

2021年1月15日

報道関係者各位

慶應義塾大学

プラズモン現象の最小単位を銀ナノクラスター9量体と決定 —光電変換過程の効率化への応用に期待—

慶應義塾大学理工学部の中嶋敦教授、渋田昌弘特任准教授（研究当時。現・大阪市立大学特任講師）は、銀原子数を精密に峻別したナノクラスター^{※1}を蒸着した固体表面からの光電子放出過程を用いて、プラズモン^{※2}応答の最小単位が9原子であることを明らかにしました。

近年、光エネルギー活用や光通信技術は、二酸化炭素を出さないエネルギー資源の開発やさらなる高速通信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。光を金や銀などの貴金属粒子に照射すると局在表面プラズモン共鳴(LSPR)^{※3}に基づく光学過程が生起され、その光学現象は古代ローマのリュクルゴス(Lycurgus)の聖杯はもとより、ステンドグラスやベネチアングラス、江戸切子などのガラスの着色に広く用いられてきました。近年では、太陽電池などの光電変換デバイスやプラズモニック光回路などのフォトリソナノ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LSPRの最小単位を明らかにすることは、プラズモン応答の根本的な理解を与え、光電変換において光吸収に引き続く電荷分離過程を精密制御する上で極めて重要であることから、LSPRの起源の特定は強く望まれていました。

本研究グループでは、LSPRの物理特性の評価を銀ナノクラスターの精密合成とともに、2光子光電子分光法^{※4}を用いて行いました。その結果、固体表面に、原子数を1個単位で精密に峻別した銀ナノクラスターを蒸着することで、9原子以上の銀ナノクラスターがプラズモン応答することを突き止めました。また、プラズモンによる光吸収をした銀ナノクラスターで生成する励起電子は、ナノクラスター内部で極めて緩和しやすいことを明らかにしました。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、2021年1月7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、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の最小単位の設定と電荷分離現象の基礎過程を解明するための新しい手法が求められていた。
- ・LSPRの物理特性の評価を、原子数を1個単位で精密に峻別した銀ナノクラスターの精密合成とともに、最適な固体基板との組み合わせた2光子光電子分光法を用いて行った。
- ・わずか9原子以上の銀ナノクラスターがプラズモン応答することを明らかにした。
- ・プラズモンによる光吸収をした銀ナノクラスターで生成する励起電子は、ナノクラスター内部で極めて緩和しやすいことを明らかにした。
- ・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、二酸化炭素を排出しない新たなエネルギー資源や一層の高速通信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、光を金や銀などの貴金属粒子に

照射することで引き起こされる局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に基づく光学過程が古くから知られ、古代ローマのリュクルゴス(Lycurgus)の聖杯はもとより、ステンドグラスやベネチアグラス、江戸切子などのガラスの着色に広く用いられています。この LSPR の光学現象は、太陽電池などの光電変換デバイスの高効率化やプラズモニック光回路などのナノデバイスへの応用に貢献できると期待されています。この LSPR の最小単位を明らかにすることは、プラズモン応答の根本的な理解を与え、光電変換において光吸収に引き続く電荷分離過程を精密制御する上で極めて重要であることから、LSPR の起源の特定は強く望まれていました。

これまでの LSPR の観測では、ガス中の希薄なナノクラスターの光吸収解離の観測や、10 K 程度以下の極低温の不活性マトリックス内に担持させたナノクラスターの吸収スペクトル測定などがあるものの、これらは実用で用いる環境とは大きく異なる濃度や温度での測定であり、これまで実環境における LSPR の精確な実態は明らかになっていませんでした。さらに、LSPR による光吸収が、どのような時間スケールで電荷分離過程とつながっているのかについては、様々な議論が交わされていました。

