

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410003

研究課題名(和文) プラズモン光電場の極限空間操作によるナノケミストリー

研究課題名(英文) Nanochemistry under the ultimate spatial control of the plasmonic electric field

研究代表者

片野 諭 (Katano, Satoshi)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号：00373291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：原子空間分解能とマニピュレーション能力の両者をあわせ持つ走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、粒径数 nmの銀ナノ微粒子近傍に発生するプラズモン光電場をナノスケールで明らかにする研究を行った。電界蒸発により、Si(111)基板上的の任意の位置に個々の銀ナノ微粒子を高い位置精度で配置することに成功した。単一の銀ナノ微粒子の光物性をSTM発光分光により明らかにする研究を行い、微粒子サイズおよび形状に依存した銀ナノ微粒子の光物性を明らかにすることができた。さらに、STMナノギャップにおけるナノマテリアルの発光計測をおこない、基板の微細構造に起因した発光物性を高い空間分解能で明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：The strong enhancement of the electric field associated with local surface plasmon (LSP) excited on noble metal nanoparticles (NPs) plays a key role in various applications. The enhancement of the electric field is sensitive to the size and separation distance of NPs. Thus, these geometric parameters should be controlled precisely in order to utilize NPs as nano-scale optical devices. In this work, optical properties of single and assembled structures of AgNPs on Si(111) are studied using STM-LE spectroscopy. We found that the AgNP was created beneath the Ag tip by applying the negative voltage. The STM-LE spectrum of AgNP exhibits a broad peak in the visible light range. Size dependent study indicated that the peak intensity is increased with increasing the AgNP size, accompanying the shift of the peak position. Furthermore, the shape-dependent optical behavior of a single AgNP has been clarified using STM-LE, which is well reproduced by the theoretical calculation.

研究分野：表面物理化学

キーワード：走査トンネル顕微鏡 金属ナノ微粒子 走査トンネル顕微鏡発光 局在表面プラズモン

1. 研究開始当初の背景

数~数十 nm 程度の粒径を有する金属ナノ微粒子は、バルク材料にはみられない多様な物性を有し、特異な化学反応、光学応答を示す。とりわけ金・銀などの貴金属で構成される金属ナノ微粒子は、可視光領域で光と直接相互作用することができ、局在表面プラズモンが誘起される。その際、金属ナノ微粒子近傍において著しく増強されたプラズモン光電場が発生するため、強光電場におかれた分子は容易に高励起状態を取ることが出来る。

このような金属ナノ微粒子近傍に発生するプラズモン光電場は、数 nm の広がりをもって微粒子界面から浸み出していることが知られている。走査トンネル顕微鏡 (STM) をベースとした STM 発光計測は、このように非常に限られた空間に発生するプラズモン光電場と分子系の相互作用の本質を理解するにあたって有力な実験法の一つである。レーザーアブレーション法によりグラファイト基板上に固定化した銀ナノ微粒子に STM 探針からトンネル電子を注入すると、グラファイト基板の格子振動に起因される微細構造が発光スペクトルに重畳されることを以前に見出した[論文準備中]。また、2次元結晶構造の銀ナノ微粒子の STM 発光計測を行ったところ、微粒子間のギャップにおいて特定の分子振動モードが効率よく励起されることを見出した (Katano 他, Phys. Chem. Chem. Phys., **12** (2010) 14749)。このようなプラズモン光電場における励起現象は、微粒子間距離および微粒子-基板間距離に敏感であり、プラズモン光増強場を直接操作することで従来とは異なる光学励起過程を選択的に誘起することができると期待される。原子空間分解能とマニピュレーション能力の両者をあわせ持つ STM を用いた発光計測が金属ナノ微粒子のナノスケール物性解明の鍵を握っている。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、STM を用いて、粒径数 nm の銀ナノ微粒子近傍に発生するプラズモン光電場を高い空間分解能で明らかにし、これまでにない光化学反応を強光電場に閉じこめられた単一吸着系で実現することである。ひとつひとつの銀ナノ微粒子を任意の場所に形成させて精密に配置する方法を開発し、従来にはないテーラーメイドによるプラズモン共鳴構造の作製を試みる。銀ナノ微粒子間に発生するプラズモン光電場は、ギャップに閉じ込められた一種のコヒーレントな光源として機能することが期待される。このような、ナノギャップに閉じこめられた分子の高励起状態のダイナミクスを明らかにし、制御することを目標として研究を行った。具体的には、Si(111)基板上における銀探針を用いた単一ナノ微粒子の作製、個々の銀ナノ微粒子の STM 発光分光計測、単一銀

