが分かる。Fig. 7-14(c-f)に Fig. 7-14a 中に四角で示す領域の Au, Ag, Cu の EDS マップを示す。HAADF 像で粒界部分で確認された重元素の偏析を示す明るいコントラストは、粒界部分において Cu 量が減少し、Au が濃化していることが原因であると考えられる。また、Ag については単原子オーダーで離散的に粒界部分に存在することが確認された。Sample I の格子欠陥部で観察された規則構造とは異なり、Sample II で確認された Ag は明確な原子配列となっていないことが分かる。この結果から、結晶が成長する段階で有限の厚さかつ不連続な結晶構造を持つ粒界では、Au-Cu 相に固溶できない Ag 原子が単原子オーダーで残存し、孤立して存在している可能性を示している。



**Figure 7-14.** Sample II;  $Au_{21.5}Ag_{26.4}Cu_{52.1}$  の高分解能 STEM 像と EDS マップ。Figure 7-10b に破線四角で示す領域からの HAADF(a)と BF 像(b)および原子分解能 EDS マップ(c-f)。EDS による元素分布像(c)Au ; 青色、(d)Ag ; 緑色、(e)Cu ; 赤色は HAADF 像(a)に示す矩形領域から取得された。図 f は、各元素マップ(c, d, e)の重ね合わせであり、 $L1_2$  型規則構造が不連続に連結する結晶粒界において、孤立した Ag 原子および Au 原子の偏析が確認されている。

Figure 7-14 中に含まれる種々の粒界構造について詳細に解析を行った結果を Fig. 7-15 に示す。Figure 7-15(a-d)はそれぞれオリジナルの STEM-HAADF 像(緑)と規則構造を抽出するために band-pass filter 処理を行った STEM-HAADF 像(赤)の重ね合わせによる画像である。Band-pass filter 処理の詳細は Fig. 7-16 に示す。重ね合わせ画像では、 $\langle 110 \rangle$  入射時の  $L_{12}$  型  $AuCu_3$  規則構造と FCC 基本構造が明瞭に確認できる。Fig. 7-15a 中に示す No.1-3 の四角で示す領域の拡大像を Fig. 7-15b-d にそれぞれ示している。Fig. 7-15b に示すランダムな構造の有限の厚さを持つ粒界では、Fig. 7-14 で確認されたように Ag が濃化していることが分かる。一方で、Fig. 7-15c に示す No.2 の粒界では、二つの向かい合う粒界の角度がおおよそ  $70^\circ$  であることが確認される。Fig. 7-15c に示す小さい長方形は  $\langle 110 \rangle$  方向に沿って投影された  $L_{12}$  型規則構造の単位格子に相当し、粒界部分の厚さが 2 原子層であることが明瞭に確認できる。Fig. 7-14d の EDS の結果から、No.2 の 2 原子層を有する粒界の構造においても Ag が析出していることが分かる。この粒界の構造は、周期的な境界構造を持つ「半コヒーレント」に見えるが、正確な構造を明らかにするためにはさらなる調査を必要とする。Figure 7-15d に示す No.3 の構造の粒界については、向かい合う結晶粒の角度は  $109.8^\circ$  と見積もられた。この粒界の構造は Fig. 7-12 に示す構造と同じ構造であり、 $L_{12}$  型規則構造を有する二つの結晶粒の  $\{111\}$  面が整合し、境界も厚さを持たないことが確認できる。これらの結果から、粒界に有限の厚さが存在する場合において、 $L_{12}$  型  $AuCu_3$  相に固溶できない Ag が粒界部分に析出していると結論付けられる。孤立した Ag 原子の偏析現象は、有限な熱処理時間内の元素拡散および Au 原子による安定化から説明される。蒸着膜から粒子を作製するために熱処理を行う段階で、場所ごとに拡散が生じ粒子が形成され、二つ以上の成長した結晶が成長過程で衝突し、連続的、不連続的な結晶粒界が形成される。一種類の元素のみで構成される FCC 基本格子に比較し、二種の元素で構成される  $L_{12}$  型規則相は、不連続的な境界が形成される確率は高まることが予測される。Au-Cu 二元系合金において、Au-Cu からなる規則相はある程度広い組成範囲で形成されるため、規則相の組成から余剰な Au 原子が不連続な粒界部分に偏析することが生じ、局所的に豊富な Au が存在する領域において Ag 原子を収容することができると考えられる。混合エンタルピーの値は

$$\text{Cu} - \text{Ag} : \Delta H_{mix} = X_{Cu}X_{Ag}(16,959 - 7,602X_{Ag} + 4,287X_{Ag}^2) \text{ J/mol} \quad (7.2.1)$$

