

2020年1月31日

報道関係者各位

慶應義塾大学

銀ナノクラスターの光増感を用いて「埋れた界面」の光伝播の観測に成功 —高速通信のための光デバイスへの応用に期待—

慶應義塾大学大学院理工学研究科の山際可奈（2018年修士課程修了）、理工学部の中嶋敦教授、
洪田昌弘特任准教授（研究当時。現・大阪市立大学特任講師）は、銀原子数十個からなるナノクラスター^{※1}のプラズモン^{※2}応答を用いると、従来では観測できない物質表面の下（「埋れた界面」）で引き起こされる波のエネルギー伝播を観測できることを明らかにしました。

近年、光通信技術や光エネルギー活用は、高速通信やエネルギー資源開発の上で重要であることから、ナノテクノロジーと組み合わせた研究開発が盛んに行われています。光を金属表面に照射すると表面プラズモンポラリトン(SPP)^{※3}が生成し、その伝播する現象はプラズモニック光回路やプラズモニックレーザーなどのフォトニックナノデバイスや太陽電池などの光電変換デバイスを高効率化するという観点から応用が期待されています。このSPPの伝搬が時間とともに変化する様子を可視化することは、伝播効率の向上とともにSPPの速度や空間広がりを精密制御する上で極めて重要であることから、SPPを可視化する手法の開発が強く望まれていました。

本研究グループでは、SPPの可視化と物理特性の評価を光電子放射顕微鏡(PEEM)^{※4}を用いて行いました。とりわけ可視化が難しいとされる、金属表面が分子膜で覆われた界面で伝播するSPPをPEEMで観測する手法の開発に取り組みました。その結果、最表面に銀ナノクラスターを増感剤としてわずかに蒸着することで、従来観測できなかった分子膜の下の「埋れた界面」のSPPを可視化することに成功しました。これらの結果は、プラズモン応答を用いたデバイス応用の基盤技術として利用価値が高いと考えられます。本研究成果は、2020年1月30日（米国時間）にアメリカ化学会の学術誌「ACS Nano」で公開されました。

1. 本研究のポイント

- ・プラズモン応答を利用する光技術の1つとして、表面プラズモンポラリトン(SPP)の伝播を可視化する新しい手法が求められていた。
- ・可視化が難しい分子膜で覆われた下で伝播する金属界面のSPPを光電子放射顕微鏡(PEEM)を用いて観測する手法開発を行った。
- ・厚い分子膜の最表面に銀ナノクラスターを増感剤としてわずかに蒸着することで、従来観測できなかった分子膜表面から10nm以上も下の埋もれた界面のSPPの可視化にPEEMを用いて成功した。
- ・プラズモン応答を用いたナノデバイスを開発するための基盤技術として活用が期待される。

2. 研究背景

近年、光通信技術や光エネルギー活用を高度化することは、一層の高速通信や新たなエネルギー資源を開発する上で重要であることから、ナノテクノロジーと組み合わせた研究開発が盛んに行われています。光と物質の相互作用の1つとして、光を金属表面に照射する際に生成される表面プラズモンポラリトン(Surface Plasmon Polariton, SPP)が古くから知られています。このSPPが表面を伝播する現象は、プラズモニック光回路やプラズモニックレーザーなどのナノデバイスへの応用や、太陽電

池などの光電変換デバイスの高効率化に貢献できると期待されています。この SPP の伝搬が時間とともに変化する様子を可視化することは、SPP の伝播効率の改善とともに SPP の伝播を時空間で精密制御する上で重要であることから、SPP の可視化の手法の開発が強く望まれていました。

これまでの SPP 可視化の手法では、近接場光学顕微鏡法、光学顕微鏡を用いた蛍光イメージングやテラヘルツ分光、走査型電子顕微鏡内のカソードルミネッセンスを用いる手法などがあるものの、これらは空間分解能や時間分解能の点で課題がありました。さらに、SPP による界面での電磁場の変調は数ナノメートルの分子膜で覆われるだけで極端に検出感度が低下するため、分子膜で覆われた分子膜と金属表面との界面における SPP を高感度で可視化する手法の開発が求められていました。

