

## 4D05

### サイズ選別された銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を介した多光子光電子放出

(慶大理工) ○平田 直之・中村 恒幸・関野 祐司・長岡 修平・中嶋 敦

#### 【序】

金属ナノ粒子特有の光学特性として知られている『表面プラズモン共鳴』は、ナノ粒子の表面近傍において著しい電場増強を誘起することから、高感度・表面増強分光法へと利用されている。一方で、このような表面プラズモン共鳴が金属ナノ粒子自身およびその近傍からの光電子放出過程に対してどのように関与するかは非常に興味深い。これまでの研究<sup>[1]</sup>においては、金属蒸気の表面凝集により生成したナノ粒子の光電子分光が試みられてきたが、粒径や蒸着量の制御が困難であったため、表面プラズモン共鳴による光電子放出と金属ナノ粒子の集合構造との相関は明らかにされていない。本研究では、微分型電気移動度粒径選別器(Differential Mobility Analyzer: DMA)により粒径選別した銀ナノ粒子(Ag NPs)を化学的に不活性な水素終端シリコン表面[H-Si(111)]へ蒸着させ、『粒径』と『蒸着量』が既定された Ag NPs の光電子放出過程を、超短パルスレーザーによる2光子光電子分光(2PPE)<sup>[2]</sup>により詳細に検証した。

#### 【実験方法】

Si(111)基板(3×7 mm<sup>2</sup>、*n*型、~0.05 Ω cm)を、ピラニア試薬(conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3 : 1)にて化学研磨、ならびに酸化膜の形成を行ったのち、5%フッ化水素酸、40%フッ化アンモニウム水溶液に順次浸漬させ、H-Si(111)基板を作製した。Ag NPs はレーザー蒸発法により生成し、そのうち正イオン種を DMA により粒径選別して H-Si(111)基板に蒸着した。また Ag NPs の蒸着量は NP 正イオンが基板上で中性化される際のイオン電流値を積算することで見積もった。得られた Ag NPs/H-Si(111)基板に Ti:Sapphire レーザーの第二高調波( $h\nu = 3.10$  eV)、すなわち、Ag NPs の表面プラズモン共鳴波長(400 nm)に対応するレーザー光を照射し、2PPE スペクトルを得た。

#### 【結果および考察】

図1に Ag NPs(平均粒径 12.3±1.3 nm)を 6.5×10<sup>11</sup> 個蒸着後の基板の表面像を示す。また基板上で Ag NPs が特に多く吸着した部位を領域 A(〜φ2.5 mm)として示している。Ag NPs の蒸着に伴う H-Si(111)基板の 2PPE スペクトル( $h\nu = 3.10$  eV)の変化、ならびに Ag NPs の吸着密度によるスペクトルの変化を図2

に示した。蒸着前の H-Si(111)基板のスペクトルと比較し、Ag NPs 蒸着後の基板においては図1中の点α、βをはじめとする複数の照射位置において光電子数の飛躍的な増加が観測された。また、6.20 eV の位置に Ag NPs のフェルミ準位由来のバンドエッジが観測されており、さらに

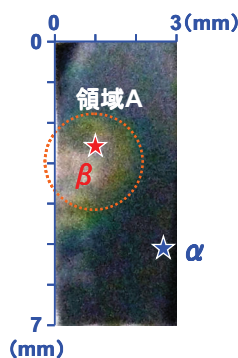


図1 Ag NPs/H-Si(111) 基板の表面像

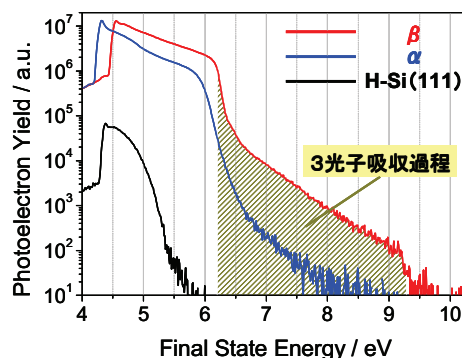


図2 Ag NPs/H-Si(111) 基板の2PPEスペクトル (照射光 3.10 eV)

