

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24681018

研究課題名(和文)キラルなナノ空間に閉じ込めた光とスピンの協同効果

研究課題名(英文)Cooperative effect of photon and spin in nanostructures

研究代表者

池田 勝佳 (IKEDA, Katsuyoshi)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50321899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、局在プラズモン共鳴と金属の様々な機能性を組み合わせ、ナノ空間における協同的機能の発現を目指した。両機能はそれぞれsp電子とd電子と密接に関与しており、その共存は一般に困難である。そこで、ナノ構造の設計により解決を試みた結果、sp金属とd金属の積層型ナノドット構造によって極めて強い光局在とd機能性の両立が可能であることが分かった。実際に磁性金属等と組み合わせるプラズモン共鳴の外場応答性を確認した。また、光によるプラズモン共鳴バンドの可逆制御も実現した。このようにナノ空間に局在化した光を外場で自在に制御する可能性を示したことで、ナノテクノロジーと融合した様々な応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, coexistence of plasmon resonances and d-functions was achieved by fabrication of layered nanodots consisting of sp-metals and d-metals. We demonstrated various functions with strong plasmon resonances in this structure; for example, UV-induced tuning of plasmon resonances in near infrared region and magnetization-induced tuning of plasmon resonances in visible wavelength region were experimentally demonstrated.

These results clearly show that the multi-functional plasmonic materials open up a novel technological aspect of nano-photonics and plasmonics.

研究分野：物理化学

キーワード：局在プラズモン 機能性 可逆変化

## 1. 研究開始当初の背景

複数の機能が共存する物質においては、単機能材料の混合物とは異なる、機能同士の協同的作用による新しい機能の発現が期待される。しかし、単一物質に複数の機能を導入することは困難な場合が多く、時に機能発現条件が相反することもある。例えば強磁性・強誘電体はその典型例として知られている(K. Ikeda et al., J. Appl. Phys, 2002, 93, 1371)。一方で、半導体超格子構造やフォトニック材料のように、適切なサイズの構造を導入することで機能性の発現や制御を期待できる例も知られている。このような系では、材料本来の機能性に加えて、構造由来の機能性を併用できるため、マルチファンクション設計の自由度が高まると期待される。

光・電気・磁気機能複合化について考えた場合、電気・磁気の両機能が結び付いたスピントロニクスという学問分野が既に大きな進展を見せている。これは、電子が電荷とスピンの両方を担っていることに関係している。これに対して、光とその他の機能との協同効果については、研究が遅れているという現状があった。これは、光機能を担うフォトンの空間的な広がりが電子系に比べて極めて大きく、電子系との相互作用が小さいという問題と関係している。したがって、光を極小空間に閉じ込めて電子系と同程度のサイズに局在化することが出来れば、これらの機能が結合した協同的な新規機能性の発現が期待される。

このような観点から、光の局在化技術であるプラズモニクスは、大きな可能性を秘めている。金属の表面プラズモンは、金属のナノ構造化によって励起可能になり、そのサイズや形状に依存した特定の波長の光によって共鳴誘起される。プラズモン共鳴に伴って、光エネルギーがナノ構造の周囲に局在化される。しかし、強いプラズモン共鳴を起こすには、非局在性の強い sp 電子の寄与が重要であり、金や銀などの貴金属を用いる必要があった。一方、金属材料の示す様々な機能性の多くは、金属の d 電子に由来しているが、このような誘電損失の大きな金属類では強いプラズモン共鳴の励起が困難であり、d 機能性を有する金属を使ったプラズモン研究はほとんど行われていなかった。その結果、光局在化技術の持つ大きな可能性にもかかわらず、機能複合化による新規機能性の開発を妨げる大きな要因となっていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、スピン・電荷・フォトンの結合場としてのナノ構造を構築し、磁気特性・電気特性・光学特性などの様々な機能性が協同的に作用することに伴う新規機能の発現可能性について実験的に検証を行うことを目的とした。特に、プラズモン共鳴を利用可能な金属ナノ構造に対して、従来のプラズ

モン研究では利用されていなかった遷移金属等の非プラズモニック金属を組み合わせる方法論を確立し、各種機能の共存するナノ構造体を構築し、そこに協同効果の発現する可能性について検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法

