

令和 3 年 5 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04872

研究課題名(和文) 近距離Casimir力の起源となる表面プラズモン振動モードのEELS解析と力評価

研究課題名(英文) EELS analysis of surface plasmon vibrational modes as the origin of short-range Casimir force

研究代表者

坂口 紀史 (Sakaguchi, Norihito)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70344489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近距離Casimir力の評価のために重要となる金属平板間の表面プラズモン相互作用を明らかにする目的で、誘電体をAgで挟んだMIM構造を作製しEELS測定により相互作用の強さとギャップ間隔の関係について解析した。Ag/誘電体層界面に励起される表面プラズモン共鳴エネルギーはそれぞれ3.3eVおよび3.0eVとなり、屈折率が大きいほど共鳴エネルギーは低エネルギー側にシフトする。MIM構造では、ギャップ間隔が狭くなるほど共鳴エネルギーは高エネルギー側にシフトした。ギャップ間隔が100nm以下の金属板間においては表面プラズモン相互作用がCasimir効果に大きな影響を及ぼすことが実験的に示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、近距離Casimir力に寄与する表面プラズモン相互作用の影響が、特に100nm以下の金属板間で大きくなることを明らかにした。このような微小空間に働く力は、ナノメカニカルデバイスの動作に影響を及ぼすことも指摘されている。さらに、このような力は例えばロンドン分散力とともにコロイドの凝集・分散に影響を及ぼすことも指摘されており、今後その距離依存性を定式化することができればナノ・メソスケールにおけるデバイス設計に大きな役割を果たすことができるようになる。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the surface plasmon interaction between metal plates, which is important for the evaluation of the short-range Casimir force, we fabricated metal/insulator/metal (MIM) structure and analyzed the relationship between the interaction energy and the gap spacing by EELS measurements. The surface plasmon resonance energies excited at the Ag/silica and Ag/alumina interface are 3.3 eV and 3.0 eV, respectively. In the MIM structure, the resonance energy shifted to the high energy side as the gap spacing became narrower. It was experimentally shown that the surface plasmon interaction has a significant effect on the Casimir effect between metal plates with a gap spacing of less than 100 nm.

研究分野：材料物性学

キーワード：表面プラズモン共鳴 STEM-EELS 金属平板 MIM構造 Casimir力

1. 研究開始当初の背景

Casimir 効果とは、Fig.1 のように真空中に平行な金属板を置くと微弱な力によってそれらが引き合う現象であり、1948 年に Casimir が予測した。1997 年に Lamoreaux により Casimir 力が実験的に測定されたが、実在の金属において実測された Casimir 力は予測よりも小さい値であった。その後、量子光学的な取り扱いに基づく表面プラズモンモデルが Intravaia により提唱され、「実際の Casimir 効果」を合理的に説明した。しかし、Casimir 力の力学的測定実験はいくつもあるのに、モデルの重要部分であるプラズモンの存在や実効性を理論と同水準で直接的に確かめた実験はない。金属板間隔が 100nm 以下の範囲における Casimir 力の力学的測定は実験的制約が大きく、最初の力の測定から 20 年たった今でも行われていない。さらに問題なのは、この範囲では表面プラズモンの寄与が大きくなり、力学的測定ではこれを分離して抽出することができないことである。Casimir 力の本質を理解する上で、理論的に予想された表面プラズモンの寄与を実証することは極めて重要な未解決課題であり、その解決が待たれている。表面プラズモンに関する研究の多さは Casimir 力の比ではないが、ナノギャップ空間における研究は圧倒的に少なく、Casimir 効果の観点からこれを見直すことには大きな意義がある。