3. 研究内容・成果

◆2 光子光電子放射顕微鏡法の開発

さまざまな SPP 可視化手法の開発の中、超高速フェムト秒レーザー光の 2 光子を励起源として光電子顕微鏡と組み合わせることによる 2 光子光電子放射顕微鏡法 (Two Photon PhotoEmission Electron Microscopy, 2P-PEEM) ^{※5)} は、空間的、時間的の両面において優れた可視化手法として期待されていました。この手法では照射光の波長以下の空間分解能とともにフェムト秒レベルの時間分解能で、SPP 伝播の顕微画像を実時間で観測することができるためです。そこで本研究では、2 種類のエネルギーの光子を用いた 2P-PEEM 法を新たに開発し(図 1)、1 光子目 (ポンプ光) で SPP に励起された電子を、引き続き 2 光子目 (プローブ光) によって放出される光電子として検出することによって SPP の伝播の様子を 2 次元画像として可視化しました。また、ポンプ光とプローブ光に時間差を設けてプローブ光を遅延させることで、この SPP 伝播が進展する様子を観測しました。

さらに、実際のプラズモニックナノデバイスで用いられるような、金属と誘電体薄膜界面のモデルとして、C₆₀ フラーレン^{※6)} の多層分子膜に埋もれた Au(111) 基板の上に、マグネトロンスパッタリング法^{※7)} で気相合成^{※8)} した銀ナノクラスターを SPP 可視化の増感剤として蒸着する手法を開発し、こうした金属/誘電体界面の非破壊的評価が可能となる 2P-PEEM を用いて、その埋もれた界面における SPP 伝播特性を観測しました。

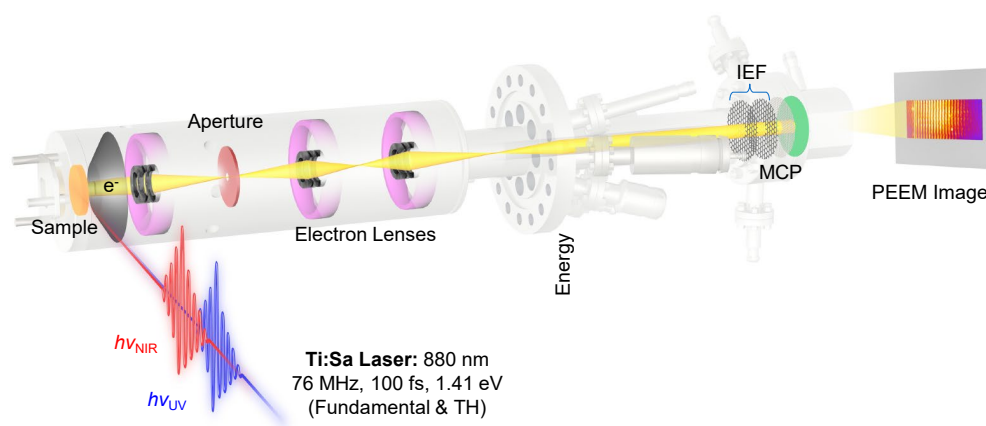


図 1 2 光子光電子放射顕微鏡法の模式図

1光子目（ポンプ光）のレーザー光で SPP に励起された電子を、引き続き 2光子目（プローブ光）によって放出される光電子として検出することによって SPP の伝播の様子を 2次元画像として可視化する。

Reprinted from Yamagiwa K., Shibuta M., *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 13455-13461 (2017) with permission from the PCCP Owner Societies.