様々な機能の共存する結合場としてのナノ構造を構築し、協同効果の発現の可能性について検討するため、具体的には、以下の点について理論および実験的に検討を行った。

### (1) 非プラズモニック金属を用いたプラズモニック構造の設計とその光学特性に関する基礎的検討

強いプラズモン共鳴を担う金属と機能性発現を担う非プラズモニック金属を組み合わせた「金属ハイブリッド型のナノ構造」について、その構造最適化により、高い光局在度の達成と機能性を両立できるナノ構造の構築を検討する。

### (2) 機能複合化に関する検討

設計した金属ハイブリッド型のナノ構造を用い、実際にいくつかの機能性について機能複合化を試みる。

### (3) 外場による局在光の制御

従来にない機能発現の可能性のひとつとして、プラズモン共鳴特性の外場制御の可能性に取り組み、プラズモニック材料を受動デバイスだけでなく能動的なデバイス開発に繋げるための基礎的知見を得る。

## 4. 研究成果

### (1) 非プラズモニック金属を用いたプラズモニック構造の設計とその光学特性に関する基礎的検討

金属ナノ構造の示すプラズモン共鳴特性は、金属の種類によって大きく変化する。例えば図1は、同じ大きさの Au および Pt のナノ構造を仮定して FDTD 法によって計算したプラズモン共鳴特性である。Au と Pt 共に、アスペクト比が大きくなると共鳴ピークが長波長シフトする点は一致している。しかし、sp 自由電子の寄与が大きい Au に比べて、局在 d 電子の影響が大きい Pt では共鳴ピークが非常にブロード且つ小さくなるのが分かる。その他の白金族、あるいは磁性を持つ Fe、Co、Ni 等についても同様の計算を試みたが、全て同様の結果であり、ナノ構造の形状を変えてもその傾向はあまり変わらない。実際、図2に強い光局在を得るためによく用いられるダイマー構造を Pd で作成した場合のプラズモン共鳴スペクトルを示す。ブロードなスペクトル形状は改善されず、ダイマー由来の異方性もあまり大きくない。したがって、プラズモン共鳴の大きな金属とのハイブリッド化は必須であることが分かる。

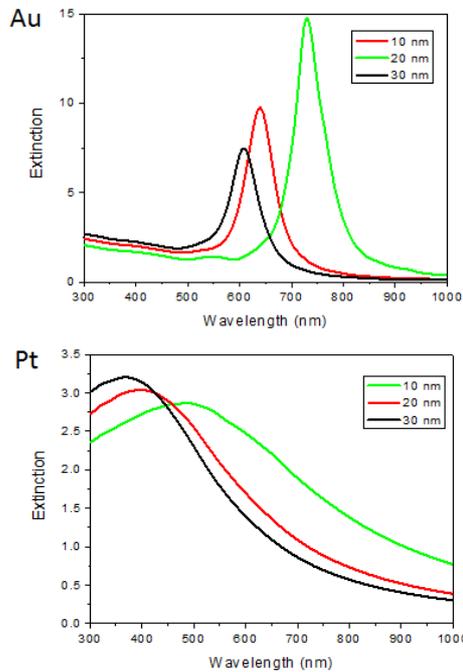


図 1. 三角柱ナノ構造体のプラズモン共鳴特性における金属依存性

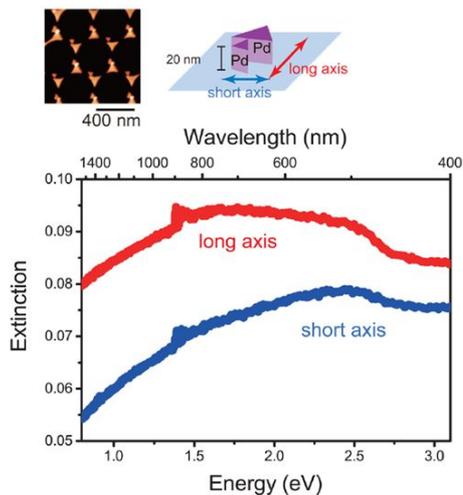


図 2. Pd ナノダイマーのプラズモン共鳴スペクトルにおける異方性

2 種類の金属のハイブリッド構造自体は既に検討例があり、例えば Ag と Pd のダイマーを考える場合、近接した Ag ナノドットと Pd ナノドットから成る Ag-Pd ヘテロダイマー構造が良く用いられている。しかし、この構造のプラズモン共鳴特性は Ag ナノドットに近くなるため、Ag-Ag ホモダイマーのギャップへの光局在化に比べてその効果が低くなる。また、Pd の機能がプラズモン共鳴に与える協同効果も小さくなると予想される。この問題を解決する新たな構造として、積層型のハイブリッド構造について検討を行った。図 3 は Ag と Pd の積層ナノドット構造について、そのプラズモン共鳴を計算と実測で比較した結果である。計算では、積層構造に加えて、2 種金属の混合状態についても検

