

アモルファス合金ナノ構造におけるプラズモニック特性の探索*

柳沼晋^{*1}・方煦^{*2}

Exploring Plasmonic Properties of Amorphous Alloy Nanostructures

YAGINUMA Shin and FANG Xu

In this work, we report on the plasmonic properties of $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ (Pd-Cu-Si) amorphous alloy nanoparticles. Using Mie's theory, the spectra of extinction, scattering, and absorption efficiencies are calculated for different particle diameters and refractive indices. Spectral shapes are similar for the Pd-Cu-Si and pure crystalline Pd nanoparticles. The Pd-Cu-Si spectral resonance peaks show enhanced redshift and broadening, which are attributed to crystallinity and composition. Quality factors indicate that the amorphous Pd-Cu-Si can be plasmonic nanomaterials comparable to the crystalline Pd.

キーワード：アモルファス合金，ナノ構造，光学特性，Mie 散乱，プラズモン共鳴

1. はじめに

アモルファス合金のナノ構造体は、非晶質由来の優れた機械的特性に加え、ナノスケールのサイズ効果による物理・化学特性の発現が期待される機能材料である。近年、ナノインプリント¹⁾やガスアトマイズ²⁾などの手法を用いて、アモルファス合金のナノ粒子やナノワイヤーを作製できるようになり、比表面積の劇的な増大による触媒活性をはじめ、ガラス状態を特徴付ける構造・物性のサイズ効果などアモルファス合金ナノ構造体ならではの機能性に関する研究が盛んに行われている³⁾。ここ数年で、アモルファス合金ナノ構造における表面増強ラマン散乱分光⁴⁾や光熱変換の高効率化⁵⁾が報告されるようになり、プラズモン共鳴の寄与が示唆されている。プラズモン共鳴は、表面での電場増強に向けた合金系選定やナノ構造作製の指針となる。また、非線形光学現象への応用も興味深い⁶⁾。

しかし、大多数のアモルファス合金は、光学特性の詳細がよく分かっていないため、ナノ構造体のプラズモニック特性を予測することは困難である。そんな中、 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ アモルファス合金の光学定数が 2019 年、ようやく実験的に明らかにされた⁷⁾。

本研究では、上記の光学定数を用いて、アモルファス合金 Pd-Cu-Si ナノ粒子に Mie 理論を適用し、消光効率 Q_{ext} 、散乱効率 Q_{sca} 、吸収効率 Q_{abs} のスペクトルを求めた。さらに、局在プラズモン共鳴の Q 値 Q_{LSP} を計算した。これらの結果を結晶性の純金属 Pd の場合と比較することで、プラズモニックな特性に及ぼすアモルファス合金の寄与を調べた。

2. 原理と方法

2-1 研究対象となる試料

本研究で取り組むアモルファス合金ナノ材料は、図 1 に模式的に示すように、イオン液体のような低蒸気圧液体中にナノ粒子を合成・分散させたナノ流体と呼ぶべき試料である。このような試料は、物理蒸着（スパッタリングや真空蒸着）法を用いることにより、安定化剤による表面修飾なしで、金属ナノ粒子を分散したまま保持できる⁸⁾。

光学特性を制御するためのパラメータには、ナノ粒子の直径に加えて、媒質の屈折率がある。分子設計可能なイオン液体は、1.3 程度の低屈折率から 1.6 を越える高屈折率まで多様である⁹⁾。また、アモルファス合金に備わった結晶性や組成比が影響するこ

* 本研究は、(公財) 中部電気利用基礎研究振興財団研究助成および JSPS 科研費 JP16K21573, JP20K05278 の助成を受けて行われた。また、(株) ミマキエンジニアリングの研究協力で心より感謝申し上げます。

