

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月7日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13924

研究課題名(和文) 深紫外表面プラズモン共鳴による逆光電子分光の信号増強

研究課題名(英文) Enhancement of signal intensity of inverse photoelectron spectroscopy by surface plasmon resonance

研究代表者

吉田 弘幸 (Yoshida, Hiroyuki)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00283664

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)：物質の電子的、光学的、化学的物性を決定するのは、フェルミ準位付近の占有準位(価電子帯)と空準位(伝導帯)である。このうち、空準位を直接的に観測できる有力な実験方法は逆光電子分光法である。しかし、逆光電子分光の信号強度は極めて弱い。本研究では、金属の表面プラズモン共鳴による逆光電子分光信号強度の増強を試みた。代表者が開発した低エネルギー逆光電子分光法と銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を組み合わせることで、有機半導体からの信号強度を最大で5倍まで増強することに初めて成功した。さらに銀ナノ粒子の粒子径や形状を制御して増強機構の解明、アルミニウムのプラズモンを用いて高エネルギーでの増強を試みている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

逆光電子分光は原理的に物質の空準位(伝導帯)を調べる優れた方法であるが、信号強度が極めて弱いという根本的な課題があった。本研究では、表面プラズモン共鳴を用いることで、逆光電子分光の信号強度の増強に初めて成功した。

信号強度の増強が可能になると、逆光電子分光法の応用範囲が飛躍的に高まる。たとえば、測定時間が短縮されることで、電子線照射に対して不安定な生体関連物質や有機材料の測定が可能になる。また、時間分解測定により、化学反応や劣化過程の追跡が可能になる。一方で、より少ない測定試料での測定が可能になることから、空間分解能が現在の数ミリメートルから数10マイクロメートルに改良できるであろう。

研究成果の概要(英文)：Information concerning the unoccupied states of condensed matter is of great relevance to their electronic, optical and chemical properties. These unoccupied states can be directly examined by inverse photoelectron spectroscopy (IPES). The fundamental drawback of IPES is its low signal intensity. In this study, we demonstrate for the first time the enhancement of the signal intensity of IPES by the surface plasmon resonance (SPR). This was enabled by the wavelength matching between the SPR of Ag or Al with the low-energy inverse photoelectron spectroscopy which was developed by our group. A 5-fold enhancement of the LEIPS signal was observed from a prototypical organic semiconductor, copper phthalocyanine, by SPR of Ag nanoparticles. Further, we are trying to enhance the signal intensity at deep ultraviolet range using an aluminum-coated grating.

研究分野：物理化学、物性科学

キーワード：表面プラズモン共鳴 逆光電子分光 ナノ粒子 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

物質の電子的、光学的、化学的物性を決定するのは、フェルミ準位付近の占有準位（価電子帯）と空準位（伝導帯）である。原理的には、占有準位は光電子分光法、空準位は逆光電子分光法により、直接的に観測できる。しかし、逆光電子分光法は原理的には優れた方法であるにもかかわらず、光電子分光の 10 万分の 1 の信号強度しかない。このため、実際の測定では、大量の電子線を試料に照射するため電子線による試料損傷が避けられず、微弱光を検出するため分解能が極めて低い、という大きな欠点があった。代表者は、2012 年にこれらの問題点を同時に解決する「低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS)」を開発した。これにより、有機発光素子や有機太陽電池などの有機半導体中の空準位の信頼できる測定が初めて可能になった。しかし、信号強度が弱いという根本的な欠点は解決していない。

2. 研究の目的

逆光電子分光の信号強度を表面プラズモン共鳴により増強しようというのが研究目的である。プラズモンとは、自由電子の集団的な振動である。金属の誘電率が共鳴条件を満たすとき、金属表面では自由電子のプラズモンが電磁波と相互作用して、大きな電場増強効果と場の閉じ込め効果が生じる。この表面プラズモンの電場増強効果を利用すると、光などの電磁波が関与するスペクトル信号が数桁増強されることが知られている。

従来の逆光電子分光法では、波長 130 nm 付近の真空紫外光を検出していたため、表面プラズモン共鳴を利用することができなかった。しかし、LEIPS では 200 nm ~ 500 nm の近紫外・可視領域の光を検出するため、近紫外や可視領域に共鳴周波数をもつアルミニウムや銀の表面プラズモン共鳴を利用して、信号増強できる可能性がある。これを実現したのが本研究である。

3. 研究の方法

表面プラズモンは、通常の条件では電磁波と波数ベクトルが一致しないため、カップリングすることができない。そこで、ナノ粒子を使った局在共鳴プラズモンや回折格子・プリズムなどを用いた伝搬型プラズモンと共鳴させる方法が用いられる。本研究では、銀ナノ粒子の局在共鳴プラズモンとアルミニウムを回折格子に蒸着した伝搬型プラズモンによる LEIPS の信号強度の増強を試みた。