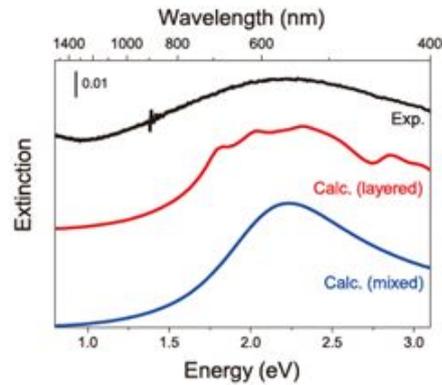


図 3. Pd/Ag 積層ナノドットおよび混合ナノドットに関するプラズモン共鳴特性の実測および計算結果。

討した。3 種類ともよく似た結果を示していることから、計算結果の妥当性が期待されるが、この結果は、光学遅延効果が無視できない系でも積層と混合の光学応答の類似性が期待できることを意味している。このことは、ハイブリッド構造を利用した機能複合化において重要な意味を持っている。つまり、単純に混合・合金化すると機能性金属の機能が損なわれてしまうが、積層構造で機能を維持しつつ、プラズモン共鳴の強化も有効媒質近似に基づいて予想・設計できるということである。また、この結果は金属の種類によらず成立することから、様々な機能性金属との複合化において有力な設計指針となる。

上記の積層ナノドットの光学的性質から、これをダイマー化して、光局在度を向上させることも可能になる。図 4 に、Ag-Ag ホモダイマー、Pd-Pd ホモダイマー、Ag-Pd ヘテロ

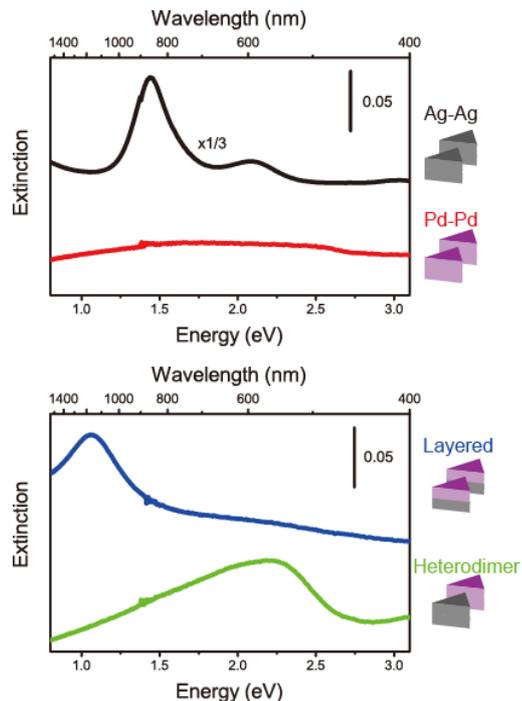


図 4. Ag-Ag ホモダイマー、Pd-Pd ホモダイマー、Ag/Pd 積層型ホモダイマー、Ag-Pd ヘテロダイマーにおけるプラズモン共鳴の違い

ダイマー、Ag/Pd 積層のホモダイマーのプラズモン共鳴スペクトルの実測結果を示す。Ag-Ag ホモダイマーでは、良く知られているように、強いプラズモンカップリングに起因して共鳴位置が長波長側にシフトしている。同様の振る舞いが Ag/Pd 積層のホモダイマーにも認められ、Ag-Pd ヘテロダイマーとは全く異なる強い光局在を示すハイブリッドナノダイマーであることが明確に示された。また、共鳴ピーク幅も Pd-Pd ホモダイマーはもちろんのこと、Ag-Pd ヘテロダイマーよりもはるかに急峻であり、非常に特性が良いことが分かる。このように、積層型ナノドットをダイマー化する方法論では、様々な金属に対して有効媒質近似による簡単な光学特性の予想が可能であり、そのナノドット同士が比較的強く相互作用できるために、ギャップへの強い光局在を起こすことが可能である。