*1 一般科准教授

*2 英国サウサンプトン大学講師

原稿受付 2021 年 5 月 20 日

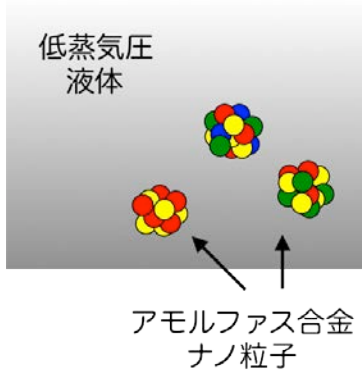


図1 本研究で対象とする試料の模式図。

とも予想される。

2-2 Mie 散乱の消光・散乱・吸収効率

局在表面プラズモン共鳴において、光によってナノ粒子内の自由電子が振動する現象は、Mie 散乱として知られる球体による平面波の散乱問題と等価である^{10),11)}。Mie の散乱公式は、波長よりも十分に小さい金属粒子に平面波が入射した際、形成される電磁場に関する Maxwell 方程式の厳密解を与える。今、半径 r の粒子があり、その複素屈折率を n_{par} とする。また、周囲の媒質の屈折率を n_{med} とし、媒質中の波長は λ_{med} とおく。

散乱を特徴付ける指標として、断面積がよく用いられる。Mie 理論では、球による散乱や吸収を受けて入射光の強度がどれだけ減少したかを消光断面積 σ_{ext} という量で表す。一方、散乱波を全立体角で積分することにより、散乱断面積 σ_{sca} が求められる。断面積を、球の幾何学的な断面積 πr^2 で割り算すると、無次元化した値となり、効率 (efficiency) と呼ばれる。 σ_{ext} と消光効率 Q_{ext} は式(1)で、 σ_{sca} と散乱効率 Q_{sca} は式(2)で表される (導出過程は、例えば、参考文献 12) の解説が懇切丁寧である)。

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi a^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}(a_l + b_l) \quad (1)$$

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\pi a^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (2)$$

ここで、 a_n と b_n は係数である (表式は割愛する)。 x はサイズのパラメータであり、式(3)で表される。

$$x = \frac{2\pi}{\lambda_{med}} r \quad (3)$$

このとき、Mie 係数 a_n と b_n は、2 つの無次元パラメータ x と m で記述される。ここで、 m は粒子と媒質と

の屈折率のミスマッチであり、式(4)で表される。

$$m = \frac{n_{par}}{n_{med}} \quad (4)$$

さらに、消光効率 Q_{ext} から散乱効率 Q_{sca} を引き算することにより、吸収効率 Q_{abs} が求められる。

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca} \quad (5)$$

光学定数である複素屈折率 (屈折率 n および消衰係数 k) は、結晶性 Pd 純金属とアモルファス Pd-Cu-Si 合金それぞれの参考文献 13) と 7) の実験データを参照した。シミュレーションには、「MiePlot v4.6」を用いた¹⁴⁾。このソフトウェアは、粒子のサイズと媒質の屈折率 (それぞれ x と m に相当) を変化させながら、Mie 効率 Q_{ext} 、 Q_{sca} 、 Q_{abs} を波長 λ の関数として計算することができる。

2-3 局在表面プラズモン共鳴の Q 値

プラズモニック材料の効率を見積もるための Q 値 (性能指数) として、局在プラズモン共鳴の場合、次のように定義される Q_{LSP} (quality factor for localized surface plasmon resonance) が簡便である^{15),16)}。

$$Q_{LSP} = -\varepsilon_r / \varepsilon_i \quad (6)$$

ここで、 ε_r と ε_i はそれぞれ、周波数に依存した複素誘電率 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ の実部と虚部である。 ε_r と ε_i は、それぞれ式(7)と(8)を用いて、 n および k から算出できる。

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (7)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (8)$$

この Q_{LSP} は、ナノ材料の複素誘電関数だけに依存し、ナノ構造体の詳細や媒質の環境とは無関係という特長がある¹⁷⁾。 ε_r は誘電分極の大きさを、 ε_i は誘電損失を表す訳だが、典型的なプラズモニック材料である Ag や Au の場合、 ε_r は負の大きな値をとり、 ε_i は小さな値のため、 Q_{LSP} が非常に大きくなる。