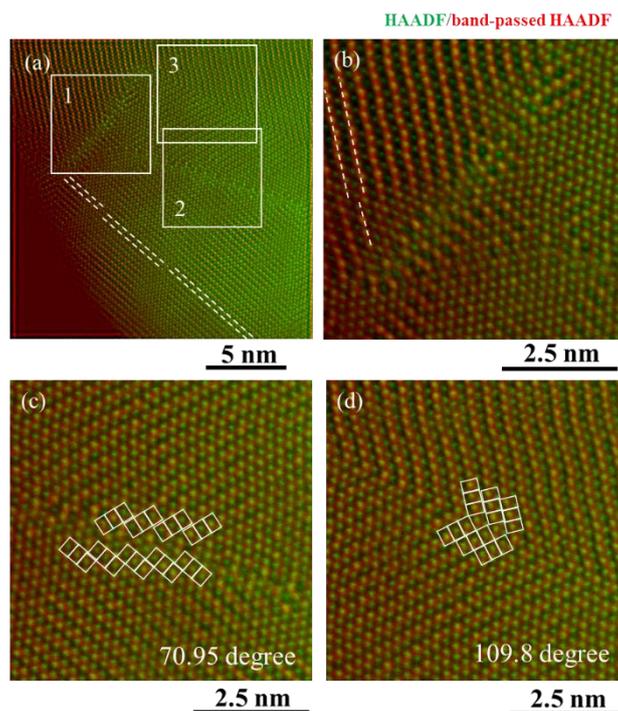
$$\text{Cu} - \text{Au} : \Delta H_{mix} = X_{Cu}X_{Au}(-29,506 - 2,616X_{Au} + 9,360X_{Au}^2) \text{ J/mol} \quad (7.2.2)$$

$$\text{Ag} - \text{Au} : \Delta H_{mix} = X_{Ag}X_{Au}(-16,803 - 3,233X_{Au} + 4,525X_{Au}^2) \text{ J/mol} \quad (7.2.3)$$

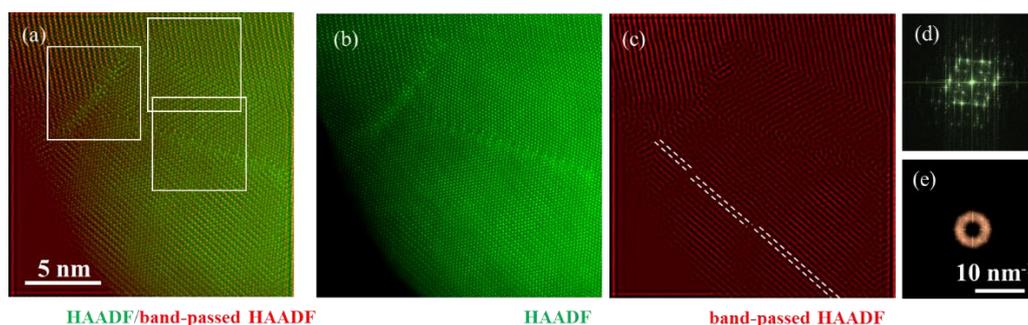
と報告されており<sup>18</sup>、Cu-Au、Ag-Au 系では負の値を示し Cu-Au および Ag-Au は高い親和性を持つ。一方で、Cu-Ag は正の値となり Cu-Ag は親和性を持たないことが分かる。

粒子の結晶性、欠陥や粒界の有無は、プラズモン共鳴に影響を及ぼすことが報告されている<sup>19</sup>。欠陥がなく原子が連続的につながるコヒーレントな双晶界面では、材料中の自由電子は分散関係も連続的であることが考えられ、境界面において散乱が生じないため、材料の誘電関数は完全な結晶に近いと考えられる。一方で、界面において原子配列が不連続

となり境界面において電子散乱が生じるため誘電関数の虚数部が大きくなり、自由電子密度が減少し、電子の有効質量が増加することで実部の大きさが小さくなる可能性がある。加えて、不連続な境界部分において残留する Ag のような不純物は、有効な触媒元素として機能することが考えられる<sup>20,21</sup>。



