

令和 2 年 6 月 21 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H06226

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Creation of Composite Thin Film Composed of Caged Nanocluster and Elucidation of its Thermoelectric Properties

研究代表者

中嶋 敦 (Nakajima, Atsushi)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：30217715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属内包シリコン16原子のケージ状ナノクラスターM@Si16をマグネトロンスパッタリング法によって気相合成し、その蒸着によってナノクラスター薄膜を創製し、2光子光電子分光と顕微光電子分光とを組み合わせてその電子の振る舞いを観測した。主な成果として(1)有機表面上における3-5族金属原子内包M@Si16超原子の化学特性、(2)Lu@Si16とTa@Si16のヘテロ積層膜の作製と界面相互作用の解明、(3)2P-PEEMによる有機分子膜界面の電子ダイナミクスのイメージング、の成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果はM@Si16ナノクラスター超原子を機能物質の構成要素として利用、制御する上で、基板との電荷の授受の観点を踏まえて有機基板を最適化することの重要性を示すものであり、M@Si16超原子を用いた新たな表面修飾ならびにナノ物質科学への道筋を拓くものである。また、異なる中心金属原子のナノクラスター超原子を組み合わせた光電変換機能の設計に関する基礎的理解を与えるとともに、p-n接合を利用した太陽電池や熱電変換素子への展開の有効性を示唆している。

研究成果の概要(英文)：Metal atom encapsulating silicon caged nanoclusters, M@Si16, were synthesized in a gas phase by magnetron sputtering, and M@Si16 thin films were produced by size-selective deposition. The electronic properties were observed by combining two-photon photoemission spectroscopy and photoemission electron microscopy. Major scientific achievements are (1) Chemical properties of 3-5 group metal atom-encapsulating M@Si16 superatoms on the organic surface, (2) Fabrication of hetero-layered films consisting of Lu@Si16 and Ta@Si16 and elucidation of interfacial interactions, and (3) Imaging the electron dynamics at the organic molecular film interface.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノクラスター 超原子 薄膜 マグネトロンスパッタリング 表面光電子分光 顕微光電子分光 金属内包シリコン 熱電変換特性

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。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノクラスターを精密合成して表面科学と連携させる研究は、2000 年前後から国内外で手がけられてきた。しかし、現在まで微量のナノクラスターを蒸着した研究はいくつかあるものの、気相ナノクラスターを大量に精密合成することが難しかったために、薄膜の形成にまで至った研究例は、研究代表者以外にはほとんど例がなかった。また、プローブ顕微鏡や超高速レーザー分光による顕微観測や電子物性測定は、実験精度の高さを含めて本グループメンバーが世界を牽引していた。本研究では、パルスマグネトロンスパッタリング (MSP) 法による世界最高性能のナノクラスターイオン源を用いて、金属原子を 1 個内包したシリコン 16 原子のケージナノクラスター ($M@Si_{16}$) を対象に、非破壊選択的な超原子の基板蒸着によってケージ状ナノクラスターの薄膜を創製し、そのヘテロ複合体とナノデバイス機能の解明を提案した。

この構想は、チタン(Ti)やタンタル(Ta)原子を内包させた $M@Si_{16}$ に対して、 ^{29}Si の NMR スペクトルと紫外光電子分光(UPS)に関する実験結果を基礎としていた。ナノクラスタービームを液中捕捉した後に、化学的に単離精製して得られた $Ti@Si_{16}$ や $Ta@Si_{16}$ の ^{29}Si の NMR スペクトルを測定では、そのピークは顕著なブロードニングを示した。量子化学計算で $Ti@Si_{16}$ や $Ta@Si_{16}$ の信号を理論予測したところ、これらの平均的な理論値が、 ^{29}Si の NMR スペクトルの信号の化学シフトの大きさを再現することから、 $M@Si_{16}$ の Si ケージが強固な単一構造に固定されておらず、「ラットリング」と呼ばれる非調和振動をしていることを示唆していると考えられた。また、 $Ti@Si_{16}$ や $Ta@Si_{16}$ をグラファイト基板(HOPG)上に敷き詰めた C_{60} 膜上で単層薄膜化して紫外光電子分光(UPS)を測定したところ、 C_{60} 膜由来の電子状態のピークは観測されるものの、 $M@Si_{16}$ に同定できる電子準位は観測されなかった。しかし、X線光電子分光(XPS)を測定したところ、金属原子、Si 原子ともに単一ピークを与えた。このことは、薄膜固定は確実にされている、 $M@Si_{16}$ ナノクラスターがラットリング振動をするために、電子準位がブロードニングしていることを示していた。このような $M@Si_{16}$ の特徴ある動的な挙動を基礎にして、その薄膜の形成と機能の解明は、新たなナノ物質科学の開拓の対象として国際的に注目されていた。

2. 研究の目的

数個から数千個の原子が集合したナノクラスターの生成技術が進歩し、原子数を精密に制御した金属や半導体のナノクラスターを大量に生成することが可能となった。本研究では、従前の原子・分子単位の薄膜形成法の限界を超えて、気相で予め集合構造化させた金属内包シリコンケージナノクラスター $M@Si_{16}$ などのケージ状ナノクラスターを単位とする物質創製に取り組み、選択的生成に基づくナノクラスター薄膜作製法を用いて、均一組成かつ急峻な界面の『ケージ状ナノクラスター薄膜』を人工的に構築し、n 型、p 型の作り分けによって電荷分離や熱電変換機能などを有する複合薄膜の創出することを研究目的とした。

