T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of （ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	安原 聡	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	三宮 工
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	木村好里

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

金属材料から構成されるナノ粒子は、局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)に基づく光学特性を示すことから、様々な分野で注目、応用され研究対象とされている。またナノ粒子の光学特性はナノ粒子を構成する金属元素の誘電関数、ナノ粒子のサイズおよび形状に依存することが知られている。本論文は、典型的なプラズモニック材料である金(Au)， 銀(Ag)， 銅(Cu)からなる合金ナノ粒子の光学特性と微細組織の解析を行ったものであり、全 8 章から構成されている。

第 1 章では、本論文の背景と目的について述べるとともに、本論文の章構成を記述している。これまで LSPR に基づく光学特性制御を目的とし、化学的合成手法、リソグラフィー法などの手法を用いて様々なナノ粒子の作製例が報告されている。一方で、ナノ粒子の組織や組成のコントロールが困難な場合や大量合成が苦手であるなど作製方法毎に得手不得手があることも明らかとなっており、誘電関数に注目したナノ粒子による光学特性の制御を困難なものとしている。そこで本研究目的を、合金組成の精密な制御が可能であり、かつ熱力学的に安定なナノ粒子の大量合成が可能な Dwetting 法を用いてプラズモニックナノ粒子を作製し、その構造、特にナノ粒子内部の界面構造に注目し、得られた光学特性とその構造の関係性を透過型電子顕微鏡(TEM)により調査することで、ナノ粒子の光学特性の起源を明らかにし、その光学特性の制御を行うことと定めた。

第 2 章では本論文で用いた Dewetting 法によるナノ粒子合成方法とその特徴について記述を行った。また、本論文で使用した TEM を用いた解析手法について記述している。

第 3 章では、Ag ナノ粒子を対象とし、TEM を用いた電子エネルギー損失分光法(EELS)による LSPR の解析手法の検討を行った。EELS 測定時に問題となる点を記述し、冷陰極型電子銃と DeScan 機能を TEM に搭載することで問題の解決を行った。本手法の検討により飛躍的広範囲かつ高エネルギー分解能での EELS 測定が可能となり、ナノ粒子の LSPR の詳細かつ効率的な解析を実現した。

第 4 章では、Ag-Cu 二元系合金を対象とし、Dewetting 法を用いてナノ粒子を作製した。得られたナノ粒子に対して TEM および EELS を用いて構造解析と光学特性の解析を行った。作製されたナノ粒子は、Ag 側と Cu 側に二相分離した Janus 型二相分離ナノ粒子となった。EELS を用いることで Ag 相、Cu 相それぞれが異なる共鳴波長で光学共鳴を示す事をナノレベルで可視化し、光学特性の起因を明らかにした。更に、TEM を用いたナノ粒子の三次元構造解析からは、ナノ粒子は回転楕円体の形状をしており、Ag 相、Cu 相の接合界面構造が直線的な界面を示すことが明らかとなった。このナノ粒子の構造は、表面自由エネルギーの計算からエネルギー的に安定であることが確認された。このような二相分離ナノ粒子では、単相粒子では実現できない複数の波長で共鳴を呈するため、ナノ粒子の光学特性制御において新たな自由度が付加されるため有用であると考えられる。

第 5 章では、Dewetting 法における Ag-Cu 二相分離ナノ粒子形成過程を調査した。TEM 内で試料加熱ホルダを用い、堆積時の状態である薄膜からナノ粒子が形成される過程のその場観察を行った。堆積

したままの薄膜では、Ag をコアとし Cu をシェルとする島状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。加熱により、Ag と Cu の相が各々入り混じった複雑な界面をもつマーブル状の粒子を経て、Ag 相と Cu 相が直線的に分離された Janus 型二相分離型ナノ粒子が形成されることを確認した。これらの結果は、温度制御により、ナノ粒子の構造および異相界面構造、またそれに伴う光学特性が制御可能であることを示している。

第 6 章では、第 4,5 章で対象とした Ag-Cu 二元系に Au を添加することにより Au-Ag-Cu 三元系に系を拡張し、さらなる光学特性の制御の可能性を探るため、4 種の異なる合金組成のナノ粒子を作製し解析を行った。組成に依存して金属間化合物を含む二相分離型ナノ粒子もしくは固溶体ナノ粒子が得られ、それぞれの構造に基づく特徴的な光学特性を示すことが明らかとなった。二相分離型ナノ粒子については、合金組成により熱処理中の相分離温度が異なり、低温で相分離する組成では、複雑な界面構造が選択されることが明らかとなった。ナノ粒子の組成を調整することで相分離および界面構造の制御が可能であることが示され、ナノ粒子の微細組織を制御において重要な知見が得られた。

第 7 章では、球面収差補正により原子分解能を有する TEM を用いる事でナノ粒子の局所構造解析を行った。固溶体ナノ粒子の多重双晶界面においては、原子数個レベルの規則構造が生じていることが観察された。一方、相分離ナノ粒子の結晶粒界では Ag 単原子の偏析が可視化された。これらは、光学特性には直接的には現れないが、触媒機能を増進させる可能性があり、触媒ナノ粒子の設計において重要な知見となると考えられる。

第 8 章は、本論文の統括であり、各章から導かれる結論をまとめるとともに、Dewetting 法によるナノ粒子作製とその応用を考えたナノ粒子の設計、および透過型電子顕微鏡を用いた解析手法についての今後の展望を記述している。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of （ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	安原 聡	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	三宮 工
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	木村好里

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Plasmonic alloy nanoparticles have been widely studied due to their unique as well as useful optical properties based on localized surface plasmon resonance (LSPR). The resonance wavelength of LSPR is known to depend on the size and shape of the nanoparticle, and also on the dielectric functions of the metal element in the nanoparticles. While the resonance can be continuously changed by the geometry, the dielectric function is fixed to the material, and the resonance wavelength cannot be freely tuned by the material.

In this study, we purposed to control the optical properties of nanoparticles by tuning the dielectric function through alloying of the multiple metal elements, such as Au, Ag, and Cu. For the fabrication, we employed a dewetting method, which is suitable for the production of thermodynamically stable nanoparticles with well-controlled chemical composition. To analyze the fabricated nanoparticles, we employed transmission electron microscopy (TEM) with electron energy loss spectroscopy (EELS) to visualize the LSPR.

We fabricated nanoparticles of pure Ag, Ag-Cu binary alloy, and Au-Ag-Cu ternary alloy and investigated their optical properties. The fabricated alloy nanoparticles had various structures depending on the alloy compositions and exhibited optical properties related to their structures. In the Ag-Cu system and for the certain compositions in Au-Ag-Cu system, phase-separated nanoparticles were found and revealed optical properties which could not be obtained with single-phase particles. Furthermore, the interface between the separated phases in the nanoparticle were straight or complex, resulting in Janus-type or marbled nanoparticles, depending on the heat treatment condition and their elemental composition. For the Au-Ag-Cu nanoparticles, localized ordered structures of a few atomic layers were found at grain boundaries in the phase-separated composition. For the solid solution system, single Ag atom segregations were found in the incoherent grain boundaries.

In conclusion, we have shown through TEM analysis that the microstructures as well as the optical properties of the alloy nanoparticles are controllable by composition and thermal treatment in the dewetting method, meaning that the nanoparticle structure and the optical function are engineerable while tuning the macroscopic dielectric functions.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).