研究は、それぞれの媒体について以下の順序で進めた。

- (1) ナノ粒子や回折格子など、表面プラズモン共鳴媒体を作製する。原子間力顕微鏡や走査型電子顕微鏡などにより、表面形状を観測する。消光スペクトルを測定することで、表面プラズモンの共鳴波長を調べる。
- (2) 上記の金属の LEIPS を測定する。LEIPS では、数 10 nm 単位で測定波長を変えることができる。この特徴を活かし、LEIPS 信号強度の波長依存性を調べて、消光スペクトルと比較する。一致していれば、信号増強が表面プラズモン共鳴によるものであるといえる。
- (3) 増強が確認されたら、金属上に代表的な有機半導体である銅フタロシアニン(CuPc)を蒸着する。この試料の LEIPS スペクトルを、波長を変えながら測定する。標準試料として、導電性透明基板 ITO 上に製膜した CuPc を測定し、増強度を求める。増強度の波長依存性を消光スペクトルと比較することで、信号強度の増強が表面プラズモン共鳴であることを確認する。一方、CuPc 層の厚さを変えながら測定することで、表面プラズモンの侵入長についても検討した。

4. 研究成果

(1) 真空蒸着法で作製した銀ナノ粒子による局在共鳴プラズモン共鳴

最も簡単な方法として、銀ナノ粒子は、導電性透明基板 ITO 上に真空蒸着法で作製した。蒸着した銀の平均膜厚は 3 nm、30 nm、50 nm とした。以後、これらを Ag3、Ag30、Ag50 と呼ぶ。消光スペクトルを測定したところ、Ag3 では 600 nm、Ag30 では 380 nm、Ag50 では 450 nm 付近

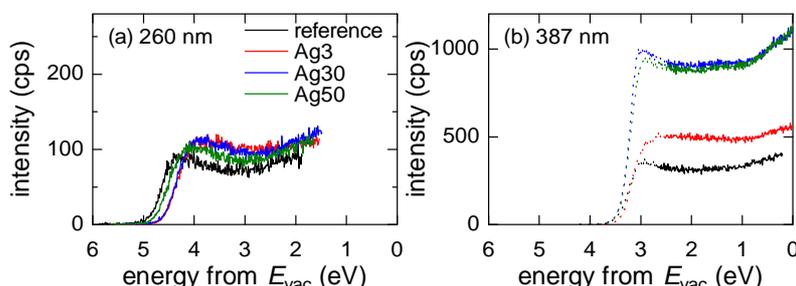


図 1 : Ag ナノ粒子および比較試料の IPES スペクトル。検出波長が(a)260 nm、(b)387 nm の場合。

にピークをもつ幅広い吸収が得られた。これらは銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による吸収である。

この試料について、LEIPS スペクトルを測定したところ、図 1 に示すように、表面プラズモン共鳴のない 260 nm では信号強度の増強は見られなかったが、共鳴のある 387 nm では、標準

試料である銀板に比べて最大で 3 倍の信号増強が観測された。LEIPS 信号強度の波長依存を調べたところ、Ag3 では 500 nm 以上、Ag30 と Ag50 では 380 nm で最も高い増強度が得られた。この結果と消光スペクトルとの比較から、銀の局在共鳴プラズモンによる LEIPS 信号強度の増強であると結論した。

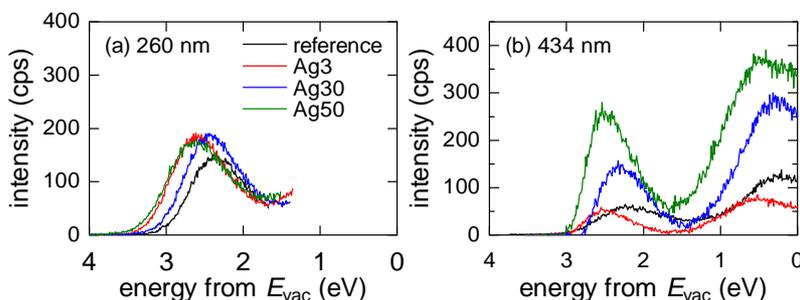


図 2 : CuPc / Ag の IPES スペクトルおよび比較試料の IPES スペクトル。検出波長が (a) 260 nm、(b) 434 nm の場合。

次に、これらの銀ナノ粒子上に CuPc を蒸着した。平均膜厚を 20 nm としたときの LEIPS スペクトルを図 2 に示す。銀ナノ粒子がない場合 (ITO に直接 CuPc を蒸着した場合) に比べて、検出波長 260 nm で測定したスペクトルでは増強が見られなかったが、434 nm では最大で 5 倍の信号増強が観測され