対象とするケージ状ナノクラスターは、ケイ素(Si)もしくはアルミニウム(Al)からなる $M@Si_{16}$ もしくは $X@Al_{12}$ の 2 種類で、Si、Al とともにそのナノクラスター単体は、負イオン光電子分光のピーク幅から強い電子格子相互作用をもつことがわかっている元素である。さらに、 $M@Si_{16}$ と $X@Al_{12}$ は、高い対称性の幾何構造と閉殻電子構造の 2 つの安定化要因を同時に満たすナノクラスターである上、中心原子の置換によって対称性を維持したまま全価電子数を増減できることが特徴である。この 2 種類のケージ状ナノクラスターを、開発した MSP 法による高強度ナノクラスター源によって気相合成し、 $M@Si_{16}$ もしくは $X@Al_{12}$ の選択的生成に基づく気相合成によって、ナノクラスター薄膜を創製する。ナノクラスター薄膜の機能評価では、その電子の振る舞いを電荷キャリアダイナミクスとして観測するために 2 光子光電子分光(2PPE)と顕微光電子分光(PEEM)とを組み合わせた新たな微視的計測技術の構築を進め、ナノクラスターの複合ヘテロ薄膜の機能の分光学的評価方法を構築する。

3. 研究の方法

ナノクラスター薄膜の機能デバイスへの展開として、金属内包シリコンナノクラスター ($M@Si_{16}$) を気相大量合成し、複合薄膜作製の装置開発を基礎として、2 光子光電子分光法(2PPE)と顕微光電子分光(PEEM)を利用した分光学的評価方法を構築しつつ、ナノクラスター薄膜デバイスを創出した。金属原子内包シリコンケージナノクラスター ($M@Si_{16}$) は高い対称性による幾何的な要因と、68 電子閉殻の電子的な要因が重なることで極めて高い化学的安定性を示す超原子である。【研究方法 1】の「合成」では、複合薄膜作製のために $M@Si_{16}$ 超原子のナノクラスタービーム技術を開発し、【研究方法 2】の「同定」では、薄膜表面の形態と電子物性をその均一性を含めてその分光学的手法を構築し、そして、【研究方法 3】の「評価」では、複合薄膜としてヘテロ積層膜の創製とその電子物性評価、および顕微光電子分光法の構築を進めた。

【研究方法 1】複合薄膜作製のためにナノクラスタービーム技術

ナノクラスタービーム装置はクラスター生成部、イオン偏向部、質量分析部の 3 つの真空槽から構成されており、それぞれターボ分子ポンプで真空排気されている。スパッタリングに使われるアルゴン(Ar)ガスの導入部は、直径 2 インチの円盤状ターゲットに吹き付けるように配置され、クラスター成長に使われるヘリウム(He)ガスは液体窒素によって冷却されてからターゲット付近に流入する。成長セル内に設置した MSP 源のターゲットに直流電圧もしくはパルス電圧を印加することで、スパッタリングを起こし、本実験では金属—シリコン(Si)の混合ターゲットから金属原子やシリコン原子を生成する。生じたこれらの原子や原子イオンを冷却した He ガスで満たした成長セル (全圧 20 Pa、長さ 250-300 mm) で凝集させ、目的とするクラスターへと成長さ

せた。生成したクラスターは、差動排気によって高真空領域に導入されるとともに、八重極イオンガイドおよびイオン偏向電極によって四重極質量選別器 (Q-MS) へと導かれる。ファラデーカップ型の検出器によってイオン電流を測定し、質量スペクトルを得た。金属原子内包シリコンケージナノクラスター ($M@Si_{16}$) について、異なる金属原子と Si 原子との組み合わせそれぞれについて、生成クラスターのサイズ分布に及ぼす He および Ar 流量、印加電圧の最適化を行った。ルテチウム(Lu)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)を中心原子にもつ $M@Si_{16}$ について、それぞれイオン電流として少なくとも 1 nA 以上の生成条件を見出した。

【研究方法2】金属原子内包シリコンケージナノクラスター ($M@Si_{16}$) 薄膜表面の電子物性

金属原子内包シリコンケージナノクラスター ($M@Si_{16}$) 超原子は、中心金属として 3 族 ($M = Sc, Y, Lu$)、4 族 ($M = Ti, Zr, Hf$)、5 族 ($M = V, Nb, Ta$) の原子を内包することで、それぞれハロゲン様、希ガス様、アルカリ金属様の化学的性質を示すことから、ナノクラスター超原子による新たな物質科学の展開が期待できる。 $M@Si_{16}$ 超原子を表面上に担持にした際の化学的性質や有機分子を予め蒸着した基板との相互作用を系統的に理解するために、まず、フラーレン(C_{60})およびコロネン誘導体の有機分子 hexa-*tert*-butyl hexabenzocoronene (HB-HBC, $C_{66}H_{66}$) で表面修飾した基板を、清浄化した HOPG 上にそれぞれの分子を 2 分子層(ML)、および 5 ML 真空蒸着することで作製した。 $M@Si_{16}$ ($M = Lu, Hf, Ta$) は、MSP ナノクラスター合成装置 [1] によって気相中で合成し、Q-MS を通じて基板に 0.6 ML 相当を、基板への衝突エネルギーは 0.3 eV/atom 以下に制御してナノクラスターの崩壊の無いソフトランディング条件で蒸着した。この試料を真空一貫 ($\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr) で XPS ($h\nu = 1253.6$ eV) システムに搬送し、電子物性の評価を行った。

