

銀ナノ粒子の安定性：銀塩写真からプラズモニクスへの展開

Stability of Ag Nanoparticles: From Silver Halide Photography to Plasmonics

日本写真学会¹, 東京工芸大工² ○谷 忠昭¹, (M1)菅 亮太², (M1)山野侑香², 内田孝幸²

Soc. Photogr. Imaging Jpn.¹, Tokyo Polytech. Univ.², °Tadaaki Tani¹, Ryota Kan², Yuka Yamano²,

Takayuki Uchida²

E-mail: tadaakitani@mbr.nifty.com

1. 緒言

銀塩写真での知見を物理的に分析し、プラズモニクスでの銀ナノ粒子の安定化に役立てることを目指している[1,2]。銀ナノ粒子の劣化には、表面で酸化が起こり、生成した銀イオンが媒体（銀塩写真ではゼラチン(Gel)）中を拡散し、別の場所（媒体表面など）で再び銀ナノ粒子を形成する機構が提案されている。前報ではSAMによるAgの仕事関数の変化とGel中の銀イオンの拡散を観測し検証した[3]。

本報では銀ナノ粒子の劣化の原因として酸化に加えて硫化も視野に入れて検証を進めた。ヨードイオンはこれらによる劣化防止に有効であることが知られているが、機構は明らかではない。そこで銀の物性に対するAgIのSAMの効果を分析し、プラズモニクス用銀ナノ粒子の安定化への指導原理を探ることとした。

2. 材料と実験

ガラス基板上に蒸着した銀薄膜（数10nmの銀ナノ粒子の集合体からなり平均膜厚~30nm）を銀ナノ粒子のモデル材料として用いた。AgIのSAMを形成するために、KIの 10^{-3} mol/lの溶液に浸漬し、水洗乾燥した。必要によりその表面に~100nm厚でGel膜を塗布した。試料の仕事関数やフェルミ準位を大気中光電子収量分光（PYSA、理研計器AC-2）とケルビンプローブ（KP）法（同、FAC-1）で測定した。

3. 結果と考察

6.2eVまでの励起光ではGelからの光電子放出はほとんど観測されなかったが、Ag/Gelの表面のPYSA測定では>~4.7eVに銀ナノ粒子から、および>~5.5eVに銀イオンとゼラチンの錯体からの光電子を観測した。かくして、銀イオンがAg/Gel界面で生成し拡散してGel表面に到達し、一部は銀ナノ粒子となり、次第に

量が増えて行く様子を観測した。前報のXPSによる分析結果[3]と比較考察する。

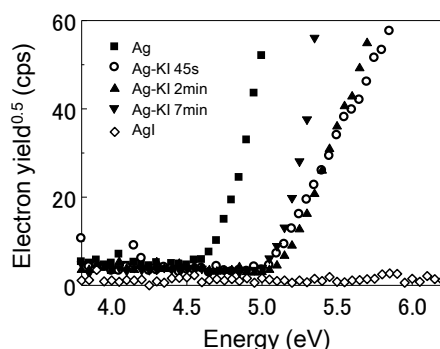


Fig. 1 PYSA spectra of Ag as treated by a KI solution for varied time and AgI.

Fig.1に見られるように、大気中で銀薄膜の仕事関数は~4.7eVであったが、KI処理でAgIのSAMを形成すると~5.2eVへと増加した。AgIのSAMは、 Ag^+ よりIの方がサイズが大きいため内側が正で外側が負の電気二重層となり、Agの仕事関数を増加させたものと考えられる。上記の結果を基にして、AgIのSAMが前報のTAIによるSAMの結果を一層顕著に示し、銀ナノ粒子の仕事関数を増加させて酸化を抑制し安定性を増加させたとする機構を提案する。

硫化による劣化も視野に入れて、 Ag_2S 形成によるAgの仕事関数の変化およびSAMによる銀イオンの拡散の変化から銀ナノ粒子の安定化の指導原理を探る。

[参考文献] [1] T. Tani, “Silver Nanoparticles”, Oxford University Press, Oxford, 2014.[2] T. Tani, T. Uchida, JJAP, 54, 065001 (2015).[3]谷、菅、山野、内田、第77回応用物理学会秋季学術講演会、2016年9月13日~16日、新潟。