結晶性 Pd 純金属とアモルファス Pd-Cu-Si 合金の ε_r および ε_i の波長に対する値は、それぞれ参考文献 7) と 13) に報告されている n および k の実験データから得た。

3. 結果と考察

3-1 Mie 効率の粒子直径依存性

Mie 理論を用いて、屈折率 $n_{med} = 1.4$ の媒質に埋め込まれた直径の異なるナノ粒子の Mie 効率を計

算した。図 2 は、結晶性 Pd ナノ粒子とアモルファス Pd-Cu-Si 合金ナノ粒子の(a)消光効率 Q_{ext} 、(b)散乱効率 Q_{sca} 、(c)吸収効率 Q_{abs} 効率のスペクトルである。消光 (= 吸収 + 散乱) 効率スペクトル(a)に対する寄与は、小さいナノ粒子では光の吸収(c)が支配的であり、大きい粒子では光の散乱(b)が支配的である。

Pd ナノ粒子 (図 2 の左側) の場合、粒径の増大に伴う吸収から散乱への転換は、60 nm 程度で起きる。図 2(a)の消光スペクトルの強度は、粒径 60 nm までは増加し、100 nm を越えると減少に転じる。粒径が 30 nm と 60 nm のプラズモン共鳴によるピーク波長は、400 nm 以下の紫外領域に現れている。粒子の直径が大きくなると、ピーク波長は長波長側にシフトし、同時にピーク幅も広がることが分かる。このブロードニングは、ナノ粒子が大きくなるにつれて放射減衰が増大するためと考えられている。一

方、レッドシフトは、ダンピングの増加と遅延効果に起因することが知られている¹⁸⁾。

アモルファス Pd-Cu-Si ナノ粒子 (図 2 の右側) の場合、粒径の増大に伴う吸収から散乱への転換は、100 nm 程度で起きる。ただし、結晶性 Pd ナノ粒子に比べ、吸収効率の寄与は大きいままである。図 2(a)の消光スペクトルの強度は、粒径 100 nm までは増加するものの、Pd ナノ粒子の場合に比べて低い。共鳴ピーク波長は、粒径 60 nm を越えると可視光領域となる。結晶性 Pd ナノ粒子に見られた共鳴ピークのレッドシフトやブロードニングは、アモルファス合金ナノ粒子の方が顕著である。これらの相違点の要因として、結晶性と組成比の可能性が示唆される。

