

令和 2 年 4 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17862

研究課題名(和文) 金属ナノ構造-酸化膜複合系におけるプラズモン誘起水分解反応の光STMによる解析

研究課題名(英文) STM investigation of a plasmon-induced reaction of water molecules on metal nanostructure-oxide composites

研究代表者

数間 恵弥子 (Kazuma, Emiko)

国立研究開発法人理化学研究所・Kim表面界面科学研究室・基礎科学特別研究員

研究者番号：50633864

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)：本研究は、金属ナノ構造-酸化膜複合系におけるプラズモンに基づく水の反応を対象として、極低温走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、プラズモンによる反応の解析を目的とした。まず、プラズモンの励起に有利な先端直径が20 nm程度の金製のSTM探針を再現性よく作製する手法を確立した。酸化膜として、MgO超薄膜をAg(100)上に形成する条件を探索した。得られたMgO薄膜は欠陥が多くあり、今後さらなる最適化が必要である。金属上の水分子のプラズモン誘起化学反応を検証した。探針と試料の間に光照射することで生成するプラズモンにより、銀基板上では水分子の分解は起こらず、水クラスターの脱離が観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、極低温走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針と試料の間に光照射することで励起できるプラズモンを用いて、水分子の反応挙動を調べた。プラズモンを励起するために必要な金探針の作製法を確立した。開発した金探針は本研究に限らず、STM発光分光、探針増強ラマン散乱分光などSTMを用いた局所分光法への幅広い利用が期待される。また、本来の目的であった水の分解反応は観測されなかったものの、プラズモンが誘起する化学反応の今後の研究の発展に役立つ知見が獲得された。

研究成果の概要(英文)：The main goal of this study was investigation of reaction of water molecules induced by surface plasmon on the composite system of a metal nanostructure and oxide thin film. The reactions were analyzed with a low temperature scanning tunneling microscope (STM). First, we developed the preparation method of sharp plasmonic Au tips with 20 nm in diameter with controllability and high reproducibility. Next, we prepared magnesium oxide (MgO) ultrathin films on a Ag(100) surface. The further optimization of formation of MgO is necessary because a lot of impurities were observed on the surface of the film. We examined plasmon-induced chemical reactions of water molecules on metal surfaces as a control experiment. The dissociation of water molecules adsorbed on the Ag surfaces was not induced by the plasmon generated at the nanogap between the STM tip and the sample. In contrast, desorption of water clusters induced by the plasmon was observed.

研究分野：化学

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 局在表面プラズモン共鳴 水分子 探針 反応

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造は、局在表面プラズモン共鳴により光を吸収・散乱し、バルク金属とは異なる光学特性を有する。プラズモン共鳴は、光の振動電場との相互作用により金属ナノ構造表面の自由電子が共鳴的に集団振動する現象で、金属表面近傍のナノ領域に光を効率よく集め、入射光よりも数・数百倍増強された光電場を生じる。プラズモンの特異な性質は、表面増強ラマン散乱などの高感度分析や、高効率太陽電池や発光デバイスの開発を可能にし、プラズモンは光エネルギーの有効利用を実現する技術として注目を集めている。

プラズモン共鳴を示す金属ナノ構造と酸化半導体の界面では、プラズモンが光吸収を増強するだけでなく、半導体の励起エネルギーよりも低いエネルギーの光で電荷分離(プラズモン誘起電荷分離)が起こることが見出された。また、ごく近年では絶縁体上に担持した金属ナノ構造のプラズモンによる化学反応が達成されており、プラズモンによる局所熱や、金属ナノ構造から分子への直接電子移動によって反応が進行するという新しい機構が提案されてきている。プラズモン共鳴に基づく化学反応の研究は始まったばかりで、反応機構は未解明な点が多くある。

### 2. 研究の目的

本研究は、金属ナノ構造-酸化膜複合系におけるプラズモンに基づく水分解反応を対象として、極低温走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、反応の機構を実空間での直接観測・解析に基づき解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

金属ナノ構造-酸化膜複合系でのプラズモンに基づく水分解反応を解析するため、本研究では以下の3つの項目別に検討を行った。

#### (1) プラズモン励起に有利な金製の STM 探針作製法の確立

金製の STM 探針を電解研磨により作製し、プラズモン励起に有利な探針の作製条件の最適化を行った。

#### (2) 酸化マグネシウム (MgO) 超薄膜の作製

Ag(100)単結晶基板上に、真空蒸着法により MgO 超薄膜を作製した。

#### (3) 水分子のプラズモン誘起化学反応の検証

極低温 STM を用いて、探針と基板の間に光照射して生成するプラズモンによる、水分子の反応の有無および挙動を調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) プラズモン励起に有利な金製の STM 探針作製法の確立

金探針は化学的安定性に加え、可視から近赤外域において強い局在プラズモン共鳴を示すことから、様々な局所分光法に利用される。様々な金探針の作製法が数十年にわたって開発されている。これらの中で、電気化学

