

A Study on the Dependence of Plasmonic Properties of Metal Nanoparticle Sheets on Its Electronic States at the Metal/capping-molecule Interface

斎藤, 昇

<https://hdl.handle.net/2324/2236026>

出版情報：九州大学, 2018, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

(様式 3)

氏名：齊藤 鼎

論文名：A Study on the Dependence of Plasmonic Properties of Metal Nanoparticle Sheets on Its Electronic States at the Metal/capping-molecule Interface
(金属微粒子膜におけるプラズモニック特性と金属/被覆分子界面電子状態の相関性に関する研究)

区分：甲

論文内容の要旨

金属微粒子は局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR) を示すため、光を金属微粒子に入射することで微粒子近傍に入射光よりも強い光（電場）が得られ、これらの増強電場は光電子デバイス等に応用することが期待されている。この LSPR 特性は、金属種、粒径、形状、粒子近傍の誘電率によって決まることが古くから知られており、さらに膜などの集合体では粒子間距離も重要な因子となる。これらの因子を制御することで、様々な LSPR 特性を示す金属微粒子およびそれら集合体の研究が数多く行われている一方で、近年では金属微粒子の安定化に用いられる表面被覆分子が、その LSPR 特性に影響をもたらすことが報告されてきている。しかしながら、その詳細については明らかになっていない。そこで本研究では、被覆分子のみが異なる金属微粒子二次元膜を作製し、LSPR 特性と金属/被覆分子界面における電子状態の相関性を調べ、被覆分子の電子状態が金属微粒子の LSPR 特性に与える影響について明らかにした。

2 章では、金属種、粒子形状、粒径、粒子間距離は同じであるが、異なる末端基を有する分子で被覆された金属微粒子二次元膜の作製を行った。具体的には、イオン結合によって分子が粒子に被覆しているミリスチン酸被覆銀微粒子膜 (AgMy)、そのミリスチン酸と同じ炭素数を持ちチオール基によって分子が微粒子に共有結合している 1-tetradecanethiol 被覆銀微粒子膜 (AgSC14)、さらに両端にチオール基を有する 1,16-hexadecanedithiol 被覆銀微粒子膜 (AgDT16) の三種類である。一般的に、これら金属微粒子は化学合成によって作製され、その後 Langmuir-Schaefer 法などによって製膜される。しかしこの方法では、粒子形状、粒径、粒子間距離の因子において実験誤差を含んでしまい、被覆分子のみの影響を議論することが難しくなってしまう。そこで本研究では、製膜した AgMy 膜を置換したい被覆分子が分散している溶液に浸漬し、製膜後に被覆分子を置換することで、粒子形状、粒径、粒子間距離の誤差を可能な限り小さくすることに成功した。これによって、被覆分子のみが異なる微粒子膜の作製が可能となり、これらの膜を比較することで、被覆分子が金属微粒子の LSPR 特性に与える影響についてより厳密に調べることが可能となった。実際に、各膜の LSPR スペクトルを比較すると、AgMy のみが著しく短波長側にピークを有し、そのピークの強度や反値幅も大きく異なっていた（図 1）。

