

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21208

研究課題名(和文) プラズモン共鳴による金属ナノ粒子の仕事関数制御

研究課題名(英文) Controlling the work function of metal nanoparticles by plasmon resonance

研究代表者

王 胖胖 (WANG, Pangpang)

九州大学・分子システムデバイス国際リーダー教育センター・助教

研究者番号：50592010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では金属ナノ粒子の仕事関数(電子が金属表面から外へ飛び出す必要な最低エネルギー、単位：eV)を定量的に測定した。具体的には、金、銀ナノ粒子の被覆有機分子の置換によって、ナノ粒子の仕事関数を1.00 eV程度制御できた。それから、金属ナノ粒子の表面自由電子と入射光とのプラズモン共鳴による、仕事関数の変化も観測できた。今後、この仕事関数制御できる金属ナノ粒子をナノデバイスへの応用し、ナノデバイスの効率の向上を目指している。

研究成果の概要(英文)：In this study, the work function of metal nanoparticle was quantitatively measured by using of scanning probe microscopy. By exchanging the capping organic molecules of silver and gold nanoparticles, their work functions were successfully tuned in the range of about 1.00 eV. The effect of light incident on the work function was also studied. The mechanism between plasmon and work function was discussed. In the future, the metal nanoparticles with tunable work functions are expected for the nano devices.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：走査型プローブ顕微鏡 仕事関数 ナノ粒子 置換反応 局在表面プラズモン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、局在プラズモン共鳴現象によって光をナノサイズ領域に閉じ込め、狭い空間内で電磁場を著しく増強させる効果を有する。ナノ粒子の被覆分子や、粒子・被覆分子界面の電子状態は、プラズモンによる発生した増強電場によって影響されるため、ナノ粒子の物性を制御することが可能である。例えば、表面増強ラマン散乱 (SERS) では分子振動準位に影響を及ぼし、分子の極弱のラマン散乱信号を増強することができる。プラズモンによる発生した電磁場の中に蛍光分子を置くと、蛍光分子の発光寿命を短縮し、発光強度を大幅に増強することができる。

金属ナノ粒子のプラズモン共鳴現象は、近年有機デバイスへの応用を大きい期待がある。例えば、有機太陽電池の積層構造の中に金属ナノ粒子を挿入することで、可視光領域吸収を向上し、太陽電池の効率を向上した例が多い。他に有機発光デバイスに金属ナノ粒子を挿入することで、発光層材料の発光効率を向上する例もある。しかし、有機デバイスの積層構造の構成は、層間のエネルギー準位合わせることが極めて重要であり、挿入する金属ナノ粒子の仕事関数は隣接層の仕事関数に合わせることはまだ課題である。

金属や半導体などの仕事関数は、表面付近の電子状態に強く依存する。例えば、自己組織単分子膜 (SAM) が金属表面に形成することで、金属の仕事関数制御が可能である。一方、プラズモン共鳴は金属ナノ構造体の表面あるいは界面の自由電子に影響を及ぼすため、近年、プラズモン共鳴による金属の仕事関数制御に関する研究が報告された。しかしながら、その現象のメカニズムは十分に解明されていない。プラズモン共鳴励起状態の保持時間がフェムト秒 (10^{-15} 秒) であるために、仕事関数変化を直接的な計測が難しい。本研究ではナノ空間分解能を持つケルビンプローブ顕微鏡 (KPFM) を用いることで、プラズモン共鳴が金属ナノ粒子の電子状態に及ぼす影響を解明し、光による仕事関数制御の道を切り開く。それから、仕事関数制御可能な金属ナノ粒子を有機デバイスなどの効率向上させるための応用研究も展開する。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ空間分解能を持つケルビンプローブ顕微鏡 (KPFM) を用いてプラズモン共鳴による有機分子被覆金属ナノ粒子の仕事関数あるいは表面電位の変化を定量的に測定する。プラズモン共鳴が金属ナノ粒子の表面電子状態に及ぼす影響を明らかにする。具体的には、光照射前後の有機分子被覆金、銀ナノ粒子の仕事関数変化を直接に測定する。そして、様々な有機分子置換による金属ナノ粒子の仕事関数を制御する。最終的には、本研究で提案する「光を用いた仕事関数制御法」を用いて、高性能有機デバイス創成の道を切り開く。

3. 研究の方法

本研究では、主に様々な実験を設計し、金属ナノ粒子の仕事関数を定量的に測定する。具体的な研究方法は以下になる。

(1) 金、銀ナノ粒子の表面電位測定

KPFM は試料の表面電位を測定し、参照試料の仕事関数絶対値を用いて表面電位から試料の仕事関数を算出する間接的な手法である。本研究では、大気中で安定な仕事関数 (4.48 eV) を示すグラファイト (HOPG) をリファレンスとして用いた。研究室で独自合成したミスチン酸被覆銀ナノ粒子 (AgMy) とオレイルアミン被覆金ナノ粒子 (AuOA) の表面電位を KPFM より測定する。