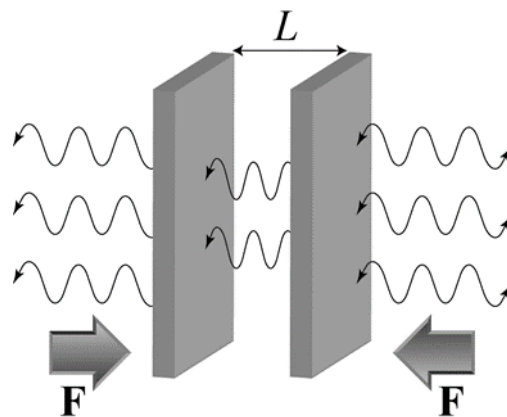


Fig.1 真空中におかれた金属板に働く Casimir 力の模式図

2. 研究の目的

はじめに、本研究ではトータルの Casimir 力そのものを直接の測定対象としない。これに変わり、近距離 Casimir 力の評価のために重要となる、金属平板間の表面プラズモン相互作用を従来とは異なる測定原理で求めることを試みる。本研究の目的は、100nm 以下の間隔におかれた金属板間に現れる表面プラズモンモードとその共鳴エネルギーを電子エネルギー損失分光法 (EELS) により直接検証し、その共鳴エネルギーと板間隔の関係を明らかにすることである。これより、nm スケールでの実効的な Casimir 力予測への足掛かりを得る。さらに、ばねモデルを用いた表面プラズモン相互作用の定式化や離散双極子近似 (DDA) による数値シミュレーションにより解釈の妥当性を検討する。

3. 研究の方法

(1) TEM 用サンプル作製

Fig.1 に示すような平行金属板は、適当な厚みの金属平板にスリットを形成させることで模擬することができるが、予備的な検討を進めた結果、加工精度 (平板間隔の制御) の問題と EELS 測定中のコンタミネーションの蓄積により定量的なデータ取得が困難であった。そこで本研究では金属板間に真空層の代わりに誘電体を埋め込んだ MIM (金属/誘電体/金属) 構造を Fig.1 の平行金属板に見立てて、これを FIB 加工して TEM 用サンプルとした。具体的なサンプル作製手法は以下のとおりである。

① Si 基板への MIM 構造成膜

基板として 10mm×10mm、厚さ約 0.5mm の Si ウェハを用いた。その上に Ag をイオンスパッタ法で 200nm 堆積させた。次に、CVD を用いて誘電体層 (SiO₂あるいは Al₂O₃) をそれぞれ 10~40nm の厚さに堆積させた。最後に、再び Ag を 200nm 堆積させ、ギャップ間隔や誘電体層が異なる MIM 構造を堆積させた基板を作製した。また、本研究では Ag/誘電体界面を伝播する表面プラズモンの共鳴エネルギーを測定するため、Ag/真空界面を伝播する表面プラズモンとの違いを考慮する必要がある。そのため、スパッタで堆積させた Ag の上に誘電体層を 200nm 堆積させ、単一の Ag/誘電体界面を有するサンプルも作製した。

② TEM 用薄膜のサンプリング

上で作製した MIM 基板を FIB を用いて幅 20μm、高さ 3μm の大きさにマイクロサンプリングし、補強グリッドに貼り付け後さらに 200nm 程度の厚みまで薄片化した。サンプルの模式図を Fig.2 に示す。

(2) EELS 測定

EELS 測定では、STEM モードを用いて電子ビームを細く集束し金属板間の誘電体層を通過させてエネルギー損失スペクトルを取得し、ローロス領域 (~4eV) に現れたピークを表面プラズモンの共鳴エネルギーと定義した (Fig. 3)。板間隔の異なるサンプルで測定を繰り返し、共鳴エネルギーと板間隔の関係を調査した。STEM-EELS 測定にはモノクロメータを搭載した FEI

社製 Titan³ G2 60-300 を用いた。誘電体中を電子線が通過する際のチェレンコフ放射の影響を避けるため、電子線の加速電圧は 60kV に設定した。EELS スペクトルは 0.01eV/ch の分散で取得した。この条件で測定したゼロロスピークの半値幅は 0.10eV 以下であった。