## (2) 機能複合化に関する検討

非プラズモン金属は、sp 金属には見られない様々な機能を持っている。例えば Pd は高い水素吸蔵能を持っていることが知られているが、水素吸蔵に伴いその電子状態も変化するため、Pd ナノ構造のプラズモン共鳴は極めて弱い一方で、図 5 に示すように水素応答性を示す。温度や水素濃度に対する依存性から、水素化物形成に伴う電子状態変化が

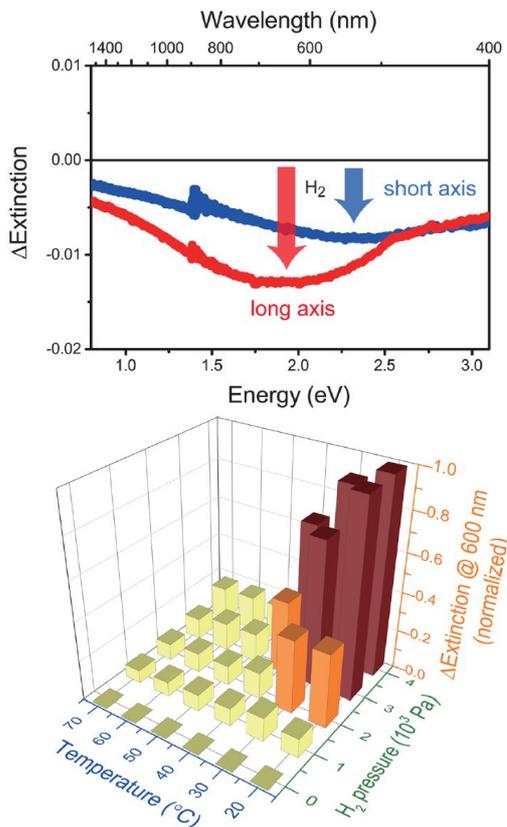


図 5. 図 2 に示した Pd ナノダイマーのプラズモン共鳴スペクトルにおける水素応答性(上: 水素濃度 3% 下でのスペクトル変化、下: 600 nm における変化量の温度と水素濃度依存性)

光学応答の変化の原因であることが分かる。そこで、本研究で見出した積層型構造において光学応答の動的変化を試みた。図 6 の差分スペクトルは、図 4 で示した 4 種類のダイマー構造のスペクトルが水素に反応する様子を示している。Ag-Ag ホモダイマーは当然水素応答性を示さず、Pd-Pd ダイマーは大きな変化をする一方で、元々のピークが非常にブロード且つ弱いため、光学機能性としては使いづらい。Pd-Ag ヘテロダイマーについてもピークがブロードであることは同様である。これに対して、Ag/Pd 積層型のホモダイマーでは元々のピークが大きくシャープでありながら、水素応答性も大きく、水素導入によってピークが長波長シフトする様子が良く示されている。このようにプラズモン共鳴材料としての機能を保ちながら新しい機能を複合化するために、積層構造は非常に優れて