【研究方法3】複合ヘテロ積層膜の創製と電子物性評価、および顕微光電子分光法の構築

本項目では、清浄化した HOPG 上にコロネン誘導体の HB-HBC を真空蒸着によって 5 ML 蒸着した。次に $Lu@Si_{16}$ を MSP ナノクラスター合成装置[1]によって気相中で合成し、Q-MS を通じて HB-HBC で修飾した基板に $Lu@Si_{16}$ を 3 ML 相当蒸着した。続いて、その $Lu@Si_{16}$ 蒸着膜の上に、同様に気相合成・質量選別した $Ta@Si_{16}$ を 1 ML 蒸着してヘテロ積層膜を作製した。作製したヘテロ積層膜の試料は超高真空を維持したまま光電子分光装置に搬送して、ヘテロ積層膜内の $M@Si_{16}$ の電子物性を評価した。

また、複合ヘテロ積層膜の顕微光電子分光法の構築では、金基板 Au(111) 上のアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)のヘテロ界面を対象として、超高真空中で清浄化した Au(111) 基板を種々のアルキル鎖長のアルカンチオール($CH_3(CH_2)_{n-1}SH$ (C_n); n はアルキル鎖の炭素数)のエタノール溶液(1 mM)に 20 h 浸漬することで C_n -SAM 試料を作成した。作成した C_n -SAM は速やかに超高真空チャンバーに導入した。分子レベルで均一な SAM の形成は、表面に形成される長寿命の鏡像準位をエネルギー選別された 2 光子光電子顕微鏡(2P-PEEM)により観測することで確認した。2P-PEEM 測定では、Ti:Sa レーザーの基本波($h\nu = 1.41$ eV, 100 fs)と第 3 高調波($h\nu = 4.23$ eV, 150 fs)とをタイミングを揃えて試料に集光した。伝搬型表面プラズモンポラリトン(SPP)を反映した光電子顕微画像を得るために、1 光子過程や散乱過程により大量に放出される低速の光電子(0~0.2 eV)をエネルギー選別器により除去して 2P-PEEM を観測した。また、比較のため、水銀ランプ($h\nu = \sim 6$ eV)を用いた通常の(1P-)PEEM も併せて測定した。

4. 研究成果

金属原子内包シリコンケージナノクラスター($M@Si_{16}$)の超原子は、中心金属として 3 族、4 族、5 族の原子を内包することで、それぞれハロゲン様、希ガス様、アルカリ金属様の化学的性質を示す。 $M@Si_{16}$ 超原子を新しい機能性材料としてナノデバイスなどの構成要素として応用展開する上では、これらを表面上に担持にした際の化学的性質や基板との相互作用を系統的に理解し、制御することが重要である。また、 $M@Si_{16}$ を太陽電池などの光電変換素子に応用する上では、異なる $M@Si_{16}$ を組み合わせた $M@Si_{16}$ ヘテロ積層膜の作製、およびそのヘテロ界面におけるナノクラスター間の相互作用を理解することが重要である。さらに、ヘテロ界面の機能として表面プラズモンポラリトン(SPP)に注目して、金属-誘電体界面を伝搬する SPP (伝搬型 SPP) を 2P-PEEM を用いて観測した。Au(111)上のアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)を対象に、伝搬型 SPP の特性の炭素鎖長依存性を観測し、有機単分子膜の形成による伝搬型 SPP の変調の様子を明らかにした。これらの研究について、「研究の方法」での 3 つを適宜、選択、組み合わせることによって、①有機表面上における 3-5 族金属原子内包 $M@Si_{16}$ 超原子の化学特性、② $Lu@Si_{16}$ と $Ta@Si_{16}$ のヘテロ積層膜の作製と界面相互作用の解明、③2P-PEEM による有機分子膜界面の電子ダイナミクスイメージング、の 3 つの成果を以下の通りに得た。

① 有機表面上における 3-5 族金属原子内包 $M@Si_{16}$ 超原子の化学特性

$M@Si_{16}$ 超原子を新しい機能性材料としてナノデバイスなどの構成要素として応用展開する上では、これらを表面上に担持にした際の化学的性質や基板との相互作用を系統的に理解することが重要である。そこで、本成果では 3-5 族 $M@Si_{16}$ ($M = Lu, Hf, Ta$) を n 型および p 型の有機半導体で表面修飾した基板にソフトランディングし、担持状態における $M@Si_{16}$ の電子状態を X 線光電子分光(XPS)により評価することで、超原子と基板との相互作用、ならびに、基板固定に伴う化学的安定性を明らかにした。