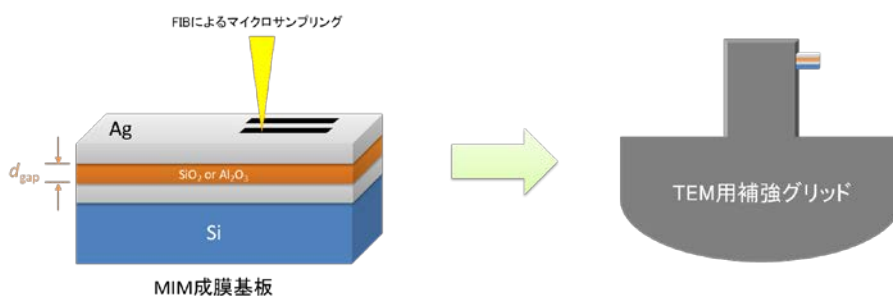


Fig.2 基板上へのMIM 構造成膜と TEM 用サンプルの作製

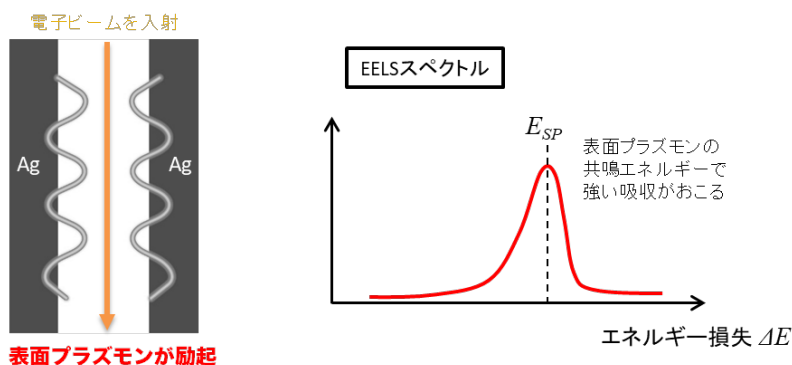


Fig.3 EELS による表面プラズモン共鳴エネルギーの測定

4. 研究成果

(1) Ag/SiO₂ 界面における表面プラズモン
はじめに、SiO₂/Ag 単一界面近傍において STEM-EELS 測定した結果、Fig.4 に示す EEL スペクトルを得た。ここで、真空/Ag 界面での EEL スペクトルも Fig.4 にプロットした。それぞれのスペクトルのピークから、Ag の表面プラズモン共鳴エネルギーは、真空との界面では 3.7eV、SiO₂ との界面では 3.3eV となった。この違いは、SiO₂ と真空中の誘電率の違いによるものである。なお SiO₂/Ag 界面のスペクトルでは、10eV からふたたびエネルギーの損失が現れた。これは、SiO₂ の価電子励起によるものである。

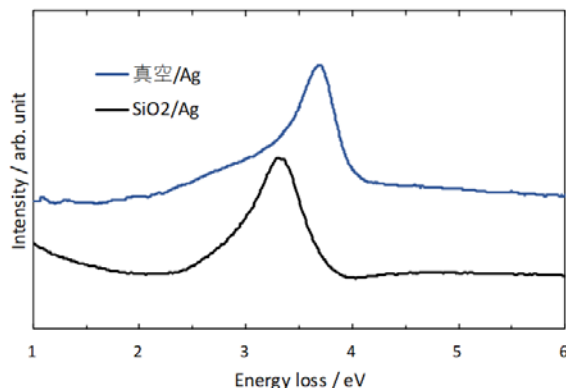


Fig.4 Ag/誘電体界面より得た EEL スペクトル

Fig.5 に 30nm ギャップ MIM (Ag/SiO₂/Ag) サンプルの HAADF-STEM 像を示す。Ag と SiO₂ との界面に凹凸が見られる箇所も多いが、ギャップ間隔はおおむね設定通りであり、目的の構造が得られたことが確認された。Fig.6 には MIM 構造より得られた EEL スペクトルを示す。ま