**Figure 7-15.** Sample II の高分解能 STEM-HAADF 像(緑)と band-pass filter 処理を行った HAADF 像(赤)の重ね合わせ。 詳細な画像処理は Fig. 7-16 に示す。 図(b, c, d)は図 a に示す粒界領域 1, 2, 3 を拡大した画像。 図 c, d に示す長方形は L1<sub>2</sub>型規則相の<110>入射方位の投影構造を示し、結晶粒界に対する相対的な方位差を示している。 各粒界をまたぐ結晶粒間の方位差は c では 70.95°、双晶境界 d では 109.8° と見積もられた。



**Figure 7-16.** Band-pass filter 処理の詳細。画像(a)はオリジナルの STEM-HAADF 像(緑, b)と band-pass filter 処理を行った STEM-HAADF 像(赤, c)の重ね合わせ。図 d は、元の STEM-HAADF 像(b)の FFT パターン。図 e は図 d 中の L<sub>12</sub>型規則相に相当する位相部分に band-pass filter をかけた状態。図 e から inverse FFT 処理を行い図 c が再生された。図 c に示す不連続な破線は、規則相中に逆位相界面が存在することを示している。

### 7.3 結論

本章では、異なる組成を持ち典型的な異なる構造を呈する二種類の Au-Ag-Cu 三元系ナノ粒子；Sample I (Au<sub>53.5</sub>Ag<sub>32.6</sub>Cu<sub>13.9</sub>)および Sample II (Au<sub>21.5</sub>Ag<sub>26.4</sub>Cu<sub>52.1</sub>)を Dewetting 法を用いて作製し、原子分解能レベルで構造評価を行った。合金ナノ粒子の構造の評価には球面収差補正装置を有する TEM および EDS を用いた。Sample I では固溶体相ナノ粒子が確認され、Sample II では L<sub>12</sub>型 AuCu<sub>3</sub>相と FCC AuAg 相で構成される Janus 型二相分離ナノ粒子が作製された。

原子分解能 STEM 観察結果および EDS 元素分布像から、Sample I では固溶体ナノ粒子の粒界部分に原子クラスターレベルで局所的に規則相が存在することが明らかとなった。規則相が形成することで局所的な原子の分布がもたらされ、粒界部分に存在する格子ひずみを緩和していることが考えられる。結晶性(欠陥や粒界の有無)はプラズモン共鳴に多大な影響<sup>19</sup>を及ぼすことや、不純物の存在は触媒効率や抗菌特性にも効果を及ぼす<sup>20-22</sup>ため、目的とする光学特性を最適化するためには微細組織の知見そして制御は重要である。さらに、希少金属、高価な触媒元素の代替として機能性合金ナノ粒子に注目が集まっているため、複数の元素から構成されるナノ粒子の構造の理解、制御そしてその特性に大きな影響を及ぼす界面と粒界の原子スケールでの分析は重要となっている。本章では、ナノレベルで構造解析、分析を「静的な」手法で実施したが、そのような微細構造がどのように形成されるかを理解するには、第 5 章で示したような直接的なその場観察は重要な知見となる<sup>17</sup>。第 5 章で行ったその場観察と組み合わせることで、加熱時および高い温度での動的な構造形成過程、さらには液体や気体環境下での触媒反応を観察することも可能となる。