◆ 2P-PEEM による $C_{60}/Au(111)$ 界面の観測

金表面 Au(111) 上に厚さを変えて多層 C_{60} 膜を形成させると、 C_{60} が 3 ML^{*9)} 程度積まれても SPP の伝播の可視化は可能でしたが、5 ML 以上になると $C_{60}/Au(111)$ 界面での SPP の伝播が観測されなくなりました。これは、 C_{60} 膜からの光電子放出の強度が低いために SPP 伝播に伴う光電子の空間分布に関する情報が覆い隠されてしまうためです。そこで、プラズモンによる高い光学応答とともに、光電子放出強度が高いと考えられる銀ナノクラスターを増感剤に用いて膜厚 10 ML の $C_{60}/Au(111)$ 界面での SPP 観測を試みました。0.05 ML の銀ナノクラスター-21 量体 (Ag_{21}) を蒸着したところ、SPP の伝播を反映する縞状構造が見え始め、0.1 ML の銀ナノクラスターによってこの界面の SPP 特性を評価するのに十分な応答強度で 10 ML 下の $C_{60}/Au(111)$ 界面の SPP 伝播が可視化されました。実際、電場強度分布を計算したところ、10 ML の C_{60} 膜が Au(111) 上にあっても SPP 電場強度は Au 表面の 85% 程度まで維持されていました。すなわち、銀ナノクラスターが Au(111) 界面の SPP 伝播を感受して光電子放出することによって、埋れた $C_{60}/Au(111)$ 界面の SPP が可視化されることがわかりました。0.1 ML $Ag_{21}/10$ ML $C_{60}/Au(111)$ 界面で伝搬する SPP の分散曲線を実験的に得たところ、この実験値が 10 ML $C_{60}/Au(111)$ の理論値と一致したことから、銀ナノクラスターは界面の SPP 特性を改変することなく可視化をもたらすと結論づけました。

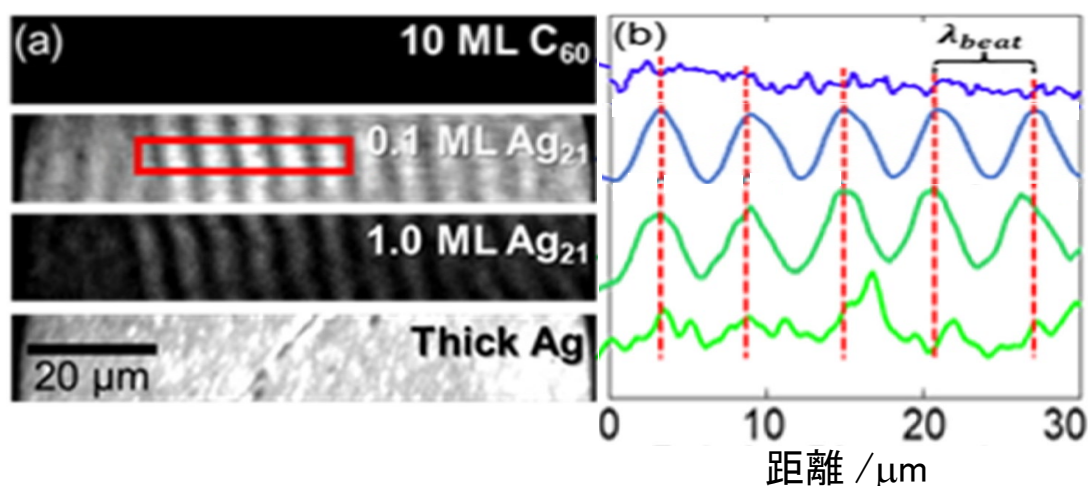


図2 異なる銀ナノクラスター (Ag_{21}) 蒸着量の 10 ML- $C_{60}/Au(111)$ 界面の 2P-PEEM 像 (左) とその強度プロット (右)

10 ML の C_{60} で覆うと SPP の伝播ビートは全く観測されないが、0.1 ML の銀ナノクラスター Ag_{21} を蒸着したところ、10 ML 下の $C_{60}/Au(111)$ 界面の SPP 伝播が十分な強度で観測された。銀ナノクラスター Ag_{21} をさらに蒸着すると伝播ビートは見えなくなる。赤枠で囲んだ部分のビート間隔は右図のようになり、銀ナノクラスターの蒸着量が増えてもその間隔はほとんど変わらないことから、銀ナノクラスターは増感剤として働き、 $C_{60}/Au(111)$ 界面の SPP を観測できていることがわかる。