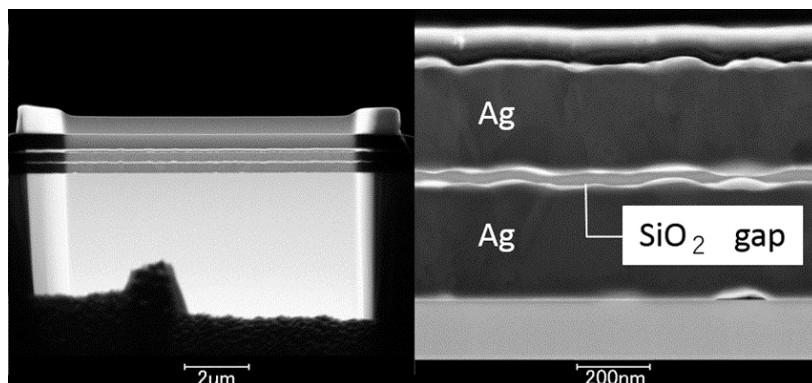


Fig.5 MIM サンプルの HAADF-STEM 像

た、 SiO_2/Ag 単一界面のスペクトルも Fig.6 にプロットした。30nm ギャップ MIM 構造のスペクトルでは、単一界面のスペクトルに比べて高エネルギー側に共鳴のピークが現れている。共鳴エネルギーは単一界面では 3.3eV であったのに対し、30nm ギャップ MIM 構造での平均値は 3.5eV であった。一般に、表面プラズモン同士の結合が生じると正規モード分裂が起こり、もとの単一界面の共鳴エネルギーに対して低エネルギー側の結合モードと、高エネルギー側の反結合モードの 2 つのピークが現れることが知られている。MIM 構造における EELS 測定では、もとの単一界面の共鳴ピークに対して高エネルギー側のみピークが現れたことから、本測定では反結合モードのみが観測され、結合モードは生じていないことが示唆される。これは、ギャップ中央を通過する電子線が作る電界が向かい合った界面で反対称となることに起因する。

MIM 構造における表面プラズモン結合モードの共鳴エネルギーとギャップ間隔の関係を調べるため、横軸をギャップ間隔、縦軸を共鳴エネルギーにとり、MIM 構造でのそれぞれの測定結果をプロットしたものを Fig.7 に示す。プロットより、MIM 構造においてはギャップ間隔が狭まるほど共鳴エネルギーが高くなる傾向が確認できた。さらに、DDA シミュレーションを用いた 5~100nm ギャップ間隔における共鳴エネルギーの計算結果もプロットした。測定データは計算結果の曲線にはほぼ一致し、共鳴エネルギーはギャップ間隔が狭まるほど高くなる傾向が再現された。また、DDA シミュレーションによって計算した EEL スペクトルにおいても共鳴ピークは単一界面に比べ高エネルギー側にのみ存在し、低エネルギー側のピークは観察されなかった。

これらの測定、および計算の結果より、EELS による MIM 構造の表面プラズモン相互作用の測定では、反結合モードのみが励起されることがわかった。また、その共鳴エネルギーは、MIM 構造のギャップ間隔が狭まるほど高くなる。今回の測定で観測された反結合モードが正規モード分裂の一方であると考え、共鳴エネルギーの変化は結合の強さに相当するものである。したがって、MIM 構造における表面プラズモン結合モードの強さはそのギャップ間隔に依存することが明らかとなり、ギャップ間隔が 100nm 以下の範囲においては表面プラズモン同士の相互作用が Casimir 効果に大きな影響を及ぼすことが示唆される。

(2) 異なる誘電体層における表面プラズモン共鳴エネルギー

MIM 構造中の誘電体層を SiO_2 から Al_2O_3 へと変更したサンプルを作製し、同様の測定を実施した。 SiO_2 と Al_2O_3 の屈折率はそれぞれ 1.4 および 1.7 である。 $\text{Ag}/$ 誘電体層界面に励起される表面プラズモン共鳴エネルギーはそれぞれ 3.3eV および 3.0eV となり、誘電体の屈折率の大きいほど共鳴エネルギーは低エネルギー側にシフトした。さらに、 SiO_2 と同様のギャップ間隔