本章の内容は、研究業績の原著論文[2]に対応する。

#### 7.4 参考文献

- 1 Dong, C.; Fu, J.; Liu, H.; Ling, T.; Yang, J.; Qiao, S. Z.; Du, X.-W. Tuning the selectivity and activity of Au catalysts for carbon dioxide electroreduction via grain boundary engineering: a DFT study. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (15), 7184–7190.
- 2 Landau, M. V.; Vidruk, R.; Vingurt, D.; Fuks, D.; Herskowitz, M. Grain boundaries in nanocrystalline catalytic materials as a source of surface chemical functionality. *Rev. Chem. Eng.* **2014**, 30 (4), 379–401
- 3 Park, H. K.; Ahn, H.; Lee, T. H.; Lee, J. Y.; Lee, M. G.; Lee, S. A.; Yang, J. W.; Kim, S. J.; Ahn, S. H.; Kim, S. Y.; Lee, C.-H.; Park, E. S.; Jang, H. W. Grain Boundaries Boost Oxygen Evolution Reaction in NiFe Electrocatalysts. *Small methods* **2021**, 5 (2), 2000755.
- 4 Cherstiouk, O. V.; Gavrilov, A. N.; Plyasova, L. M.; Molina, I. Y.; Tsirlina, G. A.; Savinova, E. R. Influence of structural defects on the electrocatalytic activity of platinum. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 497–509.
- 5 Xu, X.; Liu, Y.; Wang, J.; Isheim, D.; Dravid, V. P.; Phatak, C.; Haile, S. M. Variability and origins of grain boundary electric potential detected by electron holography and atom-probe tomography. *Nat. Mater.* **2020**, 19, 887–893.
- 6 Miracle, D. B.; Senkov, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* **2017**, 122, 448–511.
- 7 George, E. P.; Curtin, W. A.; Tasan, C. C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Mater.* **2020**, 188, 435–474
- 8 Yasuhara, A.; Kubo, K.; Yanagimoto, S.; Sannomiya, T. Thermodynamic Tuning of Au-Ag-Cu Nanoparticles with Phase Separation and Ordered Phase Formation. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124 (28), 15481–15488.
- 9 Chen, P. C.; Liu, X. L.; Hedrick, J. L.; Xie, Z.; Wang, S. Z.; Lin, Q. Y.; Hersam, M. C.; Dravid, V. P.; Mirkin, C. A. Polyelemental nanoparticle libraries. *Science* **2016**, 352 (6293), 1565–1569.
- 10 Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2011**, 111 (6), 3713–3735.
- 11 Hermann, K.; *Crystallography and Surface Structure: An Introduction for Surface Scientists and Nanoscientists*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2011
- 12 Lervik, A.; Wenner, S.; Lunder, O.; Marioara, C. D.; Holmestad, R. Grain boundary structures and their correlation with intergranular corrosion in an extruded Al-Mg-Si-Cu alloy. *Mater. Charact.* **2020**, 170, 110695.
- 13 Matsuda, K.; Yasumoto, K.; Bendo, A.; Tsuchiya, T.; Lee, S.; Nishimura, K.;

- Nunomura, N.; Marioara, C. D.; Levik, A.; Holmestad, R.; Toda, H.; Yamaguchi, M.; Ikeda, K.; Homma, T.; Ikeno, S. Effect of Copper Addition on Precipitation Behavior near Grain Boundary in Al-Zn-Mg Alloy. *Mater. Trans.* **2019**, *60* (8), 1688–1696.
- 14 Zhu, C.; Lv, K.; Chen, B. On the S-phase precipitates in 2024 aluminum alloy: An atomic-scale investigation using high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy. *J. Mater. Res.* **2020**, *35* (12), 1582–1589.
- 15 Cottrell, A. H.; Bilby, B. A. Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron. *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **1949**, *62*, 49.
- 16 Wadell, C.; Yasuhara, A.; Sannomiya, T. Asymmetric Light Absorption and Radiation of Ag-Cu Hybrid Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 27029–27035.
- 17 Yasuhara, Y.; Homma, M.; Sannomiya, T. In Situ Observation of Structural and Optical Changes of Phase-Separated Ag-Cu Nanoparticles during a Dewetting Process via Transmission Electron Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 30, 35020–35026
- 18 Fitzner, K.; Guo, Q.; Wang, J.; Kleppa, O. J.; Enthalpies of liquid-liquid mixing in the systems Cu-Ag, Cu-Au and Ag-Au by using an in-situ mixing device in a high temperature single-unit differential calorimeter. *J. Alloy. Compd.* **2015**, *644*, 996–1002
- 19 Dahlin, A. B.; Sannomiya, T.; Zahn, R.; Sotiriou, G. A.; Vörös, J. Electrochemical Crystallization of Plasmonic Nanostructures. *Nano Lett.* **2011**, *11* (3), 1337–1343
- 20 Kusada, K.; Kobayashi, H.; Ikeda, R.; Kubota, Y.; Takata, M.; Toh, S.; Yamamoto, T.; Matsumura, S.; Sumi, N.; Sato, K.; Nagaoka, K.; Kitagawa, H. Solid Solution Alloy Nanoparticles of Immiscible Pd and Ru Elements Neighboring on Rh: Changeover of the Thermodynamic Behavior for Hydrogen Storage and Enhanced CO-Oxidizing Ability. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (5), 1864–1871.
- 21 Kusada, K.; Yamauchi, M.; Kobayashi, H.; Kitagawa, H.; Kubota, Y. Hydrogen-Storage Properties of Solid-Solution Alloys of Immiscible Neighboring Elements with Pd. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (45), 15896–15898
- 22 Valodkar, M.; Modi, S.; Pal, A.; Thakore, S. Synthesis and antibacterial activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanoparticles: A green approach. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46* (3), 384–389.