3-2 Mie 効率の媒質屈折率依存性

局在プラズモン共鳴は、粒子の材質、形状、サイズだけではなく、周囲の媒質の屈折率にも依存する。

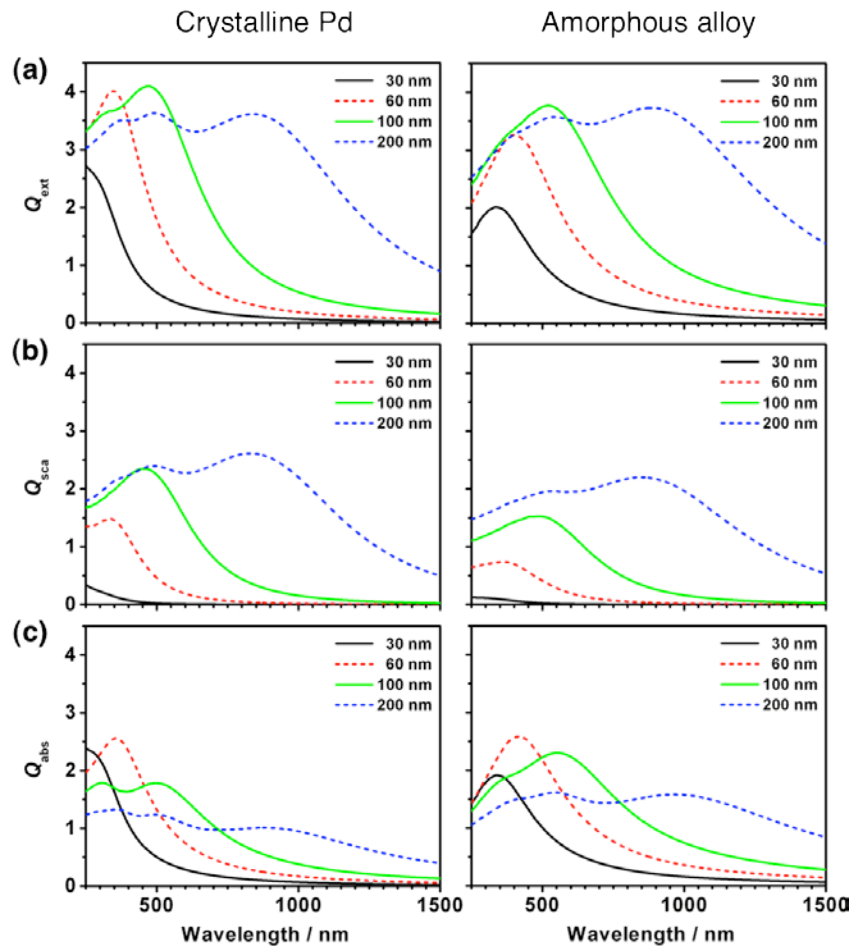


図 2 直径の異なるナノ粒子について計算された(a)消光効率 Q_{ext} 、(b)散乱効率 Q_{sca} 、(c)吸収効率 Q_{abs} のスペクトル。結晶性 Pd (左側) とアモルファス Pd-Cu-Si (右側) の比較。

図 3 に、直径 40 nm のナノ粒子を取り巻く媒質の屈折率 n_{med} を 1.3 から 1.7 まで変化させながら、(a)消光効率 Q_{ext} 、(b)散乱効率 Q_{sca} 、(c)吸収効率 Q_{abs} のスペクトルを計算した結果を示す。

結晶性 Pd ナノ粒子（図 3 の左側）の場合、屈折率を大きくすると、ピーク強度が増大し、同時にピーク波長は長波長側にシフトすることが分かる。また、ピーク幅には大きな変化が見られない。Au および Ag ナノ粒子も同様のレッドシフトを生じ¹¹⁾、共鳴ピークの一般的な傾向と言える。Pd ナノ粒子のレッドシフトについては、周囲の媒体の分極によって表面電荷が遮蔽されるためだと解釈している。

アモルファス Pd-Cu-Si 合金ナノ粒子（図 3 の右側）の場合、スペクトルは Pd 結晶ナノ粒子に比べてブロードであり、レッドシフトはするものの、屈折率の増大に伴うピーク強度の増大は見られない。

本研究の試料では、低蒸気圧液体として屈折率の変化に富むイオン液体を利用することにより、共鳴ピーク波長をチューニングできるかもしれない。

3-3 局在プラズモン共鳴の Q 値

図 4 は、結晶性 Pd とアモルファス Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} 合金において計算した Q_{LSP} の値を比較している。Pd-Cu-Si の Q_{LSP} は、どの波長でも 1 に及ばず、Ag や Au のようなプラズモニック材料の Q_{LSP} と比べれば極めて低い。これに対して、やはり 1 程度である Pd の Q_{LSP} に準じた値をもつと言える。さらに、両者の差は、結晶性 Au とアモルファス Au₆₅Cu₁₇Si₁₇ 合金における Q_{LSP} の差よりも、ずっと小さい⁴⁾。

結晶性 Pd のナノ構造は紫外プラズモニック材料として有望視されていることから¹⁹⁾、アモルファス Pd-Cu-Si 合金のナノ構造にも、紫外プラズモニクスへの応用が期待できるのではないかと。