3. 研究内容・成果

◆サイズ選別された銀ナノクラスター蒸着基板への2光子光電子分光法の適用

さまざまな手法で LSPR の観測が試みられる中、超高速フェムト秒レーザー光の2光子を励起源とする2光子光電子分光法(Two Photon PhotoEmission Spectroscopy, 2PPE)は、エネルギー的、時間的の両面において優れた分光手法として開発されてきました。本研究では、2種類のエネルギーの光子を2PPE法として、1光子目(ポンプ光)でLSPR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加えて、原子数を1個単位で精密に峻別した銀ナノクラスターを蒸着した固体表面を創製する手法を組み合わせることで、LSPRに基づく光電子放出が何原子の銀ナノクラスターから観測させるかを観測しました。銀ナノクラスターの精密合成では、マグネトロンスパッタリング法^{※5)}で気相合成^{※6)}した銀ナノクラスターを、四重極質量分析器で原子数単位で選別することで、原子数を同一に揃えて銀ナノクラスターを生成させて固体表面に蒸着させました。

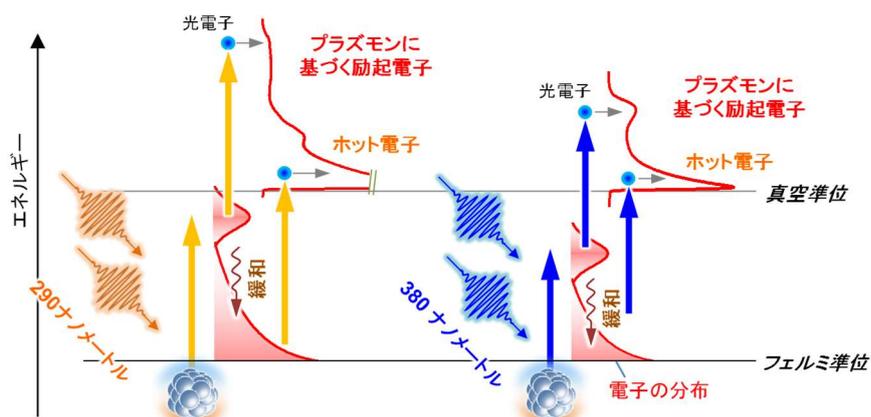


図1 2光子光電子分光法の模式図

1光子目(ポンプ光)のレーザー光でプラズモンを媒介して生成した励起電子およびその緩和に伴う電子(ホット電子)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、エネルギー的、時間的の両面において固体表面のプラズモンによる光励起状態を明らかにする分光手法。

◆2PPEによる銀ナノクラスター蒸着基板からの光電子の観測

一般に、固体表面に銀原子や銀ナノクラスターを蒸着すると、表面での相互作用などを通じて表面拡散し、銀原子が凝集して大きな塊である銀ナノ粒子を形成したり、パンケーキのように平らに押しつぶされたような島状のナノ構造体になることが知られています。こうした表面拡散による影響を最小限に抑えるために、本研究ではフラーレン (C_{60})^{※7)} を2~3層程度薄膜化した基板 (C_{60} 基板) を蒸着基板に用いました。 C_{60} 基板を利用することで、原子数を揃えた銀ナノクラスターをその構造を保ったまま“軟着陸”させ表面に固定化され、原子数を制御したクラスター本来のプラズモン特性を観測できます。まず、直径1 ナノメートルに満たない銀ナノクラスター21量体 (Ag_{21}) を0.2 ML^{※8)} という量だけ蒸着して2PPEを観測したところ、ごくわずかな銀ナノクラスターの蒸着にもかかわらず光電子の信号強度が10-100倍ほども増強されることがわかりました(図2)。同様の現象は、直径2-10ナノメートル程度の様々な大きさの銀ナノ粒子(の研究において既に報告されている同様の現象です。したがって、銀原子を21個に減らしても、プラズモン励起によって価電子の集団振動が誘起され、大量の励起電子(とその緩和に伴うホット電子)が生成されると理解できます。