C_{60} 基板上に担持した 3-5 族金属内包 $M@Si_{16}$ ($M = Lu, Hf, Ta$) の XPS スペクトルを測定したところ、Si 2p および M 4f に由来する内殻準位のピークが明瞭に観測され、各 $M@Si_{16}$ が C_{60} 基板表面に固定化されていることがわかった。Hf@ Si_{16} と Ta@ Si_{16} における Si 2p、M 4f 領域につい

ては、XPS 装置の分解能とスピン軌道分裂($2p_{3/2,1/2}$ および $4f_{7/2,5/2}$)のパラメータを用いることでスペクトル形状を単一成分でほぼ再現した。従って、 Hf@Si_{16} と Ta@Si_{16} を構成する Si および M の化学状態は均一かつ単一あり、これらが基板上にケージ構造を保った状態で担持されていることがわかった。一方、 Lu@Si_{16} 中の Si $2p$ 、Lu $4f$ は共に、酸化数の高い電荷状態を示す成分がピーク解析から抽出された。しかし、この成分は XPS 測定中に徐々に増加する経時変化を示したことから、 Lu@Si_{16} は C_{60} 上における化学的安定性が乏しく、真空装置内の僅かな活性ガス (H_2O や O_2) や X 線照射の影響により酸化反応が進行すると考えられる。

Si $2p_{3/2}$ のピーク位置はどの M@Si_{16} においてもバルクの値 (0 価; Si^0) と一致した。また、Ta および Hf $4f$ のピーク位置から、それぞれの中心金属はバルクの値 (0 価; M^0) と +2 価 (M^{2+}) の中間であり、+1 価の状態をとっていることがわかった。従ってこれらの解析から、電子親和力の大きい C_{60} 上では M@Si_{16} は基板に 1 電子供与し、ナノクラスター全体として +1 価の電荷状態 (M@Si_{16}^+) をとっていることがわかった。

68 電子閉殻の電子的安定性によると、アルカリ様の Ta@Si_{16} (Si: $4 \times 16 = 64 e^-$ 、Ta: $5 e^-$ 、合計 $69 e^-$) は、+1 価の状態 (Ta@Si_{16}^+) において 68 電子閉殻によって安定化するものの、ハロゲン様 Lu@Si_{16} ($67 e^-$) と希ガス様 Hf@Si_{16} ($68 e^-$) はそれぞれ $66 e^-$ および $67 e^-$ となるため、 C_{60} 上に固定化することで電子不足により超原子としての化学的安定性は低下すると考えられる。

そこで、 Lu@Si_{16} を p 型の性質をもつ HB-HBC 基板に蒸着したところ、XPS 測定中の経時変化は観測されず、Si $2p$ と Lu $4f$ のピークは単一の化学状態を考慮することで再現できた。さらに、両ピークは C_{60} 基板の場合と比較して低束縛エネルギー側にシフトしたことに加え、基板側の内殻準位 (C $1s$) の解析から、 Lu@Si_{16} が全体として +1 価の状態であることがわかった。すなわち、ハロゲン様の Lu@Si_{16} は、イオン化エネルギーの小さい HB-HBC 基板を用いることで、68 電子閉殻を満たす負イオン (Lu@Si_{16}^-) として安定的に表面担持できることを明らかにした。

基板上に担持した M@Si_{16} の化学的安定性を定量的に評価するために、酸素 (O_2) に段階的に曝露して XPS 測定を行った。 O_2 曝露前後における Lu@Si_{16} /HB-HBC に対する XPS スペクトルを測定したところ、 O_2 曝露量 (Langmuir: $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$) の増加につれて、 Lu@Si_{16} の酸化によるピーク成分 ($\text{Si}^{1+ \sim 4+}$ および Lu^{3+}) が現れた。この強度比から表面担持状態における Lu@Si_{16} の酸素との反応速度定数を $k_{\text{Lu}/\text{HB-HBC}} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と見積もった。また、他の中心金属の M@Si_{16} と基板との組み合わせの速度定数の大小は $k_{\text{Lu}/\text{C}_{60}} > k_{\text{Lu}/\text{HB-HBC}} (68 e^-)$ 、 $k_{\text{Ta}/\text{C}_{60}} (68 e^-) < k_{\text{Ta}/\text{HB-HBC}}$ となった。従って、68 電子閉殻を満たすように有機基板を選択することによって、表面担持された M@Si_{16} が高い化学的安定性を示すことがわかった。

n 型 C_{60} および p 型 HB-HBC で修飾した基板上に担持した M@Si_{16} ($\text{M} = \text{Lu}, \text{Hf}, \text{Ta}$) 超原子の化学特性を XPS により評価した。超原子-有機表面間の局所的な電子的相互作用を利用することで、ハロゲン様の Lu@Si_{16} およびアルカリ様の Ta@Si_{16} を、それぞれ HB-HBC および C_{60} 上に安定に担持できることを示すとともに、担持状態においてもこれらの化学的安定性が 68 電子閉殻に基づいて説明できることを明らかにした。この結果は、 M@Si_{16} ナノクラスター超原子を機能物質の構成要素として利用、制御する上で、基板との電荷の授受の観点を踏まえて有機基板を最適化することの重要性を示すものであり、 M@Si_{16} 超原子を用いた新たな表面修飾ならびにナノ物質科学への道筋を拓くものである。