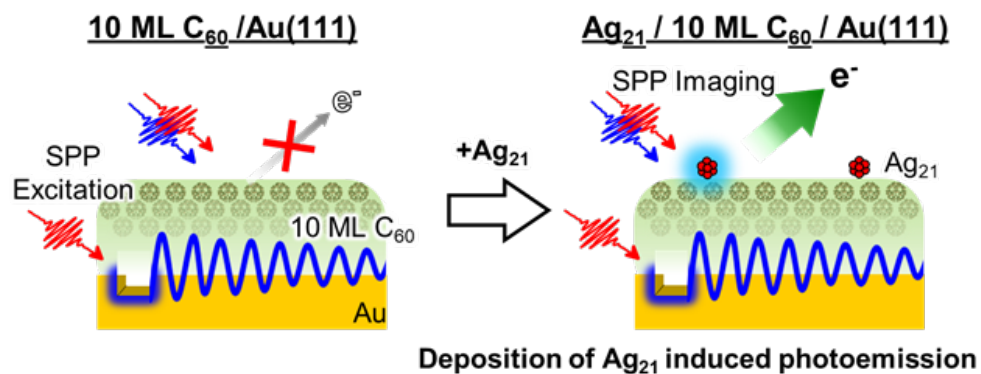


図3 銀ナノクラスター (Ag_{21}) 蒸着による SPP の可視化機構の概念図

$C_{60}/Au(111)$ 界面において SPP は分子膜で覆われても伝播しているが、その様子は光電子放出が抑制されるために、このままでは 2P-PEEM で観測できない (左図)。銀ナノクラスターを蒸着すると界面の SPP を感受することによって、埋れた界面の SPP が可視化される (右図)。

4. 今後の展開

本研究成果により、最表面に銀ナノクラスターを増感剤としてわずかに蒸着することで、従来観測できなかった分子膜の下の埋もれた界面の SPP の可視化が可能になりました。これらの結果は、SPP 伝播を利用するプラズモニック光回路やプラズモニックレーザー、太陽電池などのナノデバイスの開発において、有効な基盤技術になることが期待されます。

パルスマグネトロンスパッタリング法 (nanojima®) によって金属ナノクラスターを気相中で合成する手法は、銀ばかりでなく様々な金属元素に対して配位子のない清浄な金属ナノクラスターへの展開が図れます。金属ナノクラスターは既に触媒利用が進められていますが、本研究成果を契機として、金属ナノクラスターのプラズモン応答などの光学材料としてのナノクラスター物質科学の幅がますます広がることを期待されます。

※本成果は、以下の研究プロジェクトの一部として得られました。

- 日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (A) 「機能ナノクラスター単層膜の複合界面制御とその電子物性の解明」 (研究代表者: 中嶋敦、2015 年 4 月～2019 年 3 月)
- 日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 (A) 「超原子周期律による精密層界面の機能物性科学」 (研究代表者: 中嶋敦、2019 年 4 月～2022 年 3 月)
- 日本学術振興会科学研究費補助金 挑戦的研究 (開拓) 「ケージ状ナノクラスター複合薄膜の創製とその熱電変換特性の解明」 (研究代表者: 中嶋敦、2017 年 7 月～2020 年 3 月)

<原論文情報>

学術誌名： ACS Nano

論文タイトル：“Visualization of Surface Plasmons Propagating at the Buried Organic-Metal Interface with Silver Nanocluster Sensitizers”

著者：Kana Yamagiwa¹, Masahiro Shibuta², and Atsushi Nakajima^{1,2}

¹慶應義塾大学理工学部、²慶應義塾大学基礎科学・基礎工学インスティテュート

DOI: 10.1021/acsnano.9b08653

<用語説明>

※1) ナノクラスター

金属原子を数個から数百個集合させて形成される超微粒子。本研究では銀(Ag)原子 21 個のナノスケールのクラスター（ナノクラスター）を取り上げている。

※2) (表面)プラズモン ((Surface) Plasmon)