ナノ微粒子の形状変化と光物性制御、プラズモンナノギャップにおけるナノマテリアルの STM 発光計測の課題に取り組んだ。以下、その研究方法、および研究成果の詳細について述べる。

3. 研究の方法

(1) 銀探針の作製と評価

STM 探針は電解研磨法により作製した。直流電源を使用して電界研磨を行った。陽極として太さ 0.3 mm の銀線を、陰極として太さ 0.3 mm の金線をコイル状に束ねたリング電極 (リング径 2 cm) を用いた。電解液にはメタノールと過塩素酸を 4 対 1 の割合で混合したものを使用した。銀線-金リング間に直流電圧を印加すると銀線がエッチングされ、ワイヤー先端が先鋭化した。作製した銀探針の先端形状、曲率半径、および清浄度を走査電子顕微鏡 (SEM) により確認した。探針先端に不純物はほとんど確認されず、曲率半径 50-100nm 程度の鋭い銀探針が得られた。曲率半径の小さい探針を使用することで高い分解能で STM 測定が可能であることがわかった。また、先端が清浄な探針は STM 走査中や電圧印加時に探針から基板表面に不純物を落とす確率が極めて低いことが明らかとなった。

(2) Si(111)基板の清浄化

本研究で用いた基板は n 型 Si(111)ウエハである。切り出した Si ウエハの脱脂処理と加熱処理を行うことで清浄な Si(111)表面が得られた。その際、Si 基板を超高真空下で 1200 °C まで加熱して表面の酸化膜を除去した。クリーニング後の Si(111)基板の STM 観察を行ったところ、Si(111)基板の原子平坦なテラスおよびステップ構造が観察された。さらに表面を拡大して STM 計測を行ったところ、表面再構成した 7×7 構造を確認することができた。

(3) STM 発光分光システム

STM 探針-基板間から放射された発光を集光レンズとミラーを用いて光検出器まで導き STM 発光スペクトルを得た。分光器には Jobin-Yvon 社製 CP200、光検出器には浜松ホトニクス社製光マルチチャンネル検出器を使用した。Au 基板は可視光から近赤外光のエネルギー領域で表面プラズモン共鳴エネルギーを有する。そのため、この系で発光計測を行うと発光強度の大きい STM 発光スペクトルが得られる。このように強い STM 発光が期待される系を利用して、発光計測システムの光軸が適切にアライメントされているか確認した。