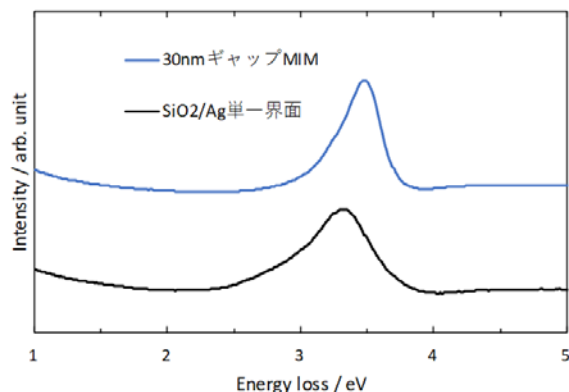


Fig.6 MIM 構造より得た EEL スペクトル

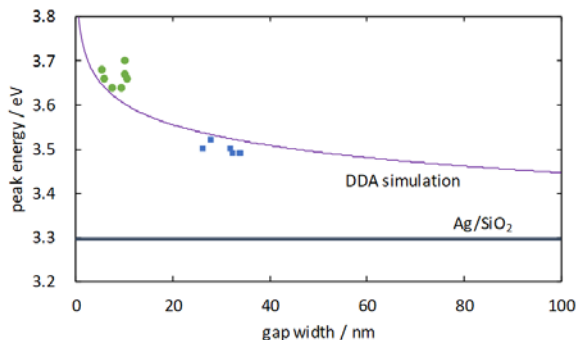


Fig.7 ギャップ間隔と共鳴エネルギーの関係

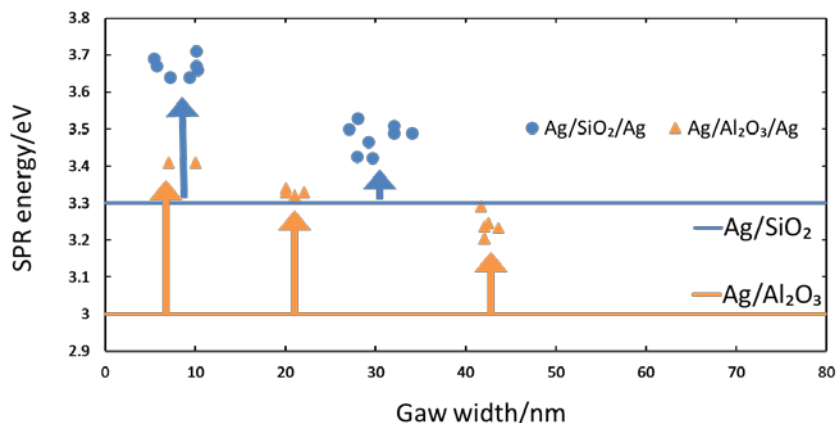


Fig.8 異なる誘電体層におけるギャップ間隔と共鳴エネルギーの関係

を変えた MIM 構造を複数作製し、EELS 測定で得られた表面プラズモン結合モードの共鳴エネルギーとギャップ間隔の関係をプロットしたものを Fig.8 に示す。ここで、Ag/SiO₂/Ag サンプルの結果もあわせて示した。先ほどの結果と同様に、ギャップ間隔が狭くなるほど表面プラズモン共鳴エネルギーは高エネルギー側にシフトした。また、同じギャップ間隔では SiO₂ よりも Al₂O₃ の方がシフト量は大きくなる傾向も示された。この結果は近距離 Casimir 力がギャップ空間の環境に影響を受けることを示唆している。

(3) MIIM 構造における表面プラズモン相互作用

先ほどまでの結果より、誘電体の種類によらずギャップ間隔が狭くなるほど表面プラズモン共鳴エネルギーが高エネルギー側にシフトことが明らかとなった。一方、共鳴エネルギーの絶対値は誘電体の屈折率が高いほど低エネルギー側にシフトすることも示された。そこで本研究では、誘電体層を二層挟んだ MIIM (Ag/SiO₂/Al₂O₃/Ag) 構造のサンプルを作製し、表面プラズモンの相互作用がどのように変化するかを調査した。この構造は、異種金属間の表面プラズモンの相互作用に相当すると考えられる。Fig.9 には MIIM 構造におけるギャップ間隔と共鳴エネルギーの関係を示した。MIIM 構造においてもギャップ間隔と共鳴エネルギーの間に相関がみられ、その共鳴エネルギーはそれぞれの MIM 構造における値のほぼ中間であった。この結果は、異種金属間においても表面プラズモン同士の相互作用が Casimir 効果に大きな影響を及ぼすことを示唆している。