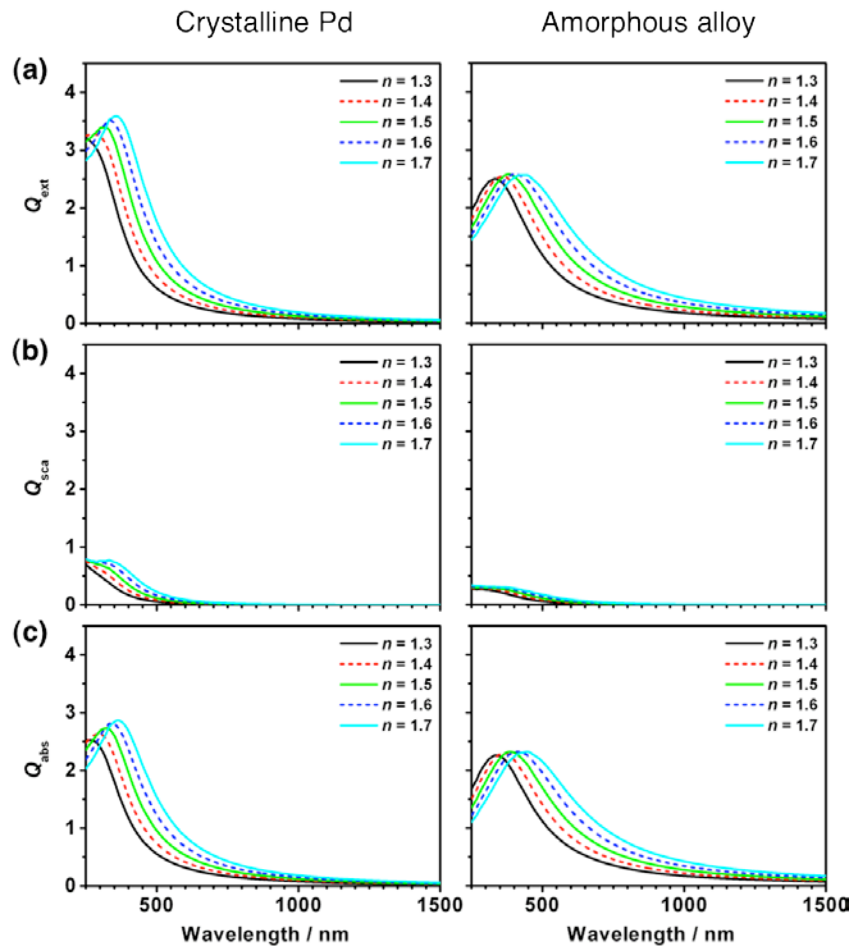


図 3 屈折率の異なる媒質中のナノ粒子について計算された(a)消光効率 Q_{ext} 、(b)散乱効率 Q_{sca} 、(c)吸収効率 Q_{abs} のスペクトル。結晶性 Pd (左側) とアモルファス Pd-Cu-Si (右側) の比較。

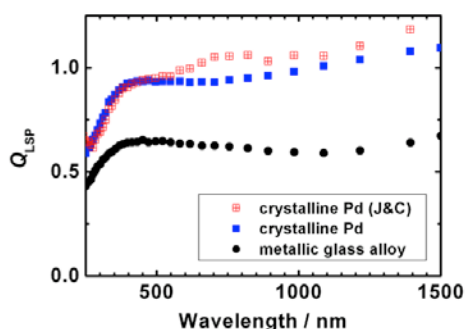


図4 Q_{LSP} の計算値. 結晶性PdとアモルファスPd-Cu-Siの比較.