4. 研究成果

(1) 銀探針を用いた単一ナノ微粒子の作製

Si(111)表面に -6.0 V の電圧パルスを印加すると探針直下に直径 5 nm 程度のナノ微粒子が再現性よく形成された(図 1)。走査トン

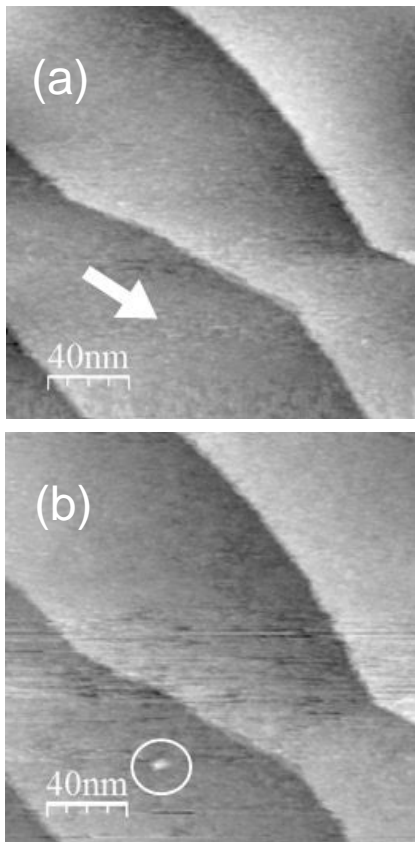


図 1 : Si(111)基板表面の STM 像。(a) 矢印の位置に-6 V の電圧パルスを印加 (b) 電圧パルス印加後の STM 像。

ネル分光においてこれらのナノ微粒子は金属的な振る舞いを示すことから、ここで観測されたナノ微粒子は銀探針から形成されたと考えられる。銀ナノ粒子形成の電圧依存性を測定したところ、-6 V から-10 V の負電圧領域で銀ナノ微粒子が形成される確率が高いことがわかった。一方、-3 V から-5 V の負電圧領域および正電圧領域において、Si 原子の引き抜きによる穴形成が観測された。電流依存性の計測により、これらのナノ構造は電界蒸発により形成されることが明らかとなった。

(2) 銀ナノ微粒子の STM 発光分光

単一の銀ナノ微粒子の光物性を STM 発光分光により明らかにする研究を行った。電界蒸発により作製された銀ナノ微粒子の STM 発光計測を行ったところ、可視光領域にブロードなピークを有する発光スペクトルが得られた。銀ナノ微粒子の発光スペクトルの強度は、Si 基板から得られた発光スペクトルと比較して 1.5 倍程度であった。このような発光増強は銀微粒子の局在表面プラズモン励起に起因すると考えられる。ここで得られた強度比は、有限差分時間領域(FDTD)法による理論計算から見積もられる発光の強度比と良い一致を示した。

また、電界蒸発で銀ナノ微粒子を作製する際、銀ナノ微粒子の大きさが印加電圧に強く

依存することを見出した。そこで、様々な大きさの銀ナノ微粒子を作製し、微粒子の粒径に依存した光物性を STM 発光計測により明らかにする研究を行った。単一銀ナノ微粒子の直上に STM 探針を固定して 2.5 から 3 V の電圧を探針 - 基板間に印加すると可視光領域にブロードなピーク構造を有する STM 発光スペクトルが得られた。銀ナノ微粒子のサイズが大きくなると、発光強度が大きくなり、また発光ピークのエネルギー位置がシフトすることが分かった。

(3) 単一銀ナノ微粒子の形状変化と光物性制御

微粒子作製とは極性を反転させた電圧のパルスを銀ナノ微粒子に印加すると、探針直下の銀ナノ微粒子の形状が変化することがわかった。高さ 0.9 nm と幅 7.0 nm を有する銀ナノ微粒子上に銀探針を固定し、5.0 V の電圧を印加した。その結果、銀ナノ微粒子の高さが約 1 nm 高くなり、幅が 1 nm 短くなった。このように先鋭化した構造の銀ナノ微粒子に対して STM 発光分光を行った。その結果、銀ナノ微粒子が真空側に引きのばされると、高エネルギー側の発光強度が減少することがわかった。このような STM 発光のスペクトル形状変化は銀ナノ微粒子の局在表面プラズモン共鳴現象で説明され、FDTD 法を用いた理論解析においても、適切な銀探針構造を指定することにより銀ナノ微粒子の形状に依存した発光スペクトルを再現できることがわかった。Jensen らは銀ナノ微粒子の高さが 1 nm 変化すると局在表面プラズモンの共鳴波長のピークが 2 ~ 6 nm シフトすることを明らかにした[Jansen 他, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10549]。彼らが測定した銀ナノ微粒子の高さが約 20 ~ 60 nm、幅が約 100 ~ 900 nm であり、これはリソグラフィにより作製された比較的大きいサイズの銀ナノ微粒子である。ここで、本研究で作製した銀ナノ微粒子のサイズは数 nm 程度であった。つまり、1 nm の高さの変化は、発光スペクトルに大きな変化をもたらすと考えられる。