## 第 8 章 結論

### 8.1 本研究の成果

本研究では Dewetting 法を用いて、典型的なプラズモニック材料である Au, Ag および Cu からなるナノ粒子を作製し、透過型電子顕微鏡を用いて多次元的な解析を行い、その微細構造と光学特性の評価をナノレベルで行った。以下に第 1 章 序論、第 2 章 実験方法を除く各章のまとめを記述する。

第 3 章では単相 Ag ナノ粒子を対象とし、TEM-EELS を用いた表面プラズモン共鳴の可視化のための手法の検討を行った。

- CFEG を用いる事で高いエネルギー分解能を用いた TEM-EELS が可能となり、表面プラズモン共鳴の可視化が行えることを確認した。
- Dewetting 法により Ag ナノ粒子を作製し、TEM-EELS を用いて局在型表面プラズモン共鳴の可視化を行った。ナノ粒子の形状の効果により様々な共鳴モードが確認された。
- 試料前段に位置する照射系 Scan コイルによる電子線走査に付随して、DeScan 機能（試料後段の結像系で電子線振り戻し機能）を TEM に搭載することで、飛躍的広範囲での高分解能 EELS を取得することが可能となった。

第 4 章では、Ag-Cu ナノ粒子を対象とし、TEM による構造解析と Low-loss EELS を用いて局在型表面プラズモン共鳴の解析を行った。

- Ag および Cu を出発物質とすることで Dewetting 法により二元系ナノ粒子を作製した。得られたナノ粒子は、Ag 側と Cu 側で相分離が生じた Janus 型二相分離ナノ粒子となった。
- EDS と EELS を電子線走査とともに同時に取得することで、ナノ粒子の周りの表面プラズモン共鳴と粒子の組成情報を直接的に議論することが可能であった。
- TEM-EELS を用いた表面プラズモン共鳴の可視化では、Ag 単相では粒子の形状の効果のみならず、Ag および Cu の誘電率の差異による新たな局在型表面プラズモン共鳴が観察された。
- EDS-Tomography 法によりナノ粒子の三次元構造を可視化した。ナノ粒子の Ag-Cu の異相界面は直線的な構造となっていることが分かった。
- 表面自由エネルギーの計算から直線的な相界面かつ界面から垂直法に伸びた構造が安定な構造であると見積もられた。得られたナノ粒子も同様の形状が見られた。

第 5 章では、第 4 章で対象とした Ag-Cu ナノ粒子の粒子形成過程を直接観察、解析を行うため *In-Situ* 観察を行った。

- TEM 内で加熱ホルダを用い、その場加熱を行う事で、Dewetting 法によるナノ粒子の形成過程を直接的に観察した。
- 初期状態では Ag をコアとし、Cu をシェルとするコアシェル型のナノ粒子が存在する。400 °C まで加熱することでは第 4 章で見られたような Janus 型二相分離ナノ粒子が形成された。
- 加熱温度 250 °C ~ 300 °C 付近の観察では、Ag と Cu の領域が複雑に入り組んだマーブル様のナノ粒子が確認された。表面自由エネルギー的観点では、このような構造は不安定な構造であると考えられるが、その場観察を行うことで純安定な状態のナノ粒子として観察が可能であったものと思われる。

第 6 章では、Au-Ag-Cu ナノ粒子を対象とし、異なる組成を持つ粒子を作製し、その構造と光学特性を調査した。

- Au、Ag、Cu の三元系を出発物質として Dewetting 法を用いてナノ粒子の作製を行った。各元素の比率を選択することで、固溶体ナノ粒子、二相分離ナノ粒子を作製することが可能であった。
- 固溶体ナノ粒子は FCC 構造を呈し、二相分離ナノ粒子は FCC からなる AuAg 相と L1<sub>0</sub> もしくは L1<sub>2</sub> 型 AuCu 規則相から構成される。AuCu 規則相が形成する場合、まず規則相組成に沿った Au が Cu と化合物を形成し、余剰の Au が Ag と固溶体を形成する。
- 得られたすべての三元系ナノ粒子は、その組成、組織によって特徴的な局在型表面プラズモン共鳴を元にした光学特性を示すことが確認された。
- EDS-Tomography を実施することで三元系ナノ粒子の異相界面の構造解析を行った。組成によって状態図上の相分離状態が異なり、元素拡散に十分な時間がないと思われる場合には、異相界面が複雑に入り組んだマーブル模様のナノ粒子が形成される。