② Lu@Si_{16} と Ta@Si_{16} のヘテロ積層膜の作製と界面相互作用の解明

本成果では 3 族金属 Lu を内包したハロゲン様 Lu@Si_{16} と 5 族金属 Ta を内包したアルカリ金属様 Ta@Si_{16} を組み合わせたヘテロ積層膜を作製し、ヘテロ界面における相互作用を M@Si_{16} に対する光電子分光を用いて解明した。

作製した $\text{Ta@Si}_{16}/\text{Lu@Si}_{16}$ ヘテロ積層膜の X 線光電子分光 (XPS) スペクトルを測定したところ、Ta $4f$ 、Lu $4f$ 、Si $2p$ のそれぞれのスペクトルは XPS 装置の分解能およびスピン軌道分裂 ($2p_{3/2,1/2}$ および $4f_{7/2,5/2}$) の大きさを用いることで、単一の化学状態としてスペクトル形状をほぼ再現できた。次に XPS ピークのエネルギー位置から Ta と Lu の電荷状態を評価したところ、Ta $4f_{7/2}$ および Lu $4f_{7/2}$ のピーク位置はともに +1 価の値と一致した。また、Si $2p_{3/2}$ はバルク (Si^0) とほぼ一致したことから、Si は 0 価と判断した。ここで、 Lu@Si_{16} が全体として -1 価となる場合には、電荷バランスは $\text{Lu}^+\text{@Si}_{16}^{2-}$ と記述されてケージ内の Si 原子 1 個の電荷状態は $\text{Si}^{0.13-}$ と考えられる。しかし、 Si^0 と $\text{Si}^{0.13-}$ のピーク位置の差異は小さく ($\sim 0.1 \text{ eV}$)、また、Si $2p$ スペクトルには Ta@Si_{16} と Lu@Si_{16} との Si の化学状態が重複して現れるため、Si $2p$ の XPS スペクトルから Lu@Si_{16} の電荷状態を評価することは困難であった。そこで、 $\text{Ta@Si}_{16}/\text{Lu@Si}_{16}$ ヘテロ積層膜の上に C_{60} 分子をプローブ分子として蒸着して間接的にヘテロ界面における相互作用を評価した。すなわち、 C_{60} 分子は直下の積層膜内に形成される双極子モーメントによって、その HOMO ないし HOMO-1 の電子準位がシフトすることを利用して [2]、ヘテロ界面における電荷移動の様子を観測した。

ヘテロ積層膜の上に蒸着した C_{60} に対する紫外光電子分光 (UPS) スペクトルでは、 C_{60} の HOMO と HOMO-1 のピーク位置は、 C_{60} 薄膜単体のスペクトルと比べて高束縛エネルギー側へシフトした。このピークシフトは、表面上向きの双極子モーメントを有している自己組織化単分子膜 (SAM) 上 C_{60} のスペクトルとほぼ同じであった。これは SAM 同様に $\text{Ta@Si}_{16}/\text{Lu@Si}_{16}$ ヘテロ積層膜でも上向きの双極子モーメントが形成されていると考えられ、 M@Si_{16} ヘテロ界面において上層の Ta@Si_{16} から下層の Lu@Si_{16} への電荷移動が起きていることを示している。

このように、3 族および 5 族の金属原子を内包させた Lu@Si_{16} 超原子と Ta@Si_{16} 超原子を接

合せたヘテロ積層膜に対して、 C_{60} 分子の価電子準位を指標とすることで、 $Ta@Si_{16}/Lu@Si_{16}$ ヘテロ積層膜における電荷移動相互作用を明らかにした。この結果は、ナノクラスター超原子を組み合わせた光電変換機能の設計に関する基礎的理解を与えるとともに、p-n接合を利用した太陽電池や熱電変換素子への展開の有効性を示唆している。

③ 2P-PEEMによる有機分子膜界面の電子ダイナミクスのイメージング

SPPによって、比較的広い波長の光を効率よく素子に閉じ込めると、有機光電変換素子の高効率化などが期待できるものの、有機分子薄膜によるヘテロ界面が金属表面に形成されると、膜の誘電率(ϵ)に応じて伝搬型SPPの特性は変調を受ける。比較的厚い(>数10 nm)有機薄膜に対しては、そのSPP特性はDrudeモデルを基礎とした電磁波解析で記述できるものの、単分子層(~1 nm)レベルの薄い分子膜では、金属表面における吸着配向や金属表面原子との化学的相互作用などを考慮する必要があるため、ヘテロ界面におけるSPP特性は十分に理解されていない。本成果では、2P-PEEMを用いて、Au(111)上のアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)を対象に、伝搬型SPPの特性の炭素鎖長依存性を観測し、有機単分子膜のヘテロ界面における伝搬型SPPの変調の様子を精密に評価した。