(2) 光電子分光法による金属ナノ粒子仕事関数絶対値の測定

KPFM 法は相対値しか測れないため、光電子分光法による仕事関数絶対値を確認した。KPFM と光電子分光法による有機分子被覆ナノ材料の仕事関数の一致性を確定できた。

(3) 表面被覆有機分子の置換

有機分子被覆金属ナノ粒子の仕事関数は被覆分子による制御可能かどうかを確認する。本研究では、溶液置換法および基板浸漬法を用いて有機分子の置換を行う。

(4) 現有 KPFM システムに光照射の導入

KPFM システムは単純な表面電位測定装置であり、プラズモン共鳴による表面電位測定するため、光の導入が必要である。本研究は現有システムの改造が困難であり、企業との共同研究を行い、光照射を導入した。そして、光を照射しながら、金属ナノ粒子の表面電位を測定した。

4. 研究成果

本研究は、下記の成果を挙げられる。

(1) 溶液置換法による銀ナノ粒子仕事関数制御に成功した。ミスチン酸被覆銀ナノ粒子 (AgMy) の被覆分子のミスチン酸を 1-ドデカンチオールへ置換後 (AgSC8) に銀ナノ粒子の仕事関数が 0.15-0.25 eV 低くなった。従来の有機分子による金属仕事関数制御の原理と異なり、本研究では、有機分子と金属ナノ粒子の結合部位の双極子モーメントに大きく依存することを明らかにした (図 1)。COO-Ag 結合と S-Ag 結合の双極子モーメントを利用することで、他の金属ナノ材料の仕事関数制御も可能である。本研究は、有機分子の置換による金属ナノ粒子の仕事関数制御だけでなく、光特性の制御も成功した。

(2) 基板浸漬置換法を用いて有機被覆分子の置換に成功した。従来の有機被覆分子の置換は溶液置換法が多かったが、しかし、溶液置換法で置換できない分子が多く挙げられる。例えば、両末端に結合官能基を持ちジチオール分子など。本研究では、所属研究室で開発された基板浸漬置換法を用いて、基板の上に転写した銀ナノ粒子単層膜を置換分子含有する溶液に浸漬することで、有機分子の置

換を行った。図2に示すように5種類の有機分子への置換が成功した。

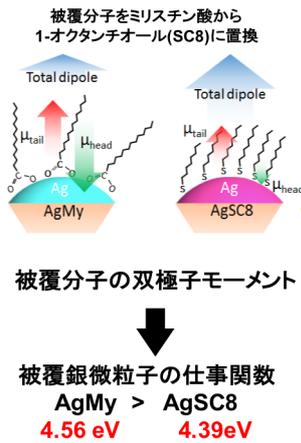


図1. AgMy と AgSC8 銀ナノ粒子の仕事関数と有機分子の双極子モーメントとの関係

浸漬条件: 30 min 1mM

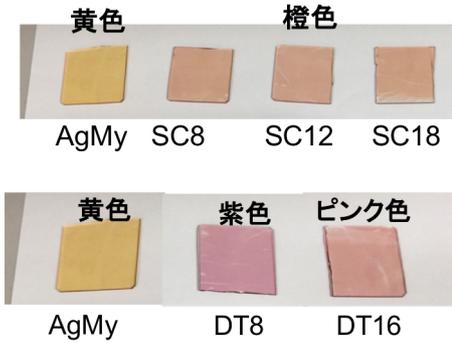


図2. 基板浸漬置換法によるAgMyの有機被覆分子の置換。

(3) 浸漬置換法による銀ナノ粒子の仕事関数制御。表1に示すように、KPFM及び大気中光電子分光装置(AC-3)によるミリスチン酸被覆銀ナノ粒子と浸漬置換後の仕事関数測定結果である。ミリスチン酸被覆銀微粒子(AgMy)の仕事関数は約4.56~4.8 eVで、置換後、仕事関数が大きく変化し3.8~4.3 eVになった。特にAgMyと置換後のナノ粒子が異なるプラズモン共鳴波長を持つことで、有機デバイスへの応用を大きく期待できる。

表1. 銀ナノ粒子(AgMy)の仕事関数測定結果

	KPFM法 (リファレンス: HOPG, 4.48 eV)		光電効果測定 仕事関数 (eV)
	表面電位の測定値 (mV)	算出した仕事関数 (eV)	
AgMy単層	288±9	4.56	4.85
SC8浸漬	956±11	3.88	<4.00
SC12浸漬	974±10	3.86	<4.00
SC18浸漬	974±6	3.87	<4.00
DT8浸漬	693±6	4.15	4.26
DT16浸漬	947±7	3.89	<4.00