第 7 章では、第 6 章で対象とした Au-Ag-Cu ナノ粒子について球面収差補正装置を有する TEM を用いて原子分解能で構造解析を行った。

- Au-Ag-Cu の三元系合金ナノ粒子を Dewetting 法により作製した。特徴的な構造 (二相分離および固溶体) ナノ粒子を選択し、球面収差補正装置を有する TEM を用いて原子分解能での構造解析を行った。
- 固溶体ナノ粒子はマクロ的には均一な組成を有する FCC 構造であったが、局所的には欠陥位置においてクラスターサイズの規則相が生じており、特定の元素が偏析し構造をとることで結晶欠陥を安定化させているものと考えられた。
- 二相分離ナノ粒子は Au-Ag による FCC 相と Au-Cu による規則相により構成される。規則相側では種々の結晶粒界の構造が観察された。
- Au-Cu 規則相において結晶粒界が特定の厚みを有する場合、ナノ粒子の形成過程に

において拡散が間に合わず、粒界に取り残された Ag が孤立し存在することが明らかとなった。

## 8.2 まとめと展望

本研究では、プラズモニック材料である Au, Ag, Cu を対象とし、Dewetting 法を用いてナノ粒子の作製を行い、その光学特性を TEM により調査した。表面プラズモン共鳴に基づくナノ粒子の光学特性は、ナノ粒子の形状、大きさそして、材料固有の値である誘電関数に依存する。本研究では、光学特性の制御を行うにあたり、誘電関数さらには、ナノ粒子の構造、特に相分離と界面構造に注目し、光学特性のコントロールを行うことを目的とした。

### ● ナノ粒子の設計について

ナノ粒子の光学特性の設計を行う上で、金属を合金化することで誘電関数を連続的に制御することが可能となり、特定の波長域で光学特性を任意に制御することが可能となる。

一方で、合金組成を選択することで、二相分離ナノ粒子を作製することができた。二相分離型ナノ粒子とすることで単相ナノ粒子では達成が難しい光学特性を創出できる新たな自由度を付与できることが本研究から明らかとなっている。第 4, 5 章で解析対象とした Ag-Cu ナノ粒子<sup>1,2</sup>、第 6, 7 章<sup>3,4</sup>で対象とした Au-Ag-Cu ナノ粒子では組成を選択することで二相分離型ナノ粒子を作製することができた。本研究結果から相分離が生じるような組成を選択することで、各相に各々別の特性を付与することも可能である。例えばそれぞれの相で異なる波長で表面プラズモン共鳴を生じさせ、材料内の自由電子を効率的に励起し、もう一方の相でその励起した電子を用いる事が考えられ、触媒としての高機能化を期待できる<sup>1,5</sup>。また Au-Ni<sup>6</sup>, Ag-Ni<sup>7</sup>, Au-Fe<sup>8</sup>, Ag-Fe<sup>9</sup>に見られるような二相分離が考えられる系を作製することで、一方の相に磁気特性を付与し、他方で光を効率的に吸収し、磁化反転を効率的に誘発するようなことも想定され、光による磁気特性制御<sup>10,11</sup>と組み合わせるような応用も考えられる。

本研究では、試料の蒸着条件、加熱の条件などを選択することで、コアシェル型、マーブル状の複雑な界面構造を有する二相分離型、直線状の界面を有する二相分離型のナノ粒子を作製することが可能となった<sup>2</sup>。本研究で行ったその場観察結果から加熱時の熱処理条件を制御することで、これらの異なる界面構造を有する相分離ナノ粒子を作り分けることが可能であることが明らかとなっている。熱力学的、表面/界面エネルギー的には直線状の境界が最安定であることが予測されるが、意図的に異相界面の面積を増やすような材料設計も可能であることを示している。バルクの光学特性では、固溶体ナノ粒子と複雑な界面構造を有するナノ粒子は似通ったような特性と理解されるが、触媒への利用を考えると表面反応性や電子伝導性は大きく異なる。上記に示すような異なる相間での相互作用、エネルギーの有効利用を考える場合、積極的に界面の面積をコントロールし、増加させることは有益な構造となる。

ナノ粒子の界面や欠陥の構造に注目すると、単原子レベルやクラスターレベルでの不均一な構造、組織が存在していることが確認された<sup>4</sup>。光学特性を考える上では、自由電子の移動を妨げるため結晶粒界や結晶欠陥は不利となるが、レアメタルなど元素戦略を考える上では単原子触媒<sup>12, 13</sup>などへの応用も考えられ、重要な知見となると思われる。