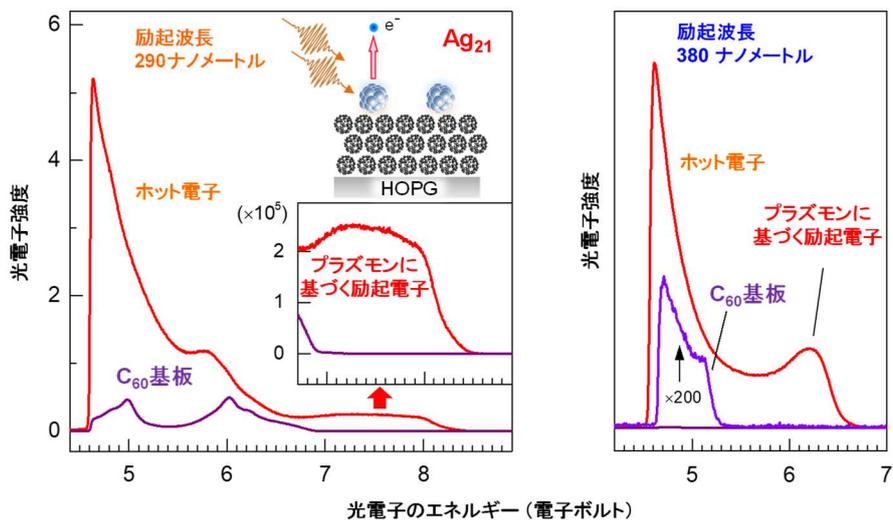


図2 銀ナノクラスター (21量体) を C_{60} 基板に蒸着した際の2PPE

用いた二つの励起波長(左右のスペクトル)において、プラズモン応答に伴う励起電子とその緩和過程で生成するホット電子による大幅な光電子増強が観測される。

では、銀ナノクラスター中の電子が集団としての振る舞う(プラズモン励起)が起こるためには最低何個の銀原子が必要なのでしょうか?この疑問を解決するために、構成原子数を1個ずつ丹念に変化させた銀ナノクラスター(3-55量体)を用いて同様の観測を行い、プラズモン励起に必要な最小の大きさを調べました。測定では、プラズモン励起による光電子増強が照射する入の偏光方向(光電場の振動方向)に極めて敏感であることを利用してプラズモン励起の大きさを調べたところ(図3)、9量体以上の銀ナノクラスターについて顕著なプラズモン励起が起こることがわかりました。これにより、銀ナノクラスター内で価電子がプラズモンによる集団振動するためには、9原子あればよいことを世界で初めて見出しました。

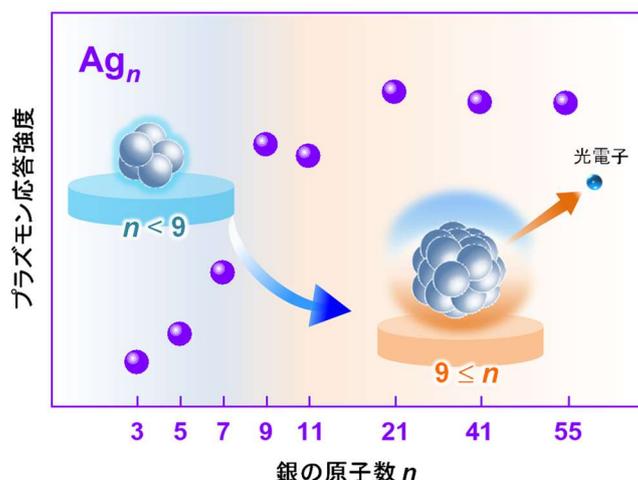


図3 プラズモン応答の銀ナノクラスターサイズ依存性

C_{60} 基板に蒸着した銀ナノクラスター（単位面積当たりの原子数で規格化）に対するプラズモン応答の程度（縦軸）は銀の原子数が大きくなるとともに立ち上がり、その後、9原子以上でほぼ一定になる。

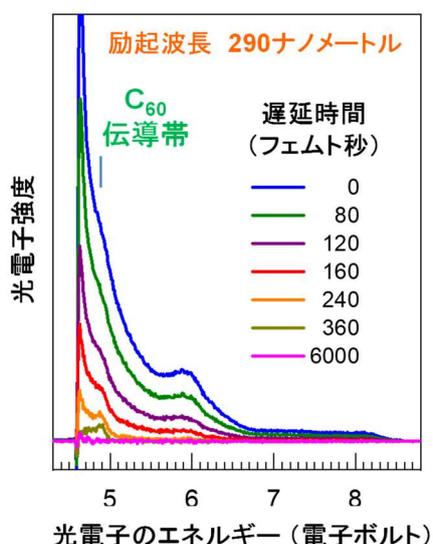


図4 ポンププローブ 2PPE によるプラズモン誘起励起電子の緩和ダイナミクス(銀 21 量体)