(4) 基板浸漬置換法による金ナノ粒子の被覆分子置換。図3に示すように、三種類の有機分子(My, SC8, DT8)を用いてオレイルアミン(OA)を置換した。置換後の吸光スペクトルにより、金ナノ粒子のプラズモン共鳴波長のレッドシフト(SC8)、ブルーシフト

(DT8)、変化なし(My)を確認した。共鳴波長シフトのメカニズムは今後シミュレーションなどによって解明する。

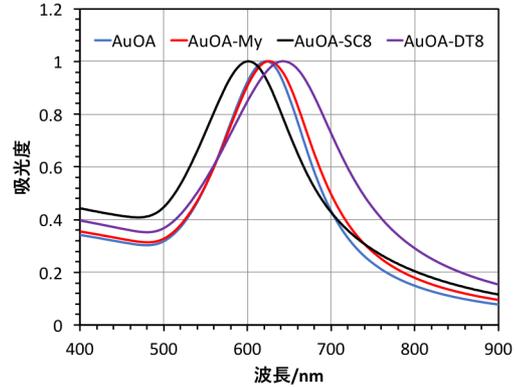


図3. 基板浸漬置換法によるAuOAの有機被覆分子の置換

(5) 光照射でナノ粒子の表面電位制御。KPFMシステムに光照射を導入し、その場で金属ナノ粒子の表面電位を測定した(図4)。使用した光源は白色光源でしたので、表面電位の変化量は小さかったが、これからレーザー光源を用いることで測定する。

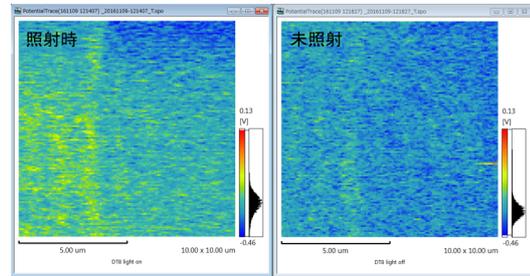


図4. 光照射時の表面電位測定結果

(6) 表面プラズモン共鳴法によるスピロピラン分子の光異性化制御。プラズモン共鳴と分子エネルギー準位の重なりによる、強結合現象が起こる。本研究では、図5に示す構造を用いてスピロピラン分子と表面プラズモン共鳴の相互作用を測定した。

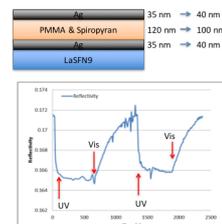


図5. 光照射時の表面電位測定結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① P. Wang, D. Tanaka, S. Ryuzaki, S. Araki, K. Okamoto, K. Tamada, Silver nanoparticles with tunable work functions, Applied Physics Letters, 107, 151601 (2015), 査読有, DOI: 10.1063/1.4933253

[学会発表] (計5件)

- ① 王胖胖、荒木祥平、齊藤昂、龍崎奏、岡本晃一、玉田薫、被覆分子置換による銀ナノ粒子シートの物性制御、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14日～17日、パシフィコ横浜。
- ② S. Araki, P. Wang, D. Tanaka, S. Ryuzaki, K. Okamoto, K. Tamada, Tuning the work function of silver nanoparticles by exchanging the capping molecules, KJF International Conference on Organic Materials for Electronic and Photonics 2016 (KJF-ICOMEPE), Sep. 4-7, 2016, ACROS Fukuoka, Japan.
- ③ P. Wang, S. Araki, S. Ryuzaki, K. Okamoto, K. Tamada, Mechanical Properties of a Freestanding Silver Nanoparticle Sheet, KJF International Conference on Organic Materials for Electronic and Photonics 2016 (KJF-ICOMEPE), Sep. 4-7, 2016, ACROS Fukuoka, Japan.
- ④ 王胖胖、荒木祥平、田中大輔、龍崎奏、岡本晃一、玉田薫、金属ナノ粒子シートの電気特性および力学特性評価、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日～22日、東工大大岡山キャンパス。
- ⑤ P. Wang, S. Araki, S. Ryuzaki, D. Tanaka, K. Okamoto, K. Tamada, Optical, Mechanical and Electronic Properties of a 2D Silver Nanoparticles Sheet, Pacifichem2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015.

[図書]

なし

[産業財産権]

なし

[その他]

ホームページ:

<http://www.researcherid.com/rid/C-6268-2009>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

王 胖胖 (WANG, Pangpang)

九州大学・分子システムデバイス国際リーダー教育センター・助教

研究者番号: 50592010

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

玉田 薫 (TAMADA, Kaoru)

九州大学・先端物質化学研究所・教授

研究者番号: 80357483

岡本 晃一 (OKAMOTO, Koichi)

九州大学・先端物質化学研究所・教授

研究者番号: 50467453