- ナノ粒子の作製について

合金ナノ粒子を合成する上で **Dewetting** 法は非常に強力な手段となる。**Dewetting** 法は比較的簡便な合成方法でありながら、大量にナノ粒子を一度に作成できる利点があり、工業的にも重要な方法と考えられる。また、本研究で目的とした合金ナノ粒子を作製するという観点においても、熱力学的に安定なナノ粒子を作製できるため優秀な手法と言える。一方で、ナノ粒子の大きさや形状の制御は苦手とする側面となるため、他の手法と組み合わせることが必要である。リソグラフィーなどの微細加工技術と組み合わせ、双方の利点を生かすことで、粒子自体の形状を加工するのみならずナノ粒子からもたらされるナノデバイスも創生が可能となり、新たな機能を発現付加することも可能と思われる。また本研究で明らかとなったナノ粒子の形成過程を元に熱処理条件を最適化することで、より複雑な形状を有するナノ粒子を作製することも可能と考えられる。

本研究に関しては、**Au, Ag, Cu** による三元系を対象としたが、これに紫外波長に共鳴を持つプラズモニック材料の一つである **Al<sup>14</sup>** を添加することで四元系とすることでさらに詳細な誘電関数の制御が可能となることが考えられる。

- 透過型電子顕微鏡を用いたナノ粒子の評価方法について

本研究では、**TEM** を用いた **EDS** 法、**EELS** 法などを組み合わせ、ナノ粒子の組成のみならず光学特性も直接的にナノレベルで評価を行った。さらには三次元計測手法を合わせて行うことでナノ粒子の詳細な構造解析を行うことも可能であり、**TEM** を用いた解析は本研究で対象とする複雑なナノ粒子の構造解析を行う上で非常に有用な手段と考えられる。一方で、本研究で使用した **EELS** に関してはナノ粒子の周りの局所電場密度を統合的に計測しているが、発光と吸収の区別を行うためには、例えば(カソードルミネセンス **Cathod luminescence**)を測定し<sup>15, 16</sup>、解析する必要がある。また実際の **TEM** による直接観察だけでなく計算機シミュレーションを組み合わせ<sup>17</sup>、得られたデータと比較することで、ナノ粒子の形状や組成制御のための知見が得られるものと思われる。最近では、**TEM** 内でガス環境下における現象の観察や液中での試料の振る舞いを直接観察することもできるため、今後ナノレベルでの光触媒化学反応を直接観察することも可能となり、産業界にも強い興味をもたれると考えられる。

### 8.3 参考文献

1. Wadell, C.; Yasuhara, A.; Sannomiya, T. Asymmetric Light Absorption and Radiation of Ag-Cu Hybrid Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 27029–27035.
2. Yasuhara, Y.; Homma, M.; Sannomiya, T. In Situ Observation of Structural and Optical Changes of Phase-Separated Ag–Cu Nanoparticles during a Dewetting Process via Transmission Electron Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 30, 35020–35026.
3. Yasuhara, A.; Kubo, K.; Yanagimoto, S.; Sannomiya, T. Thermodynamic Tuning of Au-Ag-Cu Nanoparticles with Phase Separation and Ordered Phase Formation. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124 (28), 15481–15488.
4. Yasuhara, A.; Sannomiya, T. Atomically Localized Ordered Phase and Segregation at Grain Boundaries in Au–Ag–Cu Ternary Alloy Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 126, 2, 1160-1167.
5. Valenti, M.; Venugopal, A.; Tordera, D.; Jonsson, M. P.; Biskos, G.; Schmidt-Ott, A.; Smith, W. A. Hot Carrier Generation and Extraction of Plasmonic Alloy Nanoparticles. *ACS Photonics* **2017**, 4, 5, 1146-1152.
6. Wang, J.; Lu, X-G.; Sundman, B.; Su, X.; Thermodynamic assessment of the Au-Ni system. *Calphad*, **2005**, 29, 4, 263-268.
7. Liu, X.J., Gao, F., Wang, C.P. et al. Thermodynamic Assessments of the Ag-Ni Binary and Ag-Cu-Ni Ternary Systems. *J. Electron. Mater.* **2008**, 37, 210–217.
8. Liu, Y.; Ge, Y.; Yu, D. Thermodynamic descriptions for Au–Fe and Na–Zn binary systems. *J. Alloys Compd* **2009**, 476, 1-2, 79-83.
9. Swartzendruber, L. J. The Ag–Fe (Silver-Iron) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **1984**, 5, 560–564.
10. Hirata, H.; Tanabe, S.; Oumi, M.; Park, M.; Chiba, N.; Gozaga, L. V.; Light Delivery System for Heat-Assisted Magnetic Recording. *IEEE Trans. Magn* **2009**, 45, 11, 5016-5021.
11. Ogawa, N.; Koshibae, W.; Beekman, A. J.; Nagaosa, N.; Kubota, M.; Kawasaki, M.; Tokura, Y. Photodrive of magnetic bubbles via magnetoelastic waves. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2015**, 112, 29, 8977-8981.
12. A. Chen, Y., Ji, S.; Peng, Q.; Wang, D.; Li, Y. Single-Atom Catalysts: Synthetic Strategies and Electrochemical Applications, *Joule* **2018**, 2, 7, 1242-1264.
13. Hannagan, R. T.; Giannakakis, G.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Sykes, E. C. H. Single-Atom Alloy Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 21, 12044–12088.
14. Gérard, D.; Gray, S. K. Aluminium plasmonics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2015**, 48, 184001.