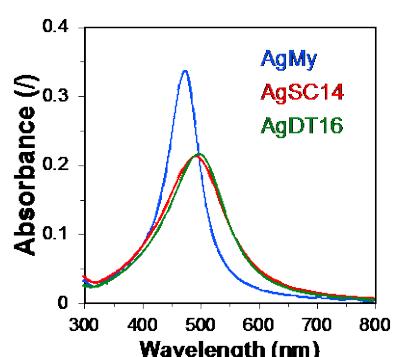


図 1 各銀微粒子膜の UV-vis 吸収スペクトル

3章では、図1に示したようなLSPR特性の違いの起源について言及した。上述したように、微粒子膜のLSPR特性は、金属種、粒径、形状、粒子間距離、粒子近傍の誘電率によって決まる。本研究で用いた3種類の微粒子膜では分子のみが異なるため、本章では粒子の近傍誘電率を微粒子膜の活性化エネルギーから評価した。活性化エネルギーは、理論的に導電性の温度依存性から求めることができ、また粒子間の誘電率に依存していたため、活性化エネルギーから粒子近傍の誘電率を評価することが可能である。一般的に、誘電率が高くなることで共鳴波長は長波長側にシフトする。図2に各膜の導電性の温度依存性の結果を示す。AgMy膜における活性化エネルギー(42.8 meV)は、AgSC14、AgDT16膜(32.9 meV、26.6 meV)に比べ、著しく大きいことがわかった。これは、AgMy膜における被覆分子の誘電率が他の粒子膜に比べ小さいことを意味している。これらの膜の大きな違いは、被覆分子の化学結合性である。そのため、この誘電率の違いについてより詳細に議論するため、官能基のみが異なるAgMyとAgSC13におけるAg/被覆分子界面の電子状態を第一原理計算によって評価した。各ユニットモデルの構造最適化を行い、その後、電子状態密度を評価したところ、価電子帯がOやSなどのアンカー原子に存在していることがわかり、さらにOの電子状態密度がSの電子状態密度よりも小さくなっていた。これは、チオール分子上により多くの価電子が存在していることを示唆している。定性的には、価電子が多くなることで双極子モーメントが大きくなるため、結果的に誘電率が大きくなり、図2に示す実験結果と矛盾しない。実際に、各分子の双極子モーメントや分極率を計算してみると、各分子がAgと結合することでその差が大きく開くことが明らかとなった。さらにこれらの結果から、プラズモン共鳴している微粒子中の電子が被覆分子との結合性軌道の影響により、共鳴電子の平均自由行程が変化していることが示唆された。よって、AgMy膜では近傍誘電率が他の膜に比べて小さく、さらに共鳴電子の平均自由行程が長いため、LSPR特性はより短波長側に存在し、そのピーク強度も強く半値幅も狭くなっていることが明らかとなった。

4章では、本研究で得られた知見を用いた応用研究について述べている。3章の結果から、金属種、粒子形状、粒径、粒子間距離を変化させることなく、被覆分子を変えるだけで微粒子膜のLSPR特性を制御できることが明らかとなった。これらの結果を踏まえ、被覆分子を変えることで、金属種、粒子形状、粒径、粒子間距離が同じで共鳴波長だけが異なる3種類の膜を作製し、それらを積層することで黒体の作製に成功した(図3)。粒子サイズや粒子間距離が同じであるため、この黒体は3次元的な格子構造を有し、その消衰係数はグラフェンと同等以上であった。これは、我々の知る限りLSPR特性を有する黒体で最も高い消衰係数を示すメタマテリアルである。その他の応用研究としては、被覆分子を変えることで粒子の溶媒性を制御し、一般的なフォトリソグラフィーなどにおけるリフトオフプロセスに耐えうる微粒子膜の作製にも成功した。これにより、既存のリソグラフィー法によって、ナノからマイクロオーダーのパターニングが可能となった。これらの技術は、微粒子を光電子デバイス等へ応用する際に非常に重要となる。

以上、本学位論文では、金属微粒子膜におけるLSPR特性と金属/被覆分子界面における電子状態の相関性を明らかにし、それらの知見を応用することで黒体の作製や微粒子膜のパターニングに成功した。

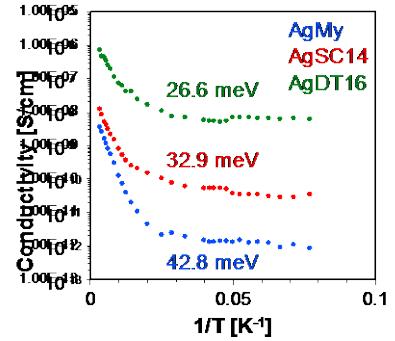


図2 各銀微粒子膜の導電率の温度依存性

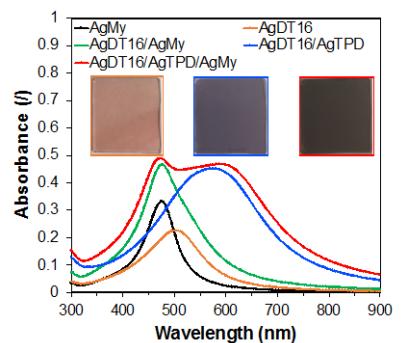


図3 プラズモニック黒体のUV-vis吸収スペクトル