4. お わ り に

Pd-Cu-Si アモルファス合金ナノ粒子のプラズモニック特性は、紫外プラズモニック材料であるPd結晶ナノ粒子に準じることが分かった。今後、共鳴ピークのレッドシフトやブロードニングに及ぼす結晶性と組成比の影響を調べることで、電場増強に向けた合金系選定やナノ構造作製の指針を得たい。

参 考 文 献

- 1) S. Sohn, Y. Jung, Y. Xie, C. Osuji, J. Schroers, and J. J. Cha: "Nanoscale size effects in crystallization of metallic glass nanorods," *Nat. Commun.* **6**, 8157 (2015), and references therein.
- 2) K. S. Nakayama, Y. Yokoyama, T. Wada, N. Chen, and A. Inoue: "Formation of metallic glass nanowires by gas atomization," *Nano Lett.* **12**, 2404–2407 (2012).
- 3) S. Yaginuma, C. Nakajima, N. Kaneko, Y. Yokoyama, and K. S. Nakayama: "Log-normal diameter distribution of Pd-based metallic glass droplet and wire," *Sci. Rep.* **5**, 10711 (2015).
- 4) C. Wang, L.-W. Nien, H.-C. Ho, Y.-C. Lai, and C.-H. Hsueh: "Surface Plasmon Excited on Imprintable Thin-Film Metallic Glasses for Surface-Enhanced Raman Scattering Applications," *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 908–914 (2018).
- 5) C. Uzun, C. Meduri, N. Kahler, L. G. de Peralta, J. M. McCollum, M. Pantoya, G. Kumar, and A. A. Bernussi: "Photoinduced heat conversion enhancement of metallic glass nanowire arrays," *J. Appl. Phys.* **125**, 015102 (2019).
- 6) X. Fang, S. Yaginuma, W. Kubo, and T. Tanaka: "Resonance enhancement of difference-frequency generation through localized surface plasmon excitation," *Appl. Phys. Lett.* **102**, 203101 (2011).
- 7) L. McMillon-Brown, P. Bordeenithikasem, F. Pinnock, J. Ketkaew, A. C. Martin, J. Schroers, and A. D. Taylor: "Measured optical constants of Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} bulk metallic glass," *Opt. Mater. X* **1**, 10012 (2019).
- 8) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata: "Sputter deposition onto ionic liquids: Simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243117 (2006).
- 9) S. Seki, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, Y. Umebayashi, N. Serizawa, K. Takei, H. Miyashiro: "Comprehensive refractive index property for room-temperature ionic liquids," *J. Chem. Eng. Data* **57**, 2211–2216 (2012).
- 10) C. F. Bohren and D. R. Huffman: "Absorption and Scattering of Light by Small Particles," John Wiley & Sons, New York (1983).
- 11) 岡本隆之, 梶川浩太郎: 「プラズモニクス—基礎と応用」, 講談社 (2010).
- 12) http://www.asakura.co.jp/G_27_2.php?id=83
- 13) P. B. Johnson and R. W. Christy: "Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd," *Phys. Rev. B* **9**, 5056–5070 (1974).
- 14) <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>
- 15) P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalae, and A. Boltasseva: "Searching for better plasmonic materials," *Laser & Photon. Rev.* **4**, 795–808 (2010).
- 16) M. G. Blaber, M. D. Arnold and M. J. Ford: "A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics," *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 143201 (2010).
- 17) F. Wang and Y. R. Shen: "General Properties of Local Plasmons in Metal Nanostructures," *Phys. Rev. Lett.* **97**, 206806 (2006).
- 18) U. Kreibig and M. Vollmer: "Optical Properties of Metal Clusters," Springer, Berlin (1995).
- 19) J. M. Sanz, D. Ortiz, R. Alcaraz de la Osa, J. M. Saiz, F. González, A. S. Brown, M. Losurdo, H. O. Everitt, and F. Moreno: "UV Plasmonic Behavior of Various Metal Nanoparticles in the Near and Far-Field Regimes: Geometry and Substrate Effects," *J. Phys. Chem.* **117**, 19606–19615 (2013).