エッチングは、低コストで容易な操作のために広く使用されている。プラズモン特性は探針の形状に強く依存するにもかかわらず、従来の二電極法は探針形状の制御性や再現性に欠けていた。

本研究では、作用極 (WE)、対極 (CE) および参照極 (RE) からなる三電極電気化学系 (図 1) を金探針作製に初めて適用した。三電極電気化学系では、印加した DC 電位は参照極に対して厳密に制御できる。作用極に金線、対極に金線のリング、参照極に銀/塩化銀電極を用いた。電解液は、2.79 mol/L の KCl 水溶液を用いた。作製した探針は、走査電子顕微鏡 (SEM) により観察し、探針先端径を評価した。

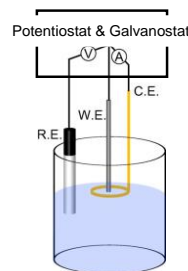


図 1 三電極電気化学系による電解研磨

まず、金探針表面の平滑性を改善するため、金線の加熱処理条件を最適化した。電解前に加熱処理を行わなかった金線では、電解により表面が荒れ、表面構造の再現性は乏しかった。一方、700°C で 2 時間加熱処理を行うと、電解後の探針表面は非常になめらかであった (図 2)。これは、加熱処理により金線の結晶性が良くなったためであると考えられる。

印加電位が 1.1-1.4 V の範囲で、金の酸化溶解が起こり探針の作製が可能であった。一方、1.5 V では金の酸化が進行し、金表面が酸化被膜で覆われ、溶解反応が進行しなかった。探針の曲率半径は印加電位に依存し、半径 20 nm 程度の鋭い金探針を高い再現性と制御性で作成可能になった (図 3)。

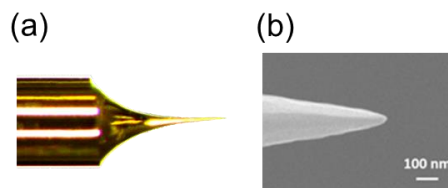


図 2 金探針の (a) 光学顕微鏡像と (b) SEM 像

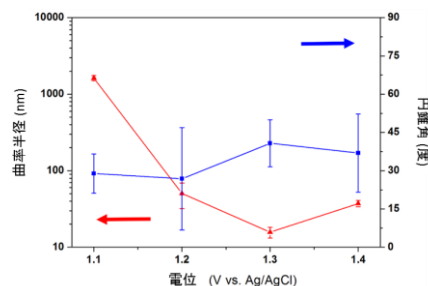


図 3 探針の曲率半径と印加電位の関係

三電極系と二電極系による探針作製の再現性を検証するため、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) により溶解条件の安定性を調べた。探針作製前後で LSV を測定すると、三電極系の場合にはほぼ同一の LSV 曲線を示すのに対し、二電極の場合には探針作製回数が増えるにつれて、LSV 曲線の電位シフトと形状の変化が確認された。これは二電極の場合には、対極の変化および反応の影響が作用極の酸化挙動に直接影響するためであると考えられる。以上から、三電極系の場合には溶解条件が安定で、高い再現性で探針作製が可能になったことから、探針形状の制御性が担保されたと結論される。

作製した金探針を極低温 STM で用いると、Au(111) のヘリングボーン構造および Au(111) 上に吸着したジメチルジスルフィド (DMDS) 分子を観察することが出来た。さらに、探針と金属基板の間に励起できるプラズモンによって DMDS を分解することが可能であった。チップ増強ラマン散乱の探針としても、既報を上回る高い空間分解能が得られた。本研究で作製した金探針は、高空間分解能かつプラズモン共鳴を示す探針として有用であることが示された。

## (2) 酸化マグネシウム (MgO) 超薄膜の作製

MgO 超薄膜を Ag(100) 単結晶上に形成するため、蒸着条件の最適化を行った。まず、Ar<sup>+</sup> スパッタリングと加熱を繰り返すことで Ag(100) 基板表面を清浄化した。次に、基板を 500°C に加熱し、酸素雰囲気下でマグネシウムを蒸着した。MgO 薄膜は銀のステップエッジに沿って成長しやすく、蒸着量に依存した薄膜の形成を確認した (図 4)。

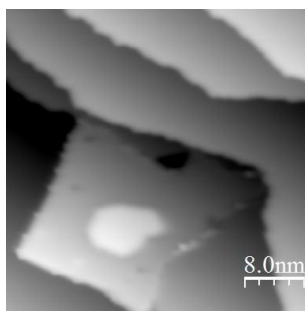


図 4 Ag(100) 表面上に蒸着した MgO 超薄膜。銀のステップエッジから、MgO の薄膜が成長している。

一方で、作製した MgO 膜は蒸着条件によって欠陥を多く含む様子が観察され、さらに広いテラスをもつ均一な薄膜を作製することはできなかった。また、薄膜のエッジが直線的でないことから、薄膜の結晶性が低いと考えられる。