C_6 -SAMに対して2P-PEEM像と同じ領域の1P-PEEM像を観測したところ、1P-PEEMでは主に表面の幾何学的な凹凸を反映したコントラストが得られるのに対して、2P-PEEMでは1P-PEEMで見られる縦方向に入った欠陥(傷)から、光の入射方向に沿った縞状の明瞭なコントラストが観測された。この縞は欠陥部位において基本波でプラズモンの結合によって生成した伝搬型SPPと、残りの基本波による分極の干渉ビートである。なお、同時に入射している第3高調波は、この表面分極の空間分布を光電子として真空中に取り出す役割をしている。この結果から、 C_n -SAMにおいて、そのヘテロ界面の伝搬型SPPを反映した2P-PEEMが観測可能であることがわかった。解析の結果、干渉ビートの間隔(λ_{beat})は $7.52 \pm 0.07 \mu\text{m}$ であり、清浄な金基板($7.99 \pm 0.05 \mu\text{m}$)の場合に比べて小さくなった。このことは、単分子膜の形成によりSPPの波数分散が、真空中の伝搬光の分散関係($k = \omega/c$; ライトライン)から大きく外れることで、光の波数との差が増大した結果であると理解できる。さらに、 λ_{beat} を C_n -SAMのアルキル鎖の長さを $n=10, 16$ とさらに長くして測定すると、系統的な変化を示した(Fig. 1)。一般に、誘電体膜による伝搬型SPPの変調はKretschmannの式[3]を用いて表現できる。また、 C_n -SAMのアルキル鎖部分の膜厚は、アルキル鎖の長さとその傾き(~30°)から見積もられるので、これらをもとにSAMの ϵ_{eff} を見積もると、直鎖アルカンで知られている値($\epsilon = 1.5\sim 2.5$)[4]とは大きく異なる値($\epsilon_{eff} > 100$)となった。逆に、 $\epsilon = 2.5$ の値を用いて λ_{beat} の間隔を計算すると $n \sim 18$ 程度のSAMでも、清浄な金基板で得られる値とほとんど同じである。この結果は、 C_n -SAMの形成による1 nm程度のアルキル鎖の層に対するSPP特性は、単分子層の厚みの均一な誘電体としての扱いでは記述できないことを示している。

λ_{beat} の解析から C_n -SAMの ϵ_{eff} が非常に大きな値になることは、膜界面の金-硫黄の化学結合に起因する電子状態がアルキル鎖側に空間的に広がることで、実質的に ϵ の大きい層が分子吸着界面に形成されていることを示している。このことから、 C_n -SAMは極めて優れた(ϵ の大きい)単分子膜キャパシタとしての可能性を有していると考えられる。また、 $n=6$ よりも鎖長が長くなると ϵ_{eff} が低下する程度が小さくなることから、 ϵ の極めて大きな層の厚さは有限であり、ある程度の以上の鎖長になるとアルキル鎖の層としての ϵ を示すと考えられる。実際、 $n < 10$ の短い炭素鎖のSAMでは真空側に光電荷分離した励起電子の寿命が急激に短くなることや、炭素数の少ないSAM($n < 3$)では金属-硫黄界面の電子状態がアルキル鎖側にも染み出していること[5]が知られており、本研究で得られた結果と整合する。

以上のように、2P-PEEMを用いることによって、有機単分子薄膜のヘテロ界面における伝搬型SPPを精密に評価するとともに、 C_n -SAMが化学的に金属基板と接合していることを反映したSPP特性を見い出した。この2P-PEEMの手法は、ヘテロ界面を伝搬するSPPの可視化に有効であり、光電子放出強度が弱く通常のPEEMを用いたSPP観測が難しい分子膜/金属ヘテロ界面のSPP観測では、銀21量体(Ag_{21})ナノクラスターによる増感作用によってSPP観測が可能であることも併せて見い出した。

【参考文献】

- [1] H. Tsunoyama, M. Shibuta, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1735.
- [2] M. Shibuta, M. Ogura, T. Eguchi, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 27399.
- [3] E. Kretschmann, *Z. Physik* **1971**, *241*, 313.
- [4] A.D. Sen, V. G. Anicich, and T. Arakelian, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1992**, *25*, 516.
- [5] S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, and Y. Morikawa, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11747.

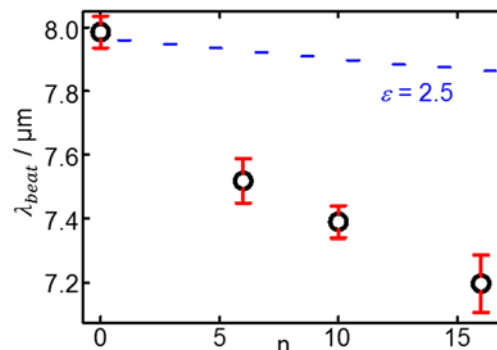


Fig. 1. λ_{beat} のアルキル鎖長依存性。上軸はアルキル鎖層の膜厚。(点線) $\epsilon = 2.5$ としたときの λ_{beat} の計算値