固体中で自由電荷（主に電子）が集団として振動する現象を指し、自由電荷の疎密は、縦波として表現される。固体表面では、表面固有の振動となることから表面プラズモンと呼ばれる。

※3) (表面)プラズモンポラリトン ((Surface) Plasmon Polariton, SPP)

固体中で自由電荷（主に電子）が集団として振動するプラズモンが、光などの電磁波と結合するとプラズモンポラリトンと呼ばれる伝播する波となり、また、固体表面の表面プラズモンが電磁波と結合すると表面プラズモンポラリトン(SPP)と呼ばれる伝播する波が発生する。

※4) 光電子放射顕微鏡 (PhotoEmission Electron Microscope; PEEM)

光電子放射顕微鏡は、固体表面上から光電子が放出される際の空間分布を 2 次元画像として可視化する顕微鏡である。真空中の固体試料に光を照射して放出される光電子を静電レンズで空間的に拡大して、マイクロチャンネルプレート (MicroChannel Plate; MCP) 検出器で電流増幅した後に、その 2 次元分布を蛍光スクリーン上で投影し、その画像を CCD カメラで観測する。

※5) 2 光子光電子放射顕微鏡 (2 Photon PhotoEmission Electron Microscope; 2P-PEEM)

2 光子光電子分光法と光電子放射顕微鏡を組み合わせた原理による実験手法である。固体表面に照射する 2 光子のうち、1 光子目（ポンプ光）で励起された電子を、引き続く 2 光子目（プローブ光）によって放出される光電子として検出するので、2P-PEEM では電子励起状態の電子の空間分布を 2 次元画像として可視化することができる。また、ポンプ光とプローブ光に時間差を設けてプローブ光を遅延させることで、この電子の空間分布が、励起後にどのように時間発展するかを観測できる。

※6) C₆₀ フラーレン

炭素原子 60 原子からなる中空のカゴ型分子で 1985 年にクラスタービームの質量分析によって発見された。発見者のクロトー、スモーリー、カールの 3 人は 1996 年にノーベル化学賞を受賞している。

※7) マグネトロンスパッタリング法

真空下で磁場中に置かれた金属材料（ターゲット）に、高エネルギーの気体イオンを照射してターゲットから原子を「たたき出す」技術をさす。

※8) 気相合成

液体中に目的とする物質が存在する状態で合成する液相合成に対し、ヘリウムガスなど気体中にイオンやプラズマなどが存在する状態で合成する方法を気相合成と呼ぶ。極めて純度の高い条件下で溶媒のない雰囲気下で反応させるので不純物が混入しにくい。え、表面被覆のない金属ナノクラスターが合成できるため、原子数や構造を精密に制御する合成に適している。

※9) モノレイヤー (monolayer, ML)

固体表面上に吸着した化学種の量を示し、化学種が1層敷き詰められる量をモノレイヤーとし、MLという単位で示す。吸着する化学種自身の大きさによって、表面に敷き詰められる化学種の量が変化する。

※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部等に送信させていただいております。

・研究内容についてのお問い合わせ先

大阪市立大学 工学部 電子物理工学科 特任講師 渋田 昌弘 (しぶた まさひろ)

TEL: 06-6605-3486 E-mail: shibuta@osaka-cu.ac.jp

慶應義塾大学 理工学部 化学科 教授 中嶋 敦 (なかじま あつし)

TEL: 045-566-1712 FAX: 045-566-1697 (化学科共通) E-mail: nakajima@chem.keio.ac.jp

・本リリースの配信元

慶應義塾広報室 (村上)

TEL: 03-5427-1541 FAX: 03-5441-7640

Email: m-pr@adst.keio.ac.jp <https://www.keio.ac.jp/>