探針と試料間に光照射することで励起できるプラズモンの電場は、探針直下から直径 10 nm 程度の空間的な広がりをもつ。このため、プラズモンが誘起する反応を検討するためには、均質で >10 nm 四方のテラスをもつ MgO 薄膜上で検討することが望ましい。これ

まで Ag(100) 単結晶上に形成した MgO 薄膜はテラスが狭く、欠陥を多く含んでいたことから、プラズモンの化学反応を検討する上で適当ではないと結論した。今後、薄膜の作製条件の見直しが必要である。

## (3) 水分子のプラズモン誘起化学反応の検証

プラズモン誘起化学反応の参照実験として、まず銀基板表面上での水分子の反応を検討した。水分子を基板に蒸着後、STM により表面観察した結果、水クラスターとみられるサイズの不均一な構造が見られた (図 5a)。銀表面上で水分子は分子間の水素結合によりクラスターを形成しやすく、孤立分子の蒸着は不可能であると考えられる。

クラスターの中心付近に銀探針を近づけ、532 nm の光を照射し、探針と試料間に生成するプラズモンを励起したところ、クラスターが脱離する様子が観察された (図 5b)。さらに、トンネル電流の変化を追跡した結果、水クラスターの探針側への吸着を示唆する電流の変化が観測された。このことから、銀基板表面上ではプラズモンによる水分子の分解反応は起こらないことが結論された。

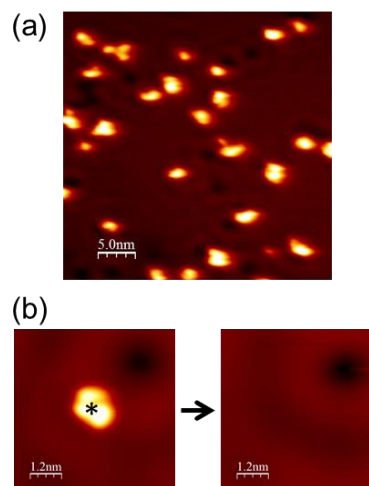


図 5 (a) 銀基板表面に吸着した水分子クラスターの STM 像 (b) プラズモンによる水クラスターの脱離。\*に探針を置いて 532 nm の光を照射する前後の STM 像。

銀基板上ではクラスターとして吸着した水分子が、プラズモンにより脱離し、探針側にくっついてしまう問題があったことから、水分子が孤立して吸着する系を探索した。

Cu(111) 上では、図 6 の STM 像に示すように、孤立して吸着した水分子が観測された。一方で、STM 像を取得する際のスキャン中に、20 mV と低いバイアス電圧の下でも、一部の水分子が動く様子が観測された (図 6)。このことから、水分子は銅基板に弱く吸着していると考えられる。

同様の手法で、探針と試料の間のプラズモンによる反応を検討したが、光照射によるプラズモン励起前後での水分子の変化は観測されなかった。このことから、銅基板表面上

でもプラズモンによる水分子の分解反応は起こらないことが結論された。

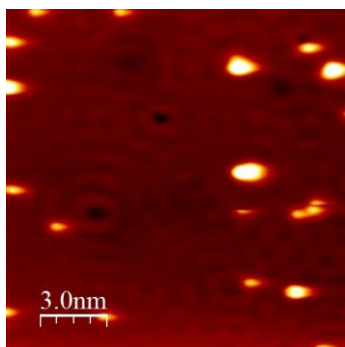


図6 銅基板表面に吸着した水分子のSTM像。スキャンによって一部の分子が動いてしまう。

#### 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 2 件)

- ① Bo Yang、Emiko Kazuma、Yasuyuki Yokota、Yousoo Kim、Fabrication of sharp gold tips by three-electrode electrochemical etching with high controllability and reproducibility、The Journal of Physical Chemistry C、査読有、122、2018、16950-16955.  
DOI:10.1021/acs.jpcc.8b04078
- ② Emiko Kazuma、Jaehoon Jung、Hiromu Ueba、Michael Trenary、Yousoo Kim、STM studies of photochemistry and plasmon chemistry on metal surfaces、Progress in Surface Science、93、2018、163-176.  
DOI:10.1016/j.progsurf.2018.08.003

[学会発表] (計 1 件)

数間 恵弥子、楊 波、横田 泰之、金 有洙、三電極電気化学研磨による金探針の作製、日本化学会第99春季年会(2019)、3月16日(2019)、甲南大学 岡本キャンパス

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.riken.jp/Kimlab/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

数間 恵弥子 (KAZUMA, Emiko)

理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・

基礎科学特別研究員

研究者番号：50633864

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

Yang Bo (YANG, Bo)

RIKEN・IPA・PhD student

Junepyo Oh (OH, Junepyo)

RIKEN・Kim 表面界面科学研究室・研究員