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yamagiwa Kana, Shibuta Masahiro, Nakajima Atsushi	4. 巻 14
2. 論文標題 Visualization of Surface Plasmons Propagating at the Buried Organic/Metal Interface with Silver Nanocluster Sensitizers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 2044-2052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b08653	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Masahiro Shibuta, Kazuo Yamamoto, Hongli Guo, Jin Zhao, Atsushi Nakajima	4. 巻 124
2. 論文標題 Highly Dispersive Nearly Free Electron Bands at a 2D-assembled C60 Monolayer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 734-741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b10006	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 該当する
1. 著者名 Yokoyama Takaho, Hirata Naoyuki, Tsunoyama Hironori, Eguchi Toyooki, Negishi Yuichi, Nakajima Atsushi	4. 巻 124
2. 論文標題 Vibrational Spectra of Thiolate-Protected Gold Nanocluster with Infrared Reflection Absorption Spectroscopy: Size- and Temperature-Dependent Ordering Behavior of Organic Monolayer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 363-371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b07550	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 -
1. 著者名 Tsunoyama Hironori, Shibuta Masahiro, Nakaya Masato, Eguchi Toyooki, Nakajima Atsushi	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Metal-Encapsulating Si16 Cage Superatoms	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 1735 ~ 1745
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00085	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shibuta Masahiro, Kamoshida Toshiaki, Ohta Tsutomu, Tsunoyama Hironori, Nakajima Atsushi	4. 巻 1
2. 論文標題 Oxidative reactivity of alkali-like superatoms of group 5 metal-encapsulating Si16 cage nanoclusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s42004-018-0052-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Eguchi Toyooki, Hirata Naoyuki, Shibuta Masahiro, Tsunoyama Hironori, Nakajima Atsushi	4. 巻 122
2. 論文標題 Formation of Highly Ordered Semiconducting Anthracene Monolayer Rigidly Connected to Insulating Alkanethiolate Thin Film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26080 ~ 26087
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08907	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 -

1. 著者名 Shibuta Masahiro, Niikura Toshiaki, Kamoshida Toshiaki, Tsunoyama Hironori, Nakajima Atsushi	4. 巻 20
2. 論文標題 Nitric oxide oxidation of a Ta encapsulating Si cage nanocluster superatom (Ta@Si16) deposited on an organic substrate; a Si cage collapse indicator	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 26273 ~ 26279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1039/C8CP05580G	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 -

1. 著者名 Tsunoyama Hironori, Akutsu Minoru, Koyasu Kiichirou, Nakajima Atsushi	4. 巻 30
2. 論文標題 The stability of binary Al12X nanoclusters (X = Sc and Ti): superatom or Wade's polyhedron	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 494004 ~ 494004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaebde	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 -

1. 著者名 Shibuta Masahiro, Yamamoto Kazuo, Yamagiwa Kana, Eguchi Toyooki, Nakajima Atsushi	4. 巻 46
2. 論文標題 Photoexcited Electron-transfer Properties of C60 Film on Graphite and on Au(111) Interfaces Studied by Two-photon Photoemission Spectroscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1528 ~ 1531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1246/cl.170641	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 -