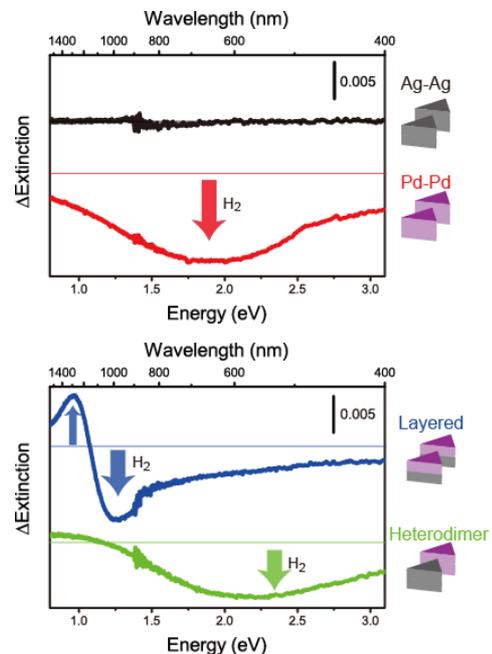


図 6. 4 種類のナノダイマー構造におけるプラズモン共鳴の水素応答性

いることが確認された。

本手法が様々な金属の各種機能性に対しても有効であることを示すため、磁性金属との複合化を試みた。図 7 は、強磁性体の Ni

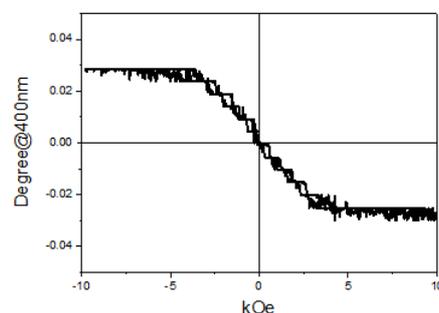


図 7. Ni/Ag 積層型ナノドットにおけるプラズモン共鳴の磁気応答性(波長 400nm における MCD 測定)

と非磁性の Ag を積層化したナノドット構造における磁気円二色性 (MCD) を測定した結果である。外部磁場の印加方向に応じて MCD 信号の符号が変化しており、磁気応答を示していることが分かる。Ni の蒸着条件が最適化されておらず、得られた磁性があまり強くなかったため、ヒステリシスがほとんど見えていないが、スピンと光局在の共存化には成功したと言える。使用した MCD 測定装置が可視光領域しか測定できなかったため、ダイマー構造は採用しなかったが、ダイマー化によって光局在度を上げれば、さらに大きな効果が出るのが十分に期待される。

また、キラリティとの複合機能化については、キラリな分子で金属表面を修飾し、円二色性 (CD) 測定によりその効果を検証した。Pd や Pt の表面に分子を固定するためのアンカーとしてイソシアノ基を持つ分子について検討したが、可視域に吸収を持つ分子を利用できなかったため十分な効果の発現は確認できなかった。

### (3) 外場による局在光の制御

本研究で実現したプラズモン共鳴の MCD 応答や水素雰囲気応答は、外場による局在光制御の一種である。更なる新機能創発のモデルとして、光照射によるプラズモン共鳴の制御という、これまでに前例のない機能性にも本研究で取り組んだ。実験では Au-Pd の積層ナノドットを酸化チタン単結晶表面に構築した。酸化チタンを紫外光照射すると、バンドギャップ遷移により生成した正孔 - 電子対がそれぞれ酸化反応と還元反応を駆動する光触媒反応を起こすことが知られている。この反応を利用して Pd への水素吸蔵反応が進行するように系を工夫した。その結果、図 8 の差分スペクトルに示すように、波長 375 nm の紫外光照射によって波長 1000 nm (1.25 eV) 付近にプラズモン共鳴のピークシフトを意味する変化が明瞭に観察された。紫外光照射を止めるとスペクトルは元の状

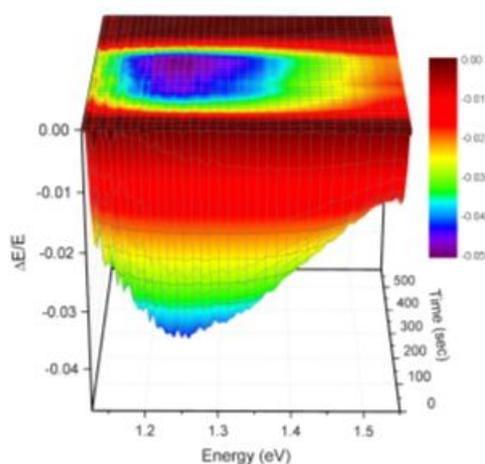


図 8. Au-Pd ナノドット/TiO<sub>2</sub> 構造を利用した紫外光印加によるプラズモン共鳴変化

態に戻った。このような光による可逆なプラズモン共鳴の制御は、いわばフォトクロミズムをプラズモニック材料で実現したと言える。従来のプラズモニック材料では変化を起こす色 (吸収ピーク位置) を自在に制御することは困難で、特に有機材料で近赤外領域においてフォトクロミズムを実現することは極めて難しい。プラズモン共鳴のピーク位置は金属ナノ構造の制御で自由に設計でき、特に近赤外領域では自在に設計可能である。したがって、近赤外域で吸光度の光制御を実現したという意味合いでも重要であり、かつ光局在化という機能も持っていることでは全くの新しい可能性も期待される成果である。例えばプラズモニクスをベースとした全光駆動デバイスの開発に繋がると期待される。

以上、ナノ空間に局在化した光を外場で自在に制御する可能性を示したことで、ナノテクノロジーと融合した様々な応用展開が期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

Katsuyoshi Ikeda, Sari Uchiyama, Mai Takase, Kei Murakoshi, Hydrogen-induced tuning of plasmon resonances in palladium-silver layered nanodimer arrays, ACS photonics, 査読有, 2, 66-72 (2015).