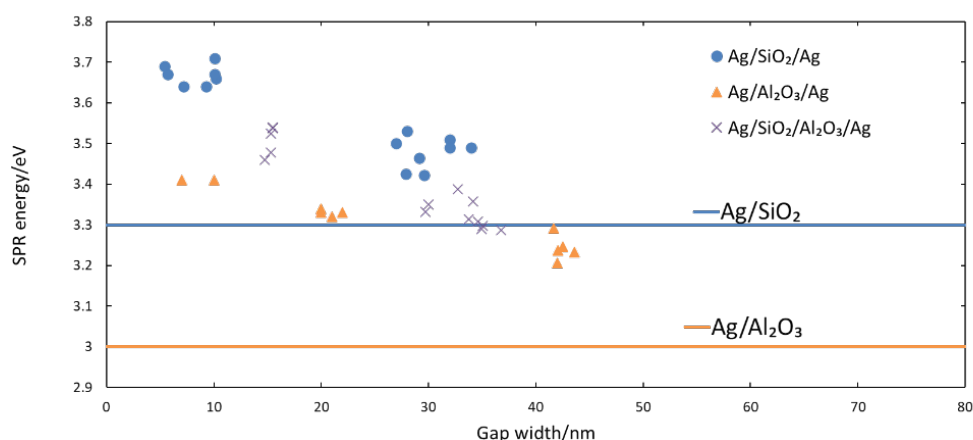


Fig.9 MIM, MIIM 構造におけるギャップ間隔と共鳴エネルギーの関係

(4) まとめ

本研究では近距離 Casimir 力の評価のために重要となる金属平板間の表面プラズモン相互作用を明らかにする目的で、誘電体を Ag で挟んだナノ MIM 構造を作製し STEM-EELS 測定により表面プラズモン同士の相互作用における結合の強さとギャップ間隔の関係について解析した。その結果、以下の結果を得た。

- Ag/真空界面における表面プラズモン共鳴エネルギー (3.7eV) に対し、Ag/誘電体層界面に励起される共鳴エネルギーはそれぞれ 3.3eV および 3.0eV となり、誘電体の屈折率が高いほど共鳴エネルギーは低エネルギー側にシフトすることが分かった。
- MIM 構造で測定した EEL スペクトルでは単一界面に比べ高い共鳴エネルギーを持つピークのみが見られ、EELS では反結合モードのみが励起されることが示された。また、ギャップ間隔が狭くなるほど表面プラズモン共鳴エネルギーは高エネルギー側にシフトした。
- MIIM 構造においてもギャップ間隔と共鳴エネルギーの間に相関がみられ、その共鳴エネルギーはそれぞれの MIM 構造のほぼ中間値を示した。

以上より、ギャップ間隔が 100nm 以下の平行金属板間においては表面プラズモン同士の相互作用が Casimir 効果に大きな影響を及ぼすことが実験的に示された。さらに、近距離 Casimir 力がギャップ空間の環境に大きな影響を受けること、異種金属間においても表面プラズモン同士の相互作用が Casimir 効果に大きな影響を及ぼす可能性があることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakaguchi Norihito, Matsumoto Shuji, Kunisada Yuji, Ueda Mikito	4. 巻 123
2. 論文標題 Interaction of Localized Surface Plasmons of a Silver Nanosphere Dimer Embedded in a Uniform Medium: Scanning Transmission Electron Microscopy Electron Energy-Loss Spectroscopy and Discrete Dipole Approximation Simulation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6735-6744
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b11434	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 板谷健太郎, 坂口紀史, 國貞雄治, 松尾保孝
2. 発表標題 MIM構造における伝搬型表面プラズモン結合モードのEELS測定
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第63回シンポジウム「顕微鏡オンラインフォーラム2020」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂口紀史, 板谷健太郎, 國貞雄治, 松尾保孝
2. 発表標題 誘電体/金属界面における表面プラズモンの解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂口 紀史, 松本 周士, 國貞 雄治
2. 発表標題 Agナノ粒子ダイマーにおける局在表面プラズモン共鳴のEELS解析
3. 学会等名 令和元年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂口紀史, 松本周士, 國貞雄治
2. 発表標題 ガラス中に埋め込まれたAg粒子対のSTEM-EELS解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第74回学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	國貞 雄治 (Kunisada Yuji) (00591075)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	
研究 分担者	松尾 保孝 (Matsuo Yasutaka) (90374652)	北海道大学・電子科学研究所・教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------