(4) プラズモンナノギャップにおけるナノ材料の発光計測

プラズモン光電場を用いて単一吸着系の高励起状態を局所的に制御する研究を行った。まず始めに、STM 探針と金属基板間で発生するプラズモン光電場下における単層カーボンナノチューブ(SWCNT)のナノスケール光物性を STM 発光分光により検証した。Au 基板のテラス領域に吸着した CNT の直上で探針を固定し STM 発光計測 (2.3 V, 2 nA) を行ったところ、CNT に由来する STM 発光が観測されなかった。一方、上記測定点から 20 nm 程度離れた単原子ステップ近傍で STM 発光計測を行ったところ、van Hove 特異点間の電子遷移に起因する STM 発光ピークが可視光領域で観察された。CNT は、ステップ近傍におい

てアッパーテラスとロウアーテラス間を橋かけた吸着構造をとる。この領域では、CNTとAu基板との電子的相互作用が抑制されるために、トンネル電子注入で形成された励起子がAu基板へ失活せずに発光に至ると考えられる。今後、STMを用いた金属ナノ微粒子のマニピュレーションによりCNTの光物性や光反応を局所的に制御できないか検証する予定である。

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6件)

S. Katano, H. Fujita, T. Wei, and Y. Uehara, "Nanoscale Light Emission Spectroscopy of a Single Carbon Nanotube Adsorbed on Au(111)", J. Vac. Soc. Jpn., **59**, 92-95 (2016). 査読有

Y. Uehara, S. Katano, M. Kuwahara, and T. Suzuki, "Electromagnetic Properties of Scanning Tunneling Microscope Tip-sample Gap in the Terahertz Frequency Range", Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 08LB06 (2015). 査読有

J. U. Ahamed, S. Katano, and Y. Uehara, "STM-Induced Light Emission from Vacuum-Evaporated Gold Film", Bull. Mater. Sci., **38**, 1271-1276 (2015). 査読有

S. Katano, Y. Kim, T. Kitagawa, and M. Kawai, "Single Molecule Study of the Electronic Structures of Molecular Tripods with Functional Units", J. Vac. Soc. Jpn., **57**, 159-162 (2014). 査読有

S. Katano, M. Hori, Y. Kim, and M. Kawai, "Site-dependent Electronic Structures of a Single Molecule on a Metal Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy", Chem. Phys. Lett., **614**, 117-122 (2014). 査読有

S. Katano, Y. Kim, M. Kawai, and M. Trenary, "Surface Hydrogenation Reactions at the Single-Molecule Level", Chem. Rec., **14**, 819-826 (2014). 査読有

[学会発表](計19件)

寶槻雅樹, 片野諭, 上原洋一, "単一銀ナノ粒子の形状変化と走査トンネル顕微鏡発光分光", 第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 3月21日 (2016).

M. Hotsuki, S. Katano, Y. Uehara, "STM Tip-induced Deformation of a Single Ag Nanoparticle Investigated by STM Light

Emission Spectroscopy", Joint Symposium of 10th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics, and 7th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics, RIEC, Tohoku University, Sendai, Japan, March 2-4 (2016).

片野諭, 藤田寛人, 魏濤, 上原洋一, "カーボンナノチューブのナノスケール発光計測", 第56回真空に関する連合講演会, つくば国際会議場, つくば市, 12月2日 (2015).

片野諭, 上原洋一, "カーボンナノマテリアルの局所光電子物性", 未来のコヒーレント波科学技術基盤構築プロジェクト-組織連携型共同プロジェクト研究会, 東北大学電気通信研究所, 仙台市, 12月22日 (2015).

S. Katano, M. Hotsuki, Y. Uehara, "Size-controlled Deposition a Single Silver Nanoparticle on Semiconductor Surface Using Scanning Tunneling Microscope", 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), Hilton Niseko Village, Niseko, Japan, December 10-12 (2015).