た。波長依存性を測定したところ、図 3 に示すように、消光スペクトルとの大まかに一致した。このことから、CuPc の信号増強は銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴によるものであると考えられる。

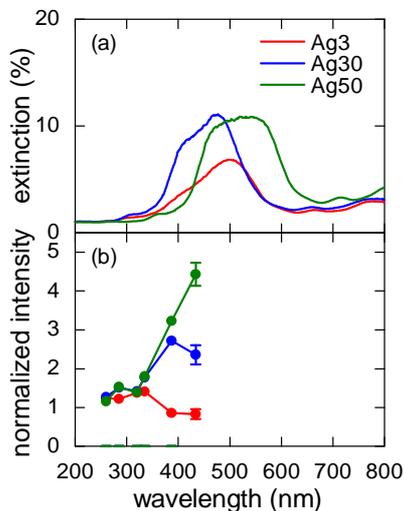


図 3 : CuPc/Ag の (a) 消光スペクトルと (b) LEIPS 信号強度の増強度の波長依存。

CuPc の膜厚を 50 nm まで変化させると、膜厚が増加するに伴って、増強度が減少した。これは、LEIPS の検出深さに比べて表面プラズモン共鳴の侵入長が短く、厚い膜では CuPc 表面で信号増強がされなくなることを示している。ここから表面プラズモン共鳴の侵入長を見積もったところ、10~15 nm となった。

(2) 電解銀析出法で作製した銀ナノ粒子による局在共鳴プラズモン共鳴

真空蒸着法で作製した銀ナノ粒子により、初めて LEIPS 信号強度の増強に成功した。しかし、用いた銀ナノ粒子の粒形が 20~200 nm と分布が広く、また形状も一定でないため、詳細な議論

ができなかった。そこで、ステップ電圧を用いた電界銀析出法 [A. Tsuboi, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Adv. Mater.* **25**, 3197(2013)] により粒形・形状の揃った銀ナノ粒子を作製し、LEIPS 信号強度の増強について定量的なデータの観測を目指した。

作製した銀ナノ粒子は、直径が 20 nm に揃った球形であった。消光スペクトルには 400 nm 付近にピークが見られた。この銀ナノ粒子の LEIPS 測定をしたところ、400 nm で最大 2 倍の増強度が得られた。LEIPS 信号強度の波長依存を調べたところ、消光スペクトルと極めてよく一致していた。

ここに CuPc を蒸着して、増強度を調べた。CuPc により、消光スペクトルのピークは 420 nm に赤方シフトした。一方、CuPc の LEIPS 信号増強度は、434 nm で最大となり、標準試料に比べて約 2 倍となった。LEIPS の信号の増強度の波長依存は、消光スペクトルと極めてよく一致した。このように、

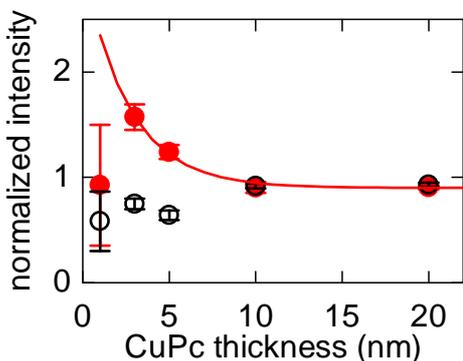


図 4 : CuPc の IPES 信号強度の CuPc 膜厚依存性。丸は実験データ、実線は指数関数による近似。検出波長 260 nm を黒、検出波長 387 nm を赤で示す。

形状と粒形の揃った銀ナノ粒子を用いることで、定量的な解析が可能なデータが得られるようになった。

このような銀ナノ粒子について、CuPcの膜厚を変えて測定を行い、局在共鳴プラズモンの侵入長を詳しく調べた。この結果を図4に示す。プラズモン共鳴の起こらない260 nmでは、信号強度の増強度は膜厚に依らず1である。一方、共鳴波長である387 nmでは、膜厚の増加に伴い指数関数的に増強度が減少した。ここから侵入長を2.6 nmと見積もった。一方、CuPcの膜厚が1 nmでは増強が起こっていない。これは、銀ナノ粒子近傍で失活しているためと考えられる。