1. 著者名 Shibuta Masahiro, Ogura Munehisa, Eguchi Toyooki, Nakajima Atsushi	4. 巻 121
2. 論文標題 Energy Level Alignment of Organic Molecules with Chemically Modified Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 27399 ~ 27405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07955	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30件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Masahiro Shibuta, Kana Yamagiwa, and Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Visualization of surface plasmon polaritons propagating at dielectric/metal interfaces by 2P-PEEM
3. 学会等名 11th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Inoue, M. Shibuta, H. Tsunoyama, and A. Nakajima
2. 発表標題 Charge State Dependence of Oxidative Reactivity for Aluminum Superatoms Deposited on Organic Substrate
3. 学会等名 第35回化学反応討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Nucleation and growth of small atom clusters into superatom for functional units
3. 学会等名 Nucleation & Growth Research Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Inoue, T. Kamoshida, M. Shibuta, H. Tsunoyama, and A. Nakajima
2. 発表標題 Study on the chemical stabilities for nanocluster superatoms deposited on organic substrate
3. 学会等名 Gordon Research Conference: Clusters and Nanostructures (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Creating Assemblies of Size Selected Clusters on Surfaces by Cluster Beam Deposition
3. 学会等名 Gordon Research Conference "Clusters & Nanostructures" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新倉 寿希、鴨志田 寿明、洪田 昌弘、角山 寛規、中嶋 敦
2. 発表標題 Fabrication and Characterization of Metal Encapsulating Si ₁₆ Cage Superatom (M@Si ₁₆)
3. 学会等名 第13回 表面・界面スペクトロスコピー 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺坂 一也、鴨志田 寿明、渋谷 昌弘、角山 寛規、中嶋 敦
2. 発表標題 6族金属内包シリコンケージ超原子の表面担持状態における化学特性評価
3. 学会等名 第13回 表面・界面スペクトロスコピー 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上 朋也、渋谷 昌弘、中嶋 敦
2. 発表標題 Chemical Stabilization of Aluminum Superatoms on Controlled Organic Substrates
3. 学会等名 第13回 表面・界面スペクトロスコピー 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Silver Nanocluster Sensitizers to Visualize Surface Plasmons Propagating at the Buried Organic-Metal Interface
3. 学会等名 Symposium on Size Selected Clusters (S3C) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横山高穂, 千葉竜弥, 平田直之, 角山寛規, 渋谷昌弘, 中嶋 敦
2. 発表標題 遷移金属内包シリコンケージクラスター薄膜の電気伝導特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横山高穂, 千葉竜弥, 平田直之, 角山寛規, 渋田昌弘, 中嶋 敦
2. 発表標題 6族金属内包シリコンケージ超原子の表面担持状態における化学特性評価
3. 学会等名 日本化学会 第100 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千葉竜弥, 横山高穂, 平田直之, 渋田昌弘, 角山寛規, 中嶋 敦
2. 発表標題 遷移金属内包シリコンケージナノクラスター薄膜の作製と電気伝導機構の解明
3. 学会等名 日本化学会 第100 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高野涼太, 平田直之, 角山寛規, 中嶋敦
2. 発表標題 遷移金属内包シリコンケージナノクラスターの精密大量合成と磁性評価
3. 学会等名 ナノ学会第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiki Niikura, Toshiaki Kamoshida, Masahiro Shibuta, Hironori Tsunoyama, and Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Chemical reaction dynamics of metal-encapsulating silicon cage nanocluster (M@Si16) film toward oxidative gases of O2 and NO
3. 学会等名 第34回化学反応討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Superatom Chemistry of Metal-Encapsulating Tetrahedral Silicon-Cage (METS) Immobilized on C60 Surface
3. 学会等名 2018 Cluster Surface Interactions Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiaki Kamoshida, Masahiro Shibuta, Tsutomu Ohta, Hironori Tsunoyama, Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Chemical Characterization of Group 3-5 Metals Encapsulating Si16 Cage Nanoclusters on Organic Surfaces
3. 学会等名 2018 Cluster Surface Interactions Workshop (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Superatom Periodic Table of Caged Nanoclusters
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Small Particles and Inorganic Cluster (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 洪田昌弘, 山元一生, 太田努, 中嶋敦
2. 発表標題 フラーレン基板にソフトランディングした銀ナノクラスターによる2光子励起光電子のプラズモニック増強効果
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鴨志田 寿明, 洪田 昌弘, 太田努, 角山寛規, 中嶋 敦
2. 発表標題 有機分子基板上における3-5族遷移金属内包シリコンケージナノクラスター超原子の化学的安定性
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新倉 寿希, 洪田 昌弘, 鴨志田 寿明, 角山 寛規, 中嶋 敦
2. 発表標題 金属内包シリコンケージナノクラスター(M@Si16)集積薄膜の作製と化学反応特性解明
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiaki Kamoshida, Masahiro Shibuta, Tsutomu Ohta, Hironori Tsunoyama, Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Charge State Optimization of Group 3-5 Metals Encapsulating Si16 Cage Superatoms on Organic Surfaces
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鴨志田寿明、洪田昌弘、太田努、角山寛規、中嶋敦
2. 発表標題 クラスター表面相互作用の有機分子制御による超原子の酸化反応性
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上朋也、渋谷昌弘、角山寛規、中嶋敦
2. 発表標題 表面担持された典型元素ナノクラスター超原子の化学的安定性の評価
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山際 可奈、渋谷 昌弘、中嶋 敦
2. 発表標題 2光子光電子放射顕微鏡を用いた有機分子薄膜/金の界面を伝搬する表面プラズモンポラリトンのイメージング
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鴨志田寿明、渋谷昌弘、太田努、角山寛規、中嶋敦
2. 発表標題 3-5族遷移金属内包シリコンケージナノクラスター超原子の表面担持形態における化学的安定性
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Superatom Chemistry of Caged Silicon and Aluminum Binary Nanoclusters
3. 学会等名 International Symposium "Nanoclusters in Action" (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kana Yamagiwa, Masahiro Shibuta, and Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Observation of Surface Plasmon Polaritons Propagating at the Interfaces of Organic Monolayers / Au (111) by Two-Photon PEEM
3. 学会等名 The 5th Ito International Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toshiaki Kamoshida, Masahiro Shibuta, Tsutomu Ohta, Hironori Tsunoyama, Atsushi Nakajima
2. 発表標題 Chemical Characterization of Group 3-5 Transition Metals Atom-Encapsulating Si16 Cage Superatoms on an Organic Surface
3. 学会等名 The 5th Ito International Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 新倉寿希、鴨志田寿明、洪田 昌弘、角山 寛規、中嶋 敦
2. 発表標題 ソフトランディング法によって作成した遷移金属内包シリコンケージナノクラスター薄膜の物性評価
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 洪田昌弘、山際可奈、中嶋 敦
2. 発表標題 C60フラーレン薄膜の電子状態と電子励起ダイナミクスの解明とその基板依存性
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Takayuki Ebata, Masaaki Fujii (Eds.) Atsushi Nakajima	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 395
3. 書名 Physical Chemistry of Cold Gas Phase Functional Molecules and Clusters	

1. 著者名 Taku Onishi (Ed.) Tsugunosuke Masubuchi and Atsushi Nakajima	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 544
3. 書名 Theoretical Chemistry for Advanced Nanomaterials - Functional Analysis by Computation and Experiment	

〔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
---------------------------	-----------------------	----