プラズモン励起により生成された励起電子はポンププローブ光が時間的に重なっている（遅延時間 0 フェムト秒）時に最大強度となり、その後数 100 フェムト秒以内に速やかに緩和する。銀ナノクラスター中の励起電子が電荷分離を経て C_{60} 基板に伝達している場合は C_{60} の伝導電子特有の長寿命（1000 フェムト秒以上）電子ダイナミクスが観測されるはずであるが、本結果ではこれが観測されないことから、銀ナノクラスター中の励起電子はクラスター内での電子-電子散乱過程などにより速やかに緩和しそのエネルギーを失っていると考えられる。

さらに、2PPE 分光法のもう一つの優れた特徴はポンプ光とプローブ光の試料への到達時間に時間差（遅延時間）をもたせることで、プラズモンによって誘起された電子の時間変化を超高速緩和ダイナミクスとして追跡できる点です。このことは、プラズモンにより励起された機能電子の電荷分離や電荷輸送過程を詳しく調べる上で極めて重要です。遅延時間を数 10 フェムト秒のスケールで少しずつ変えながら 2PPE スペクトルを観測し、その強度変化を解析した結果（図 4）、プラズモンによって励起された電子はエネルギー的に速やかに緩和し、50 フェムト秒（1 フェムト秒は 1000 超分の 1 秒）以下という、極めて短い励起寿命をもつことがわかりました。 C_{60} 基板上に蒸着した銀ナノクラスターの励起電子を光電変換の機能に活用するためには、銀ナノクラスターからの電荷分離を経て、 C_{60} 基板に効率よく電子注入されることが重要です。しかし、本研究では C_{60} に注入された電子の生成が観測

されず、プラズモンによって励起された電子は銀ナノクラスター内で高速な散乱過程などにより緩和していることをつきとめました。この結果は、単に銀ナノクラスターを表面に付着させるだけでは、そのプラズモン応答を光電変換に活用することが難しく、プラズモンの緩和過程に電荷分離を促す電子状態の形成などのナノ構造化が必要であることを示しています。このような、原子スケールで制御されたナノクラスターのプラズモン効果を詳しく調べる研究は、将来、プラズモン励起に基づいた機能を飛躍的に高めた新たなプラズモニックデバイスの実現への道筋を与えると考えられます。

4. 今後の展開

本研究成果により、わずか9原子の銀ナノクラスターからプラズモン応答が得られることがわかりました。また、プラズモンによる光吸収によって発生する励起電子は、きわめて早く緩和していくことも明らかになりました。これらの結果は、太陽電池における光電変換過程の増強や、高速通信に期待されるプラズモニック光回路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が期待されます。

※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、JP15H02002)
- 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、JP19H00890)
- 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6月~2020年3月、JP17H06226)

<原論文情報>

学術誌名: ACS Nano

論文タイトル: “Confined Hot Electron Relaxation at the Molecular Heterointerface of the Size-Selected Plasmonic Noble Metal Nanocluster and Layered C₆₀”

著者: Masahiro Shibuta^{1,2}, Kazuo Yamamoto¹, Tsutomu Ohta¹, Tomoya Inoue¹, Kaito Mizoguchi¹, Masato Nakaya¹, Toyoaki Eguchi¹, 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.0c08248](https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08248)

<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) 局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)

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量子的な励起状態 (表面プラズモンポラリトン) を形成する。特に、微小な金属原子集合体 (ナノクラスター) においては特定の周波数近傍 (固体金属のプラズマ周波数に関係) の光が効率よくプラズモンが結合するため、この状態を表面プラズモン共鳴と呼ぶ。

※4) 2光子光電子分光法 (Two Photon PhotoEmission Spectroscopy, 2PPE)

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、引き続き2光子目 (プローブ光) によって光電子として放出として検出する手法で、固体表面の電子準位を明らかにできる。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、この電子が、励起後にどのように時間発展するかを電子ダイナミクスとして観測できる。

※5) 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。

※6) 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というえ、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。

※7) フラーレン (C₆₀)

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。

※8) 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

慶應義塾大学 理工学部 化学科 特任准教授 (研究当時)

(現、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 (澤野)

TEL: 03-5427-1541 FAX: 03-5441-7640 Email: m-pr@adst.keio.ac.jp