

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	安原 聡	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	三宮工	准教授	和田裕之	准教授
	審査員	木村好里	教授		
		北本仁孝	教授		
寺田芳弘		准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、全 8 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、局在表面プラズモン共鳴を有する金属ナノ粒子の光学特性の最適化とその機能化において合金化が有効であること、その作製方法として Dewetting 法が有用であることを述べている。合金化に伴い、特に相分離する系においては界面が複雑化するため、それらの構造および局所光学特性の解析のためには透過型電子顕微鏡が有用であることを述べ、本研究の目的が、透過型電子顕微鏡を用いたプラズモニック合金ナノ粒子の解析であることを説明している。

第 2 章「実験方法」では、本研究で用いたサンプル作製方法、光学測定法および透過型電子顕微鏡を用いた各種分析方法についてまとめている。また、本研究で新たに導入した走査電子線の振り返り機能により、これまでよりも広い視野で電子エネルギー損失分光 (EELS) 計測が可能であることを述べている。

第 3 章「Ag ナノ粒子を用いた解析手法の確立」では、上述の電子線振り返り機能と冷陰極型電子銃を用いることで、可視光付近のエネルギー範囲において EELS により局所光学計測が可能であることを実験的に確認している。

第 4 章「Ag-Cu ナノ粒子の構造と光学特性の解析」では、Dewetting 法により作製された Ag-Cu 系のナノ粒子の解析結果を説明している。Ag-Cu 合金は室温で相分離するため、作製されたナノ粒子は、粒子内に直線的な界面により二相に分離した Janus 型の構造であることが確認されている。その光学共鳴は Ag 側の共鳴と Cu を含む共鳴とに分離されており、EELS の局所的な光電場も異なるエネルギーで観察されると述べている。また、この粒子の形状および界面構造の安定性を、界面エネルギーを用いて説明している。

第 5 章「その場観察による Ag-Cu ナノ粒子の形成過程」では、第 4 章で解析した Janus 型 Ag-Cu 合金ナノ粒子が、Dewetting 法においてどのように形成されるかを、電子顕微鏡内その場加熱観察により明らかにしている。ここでは、EELS のコアロスエネルギーを用いることで、エネルギー分散 X 線計測 (EDS) では困難な高温での組成分布観察に成功している。蒸着ままの合金薄膜は、真空蒸着における蒸気圧の違いにより、Ag コア-Cu シェルのコアシェル型の扁平な粒子からなっており、加熱により丸みをおびた Janus 粒子へと移り変わる様子をその場で捉え、その構造変化と光学特性変化とを対応づけて説明している。

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」では、Au-Ag-Cu 三元系ナノ粒子の構造と光学特性を解析している。組成および熱処理の過程により、Janus 型の相分離系ナノ粒子、固溶体ナノ粒子、複雑な相分離界面を有するマーブル状ナノ粒子が得られることを述べている。EELS および光学計測からは、Janus 型のナノ粒子では Ag-Cu 系に似た 2 つの明確な光学共鳴ピークを示し、固溶体あるいはマーブル状粒子では単一の光学共鳴ピークのみを示し、これらは構造と対応することを説明している。

第 7 章「Au-Ag-Cu ナノ粒子の原子分解能構造解析」では、EDS の搭載された収差補正走査型透過電子を用いて、Au-Ag-Cu 三元系ナノ粒子の原子構造解析を行い、結晶粒界における原子クラスターの存在を明らかにしている。単相からなる固溶体粒子においては、結晶粒界において数原子層からなる AuCu 規則相が見出され、格子面が不連続な格子欠陥の位置では原子半径の小さい Cu が優先的に存在することを明らかにしている。また、相分離系の粒子においては、Au-Cu 相の結晶粒界のうち、不連続に接合し幅を持つ粒界において、Ag が単原子で分布していることを確認している。一方で、明確な方位関係を持つ連続な結晶粒界には Ag 原子の存在は確認されていないことを見出している。

第8章「結論」では、本研究を通して得られた結果をまとめ、本論文を総括するとともに将来展望について述べている。

以上を要するに本論文は、透過型電子顕微鏡を用いて 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を明らかにしたもので、工学及び科学技術上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。