15. 関口隆史, 山本直紀, カソードルミネッセンス顕微鏡(I)原理, 電子顕微鏡, **1998**, 3, 186-190.
16. 関口隆史, カソードルミネッセンス顕微鏡(II) 装置、応用(1), **1999**, 34, 30-34.
17. He, J.; He, C.; Zheng, C.; Wang, Q.; Ye, J. Plasmonic nanoparticle simulations and inverse design using machine learning. *Nanoscale*, **2019**,11, 17444-17459.

## 研究業績

### 発表論文

本研究の原著論文

- [1] A. Yasuhara, M. Homma, T. Sannomiya  
In Situ Observation of Structural and Optical Changes of Phase-Separated Ag–Cu Nanoparticles during a Dewetting Process via Transmission Electron Microscopy  
*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 30, 35020–35026.
- [2] A. Yasuhara, T. Sannomiya  
Atomically Localized Ordered Phase and Segregation at Grain Boundaries in Au–Ag–Cu Ternary Alloy Nanoparticles  
*J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 2, 1160–1167.
- [3] A. Yasuhara, K. Kubo, S. Yanagimoto, T. Sannomiya  
Thermodynamic Tuning of Au–Ag–Cu Nanoparticles with Phase Separation and Ordered Phase Formation  
*J. Phys. Chem. C* **2020**, 124 (28), 15481–15488.
- [4] C. Wadell, A. Yasuhara, T. Sannomiya  
Asymmetric Light Absorption and Radiation of Ag–Cu Hybrid Nanoparticles  
*J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (48), 27029–27035.

## 謝辞

本博士課程に関する研究、論文作製を進めるにあたり、東京工業大学物質理工学院材料系三宮研究室 三宮工先生に熱心に指示いただきました。心より感謝申し上げます。

東京工業大学 木村好里先生、寺田芳弘先生、北本仁孝先生、和田裕之先生には本博士論文の審査を受けていただきました。本論文作製に関し、多忙な中貴重なお時間を割いていただき、建設的な御意見、有意義な御指摘をいただき、心より感謝申し上げます。中でも博士後期課程入学時から審査を受けていただきました木村先生には深く御礼申し上げたいと思います。

本論文の作製に当たり、三宮研究室 Carl Wadell 博士、久保匡平氏、柳本宗達氏、本間雅大氏、ソーラザック氏に実験協力いただきました。ここに名前を示し謝意を示したいと思います。また日本電子株式会社 青山佳敬博士には三次元計測に関して協力いただきました。感謝申し上げます。

博士後期課程における研究において、九州大学 湯蓋邦夫博士、東北大学 赤瀬善太郎講師、JEOL GmbH Philipp Wachsmuth 博士、JEOL U.K. Calum Dickinson 博士に貴重なご意見、ご助言をいただきました。

長女、次女の笑顔には常に癒され、研究を続けるための強い原動力をもらいました。また人間の可能性と成長力を学ばせてもらいました。

最後に博士後期課程への進学、休日での授業出席、論文作成などに時間を割くことを理解してもらい、協力してもらった妻には心より感謝申し上げます。

本研究実施にはここに書ききれない多数の人たちの協力のもと実施されました。すべての人たちに直接感謝を伝えたい、ありがとうという言葉伝えたいと思います。

2023年3月 東京工業大学 物質理工学院 材料系  
安原 聡