S. Katano, M. Hotsuki, Y. Uehara, "Fabrication and Shape Control of a Single Ag Nanoparticle Using Scanning Tunneling Microscopy", 31st European Conference on Surface Science (ECOSS31), International Convention Center of Barcelona, Barcelona, Spain, August 31-September 4 (2015).

S. Katano, "Nano-scale control of a single molecule and carbon nanomaterial using scanning tunneling microscopy", 5th RLE -RIEC Meeting on Research Collaboration in Photonics, Research Laboratory of Electronics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, July 1-2 (2015).

M. Hotsuki, S. Katano, Y. Uehara, "Shape Control of a Single Ag Nanoparticle Formed by Scanning Tunneling Microscope Tip", Joint Symposium of 9th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics, and 6th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics, RIEC, Tohoku University, Sendai, Japan, March 2-4 (2015).

寶槻雅樹, 片野諭, 上原洋一, "走査トンネル顕微鏡を用いて作製された単一銀ナノ粒子の形状制御", 第62回応用物理学会春

季学術講演会，東海大学，平塚市，3月12日 (2015).

S. Katano, H. M., Y. Uehara, "STM tip-Induced Selective Formation of Nano Structures on Si(111) Surface", 13th European Vacuum Conference, University of Aveiro, Aveiro, Portugal, 8-12 September (2014).

S. Katano, M. Hotsuki, Y. Uehara, "Fabrication of a Single Silver Nanoparticle on Si(111) Using Scanning Tunneling Microscope Tip", 22nd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM22), Atagawa Heights, Shizuoka, Japan., 11-13 December (2014).

M. Hotsuki, S. Katano, Y. Uehara, "Creation and Shape Control of an Individual Ag Nanoparticle on Si(111) by Scanning Tunneling Microscope Tip", 11th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP11), Tohoku University, Sendai, Japan, 6-10 October (2014).

片野諭, "ナノ空間における単一分子の光電子物性", 平成26年度化学系学協会東北大会・物理化学コロキウム, 山形大学工学部, 米沢市, 9月20日 (2014).

寶槻雅樹, 片野諭, 上原洋一, "走査トンネル顕微鏡を用いた Si 基板上への銀ナノ粒子作製と形状制御", 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 札幌市, 9月17日 (2014).

寶槻雅樹, 片野諭, 上原洋一, "走査トンネル顕微鏡を用いた Si(111)基板上への孤立銀ナノ粒子形成とその形状制御", 第69回応用物理学会東北支部学術講演会, 東北大学工学部青葉記念会館, 仙台市, 12月4日 (2014).

片野諭, "走査トンネル顕微鏡で探る単一分子のナノスケール光電子物性", 2013年度東北大学電気通信研究所 - 早稲田大学ナノ理工学研究機構 共同プロジェクトS研究会, 東北大学, 仙台市, 2月26日 (2014).

寶槻雅樹, 片野諭, 上原洋一, "走査トンネル顕微鏡を用いた Si 基板上への選択的ナノ構造形成", 2013年度東北大学電気通信研究所 - 早稲田大学ナノ理工学研究機構 共同プロジェクトS研究会, 東北大学, 仙台市, 2月26日 (2014).

片野諭, 金有洙, 北川敏一, 川合眞紀,

"剛直分子を用いた官能基ユニット連結による単一分子の電子状態制御", 第54回真空に関する連合講演会, つくば国際会議場, つくば市, 11月26日 (2013).

寶槻雅樹, 山賀達也, 片野諭, 上原洋一, "走査トンネル顕微鏡を用いた表面ナノ構造の形成と局所発光分光", 第33回表面科学学術講演会, つくば国際会議場, つくば市, 11月27日 (2013).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片野諭 (KATANO SATOSHI)
東北大学・電気通信研究所・准教授
研究者番号: 00373291

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

なし ()