(3) 回折格子を用いたアルミニウムの伝搬型プラズモン共鳴

銀の表面プラズモン共鳴では、400 - 500 nmで高い信号増強が得られた。通常のLEIPS測定では、測定対象となる有機半導体の電子親和力が3~5 eVであることから、250-300 nmで測定することが多い。この波長領域では、銀よりもプラズモン周波数が高いアルミニウムの表面プラズモン共鳴が有効である。しかし、アルミニウムはナノ粒子になりにくいいため局在共鳴プラズモンが適用しにくい。そこで、伝搬型表面プラズモンによる信号強度の増強を試みた。伝搬型では、プリズムを使うことが多いが、本研究では真空中に容易に導入して、現在のLEIPS装置がそのまま使えることから、回折格子による伝搬型表面プラズモンとのカップリングを試みた[T. Kadoyama, R. Nishimura, M. Toma, K. Uchida, K. Tawa, *Langmuir* **34**, 4217 (2018)]. 回折格子のピッチは350 nmとし、検出角は試料表面垂直方向から測って55°とした。

回折格子と回折格子がない部分のアルミニウム薄膜について測定を行い、信号強度の比を表面プラズモン共鳴による増強度とした。図5に示すように、193 nmで1.2倍、525 nmで3倍の増強が観測された。現在、消光スペクトルの測定を進める一方、増強度を増すために回折格子のピッチと共鳴波長の検討を進めている。

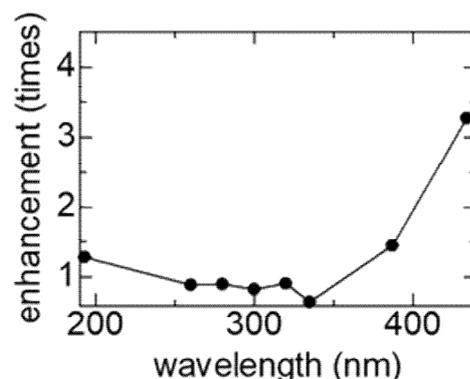


図5：アルミニウム回折格子による信号増強度の波長依存

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

吉田弘幸、薄井亮太、『近紫外プラズモニクスによる逆光電子分光の信号増強』、*応用物理*、87(10)、764、2018(査読無)

〔学会発表〕(計7件)

Koki Shibata, Ryota Usui, Keiko Tawa, Hiroyuki Yoshida, Enhancement of signal intensity for inverse photoelectron spectroscopy by grating-coupled surface plasmon resonance, The first international Workshop on Momentum Microscopy & Spectroscopy for Materials Science, 2019

Ryota Usui, Koki Shibata, Tomoko Sugita, Norihisa Kobayashi, Hiroyuki Yoshida, Enhancement of signal intensity for the inverse photoelectron spectroscopy by the surface plasmon resonance of the Ag nanoparticles, 9th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-IX), 2018

薄井 亮太、柴田 幸輝、杉田 朋子、小林 範久、吉田 弘幸、電気化学反応により作製したAgナノ粒子の表面プラズモン共鳴による逆光電子放出強度の増強、第79回応用物理学会秋季学術講演会、2018

薄井亮太、榎本祐生、吉田弘幸、Enhancement of signal intensity of low-energy inverse photoelectron spectroscopy by surface plasmon resonance of Ag nanoparticles OSJ-OJA Joint Symposia on Nanophotonics and Digital Photonics, 2017

吉田弘幸、薄井亮太、榎本祐生、表面プラズモン共鳴による逆光電子放出強度の増強、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017

薄井亮太、櫻本祐生、吉田弘幸、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による低エネルギー逆光電子分光信号強度の増強、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017

薄井亮太、櫻本祐生、吉田弘幸、逆光電子分光法における低信号強度問題の解決、第 12 回有機デバイス・物性院生研究会、2017

出願状況（計 1 件）

名称：逆光電子分光測定装置及び逆光電子分光測定用基板並びに逆光電子分光測定方法

発明者：吉田弘幸、薄井亮太

権利者：国立大学法人千葉大学

種類：特願

番号：特願 2017-160682

出願年：2017

国内外の別：国内

名称：逆光電子分光測定装置及び逆光電子分光測定用基板並びに逆光電子分光測定方法

発明者：吉田弘幸、薄井亮太

権利者：国立大学法人千葉大学

種類：特開

番号：特開 2019-039728

取得年：2019

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

千葉大学工学院研究院（融合理工学府）物質科学コース 吉田・奥平研究室

Graduate School of Engineering Chiba University Yoshida and Okudaira Group

http://adv.chiba-u.jp/nano/yoshida_lab/

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：薄井 亮太

ローマ字氏名：USUI, Ryota

研究協力者氏名：柴田 幸輝

ローマ字氏名：SHIBATA, Koki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。