DOI: 10.1021/ph500242c

Katsuyoshi Ikeda, Norihiro Fujimoto, Kohei Uosaki, Nanoscale Optical and Mechanical Manipulation of Molecular Alignment in Metal-Molecule-Metal Structures, J. Phys. Chem. C, 査読有, 118, 21550-21557 (2014).

DOI: 10.1021/jp5036426

Jian Hu, Masahiro Tanabe, Jun Sato, Kohei Uosaki, Katsuyoshi Ikeda, Effects of atomic geometry and electronic structure of platinum surfaces on molecular adsorbates studied by Gap-mode SERS, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 136, 10299-10307 (2014).

DOI: 10.1021/ja502008t

Katsuyoshi Ikeda, Mai Takase, Norihiro Hayazawa, Satoshi Kawata, Kei Murakoshi, Kohei Uosaki, Plasmonically nano-confined light probing invisible phonon modes in defect-free graphene, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 135, 11489-11492 (2013).

DOI: 10.1021/ja4056596

Katsuyoshi Ikeda, Shuto Suzuki, Kohei Uosaki, Enhancement of SERS background through charge transfer resonances on single crystal gold surfaces of

various orientations, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 135, 17387-17392 (2013). DOI: 10.1021/ja407459t

Katsuyoshi Ikeda, Shino Sato, Kenji Takahashi, Takuya Masuda, Kei Murakoshi, Kohei Uosaki, Surface optimization of optical antennas for plasmonic enhancement of photoelectrochemical reactions, Electrochim. Acta, 査読有, 112, 864-868 (2013).

DOI:10.1016/j.electacta.2013.02.007

Katsuyoshi Ikeda, Kenji Takahashi, Takuya Masuda, Hiromu Kobori, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, Kohei Uosaki, Structural tuning of optical antenna properties for plasmonic enhancement of photocurrent generation on a molecular monolayer system, J. Phys. Chem. C, 査読有, 116, 20806-20811 (2012)

DOI:10.1021/jp308290v

〔学会発表〕(計 32 件)

Katsuyoshi Ikeda, Plasmonic spectroscopy and photochemistry on highly damping platinum group metals, 249th ACS National Meeting(招待講演), 2015/3/23 デンバー (アメリカ)

池田 勝佳, 金属 - 分子界面の構造規制と表面増強ラマン分光法, 電気化学会第 8 2 回大会 (招待講演), 2015/3/15, 横浜国立大学 (横浜市)

Katsuyoshi Ikeda, Plasmonic applications of lossy transition metals, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 JSAP-OSA joint symposia 2014 (招待講演), 2014/9/20, 北海道大学 (札幌市)

Katsuyoshi Ikeda, Sari Uchiyama, Kei Murakoshi, Tunable Optical Antenna Effect of Palladium-Based Dimeric Nanostructures, 225th ECS Meeting (招待講演), 2014/5/13 オーランド(アメリカ)

Katsuyoshi Ikeda, Surface enhanced Raman spectroscopy on atomically defined model surfaces, 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS7) (特別講演), 2013/8/29, 神戸コンベンションセンター(神戸市)

Katsuyoshi Ikeda, Field localization dependence of SERS from defect-free graphenes, 223th Electrochemical Society (ECS) meeting (招待講演), 2013/5/15, トロント(カナダ)

Katsuyoshi Ikeda, Plasmonic spectroscopy and photochemistry at atomically defined metal surfaces, 7th

Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012)(受賞講演)2012/11/13 大阪大学(吹田市)

〔図書〕(計 1 件)

池田勝佳, 魚崎浩平, “単分子膜系光電変換” in 山田淳監修 “プラズモンナノ材料開発の最前線と応用”(Frontiers in Applications of Plasmonic Nanomaterials), CMC 出版, Chap. 13, p216-223 (2013).

ISBN: 978-4-7813-0693-3

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 光制御素子

発明者: 池田勝佳

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2014-097715

出願年月日: 2014 年 5 月 9 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 勝佳 (IKEDA, Katsuyoshi)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号: 5 0 3 2 1 8 9 9