Ag NPs の吸着密度の大きな点  $\beta$  においては、9.30 eV の位置にもバンドエッジが見られ、これは Ag NPs のフェルミ準位から 3 光子吸収により放出された光電子に由来していると考えられる。以上の結果は Ag NPs/HOPG 基板の 2PPE<sup>[1]</sup> においても観測されており、Ag NPs の表面プラズモン共鳴を介した光電子脱離であると考えられる。

ここで、Ag NPs の吸着密度の違いにより 2PPE の光電子数がどのように変化するか、より詳細に検討した。H-Si(111) 基板上における NPs の吸着密度を照射 (測定) 位置に対する仕事関数の変化から見積もり、その結果を図 3 に示した。仕事関数は図 3 における線(a)上の  $X = 1.0$  mm の位置(点  $\gamma$ )において極大値をとり、Ag NPs が山状分布に蒸着しているのがわかる。

さらに 2PPE の光電子数を線(a)上に沿って測定したところ、吸着密度の高い点  $\gamma$  の箇所だけでなく、吸着密度の低い点  $\delta$  の箇所においても光電子数が非常に多いことが確認された (図 4)。しかし、角度分解による測定の結果、基板の垂直方向から  $30^\circ$  方向において放出される光電子は、吸着密度の高い点  $\gamma$  を中心に多く観測された (図 5)。したがって、吸着密度の高い領域では Ag NPs 自身からの球面状の光電子放出が主であると考えられる。それに対して Ag NPs の吸着密度の低い際には、仕事関数 (図 3 の点  $\delta$ ) の結果から、Ag NPs 由来の光電子放出過程がわずかであることが示唆される。すなわち、基板の法線方向に脱離した光電子は主に H-Si(111) 基板からの光電子放出に由来しており、その放出収量が増大したと考えられる以上ことから、Ag NPs の吸着密度の小さい領域 (点  $\delta$ ) では、Ag NPs の表面プラズモン共鳴が下地 H-Si(111) 基板の光電子放出の増強に極めて効果的に寄与することが見出された。

#### 【文献】

- [1] M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, and G. Gerber, *Appl. Phys. A* **71**, 547 (2000).  
 [2] W. Steinmann, *Appl. Phys. A* **49**, 365 (1989).

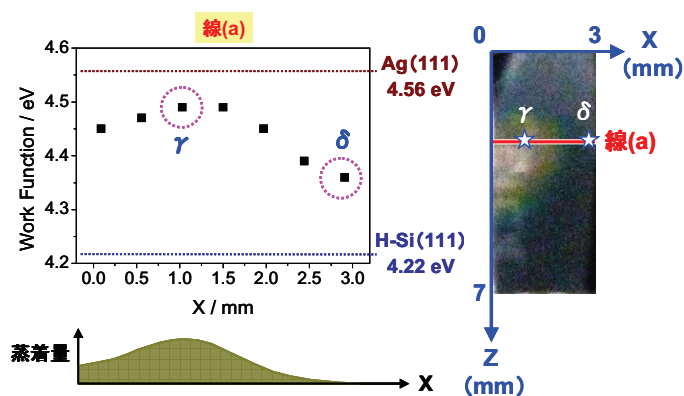


図3 Ag NPs/H-Si(111)基板の測定位置に対する仕事関数の変化および蒸着量の分布の見積もり

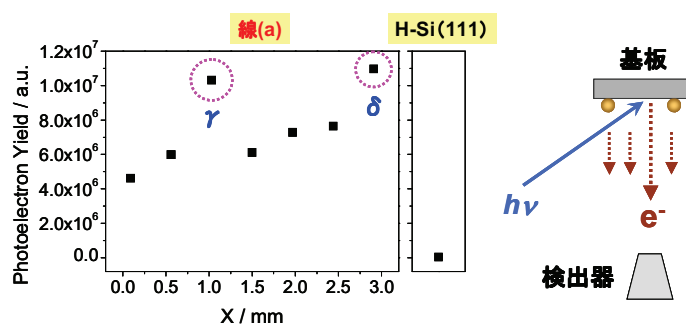


図4 Ag NPs/H-Si(111)基板の測定位置に対する2PPEの光電子収量

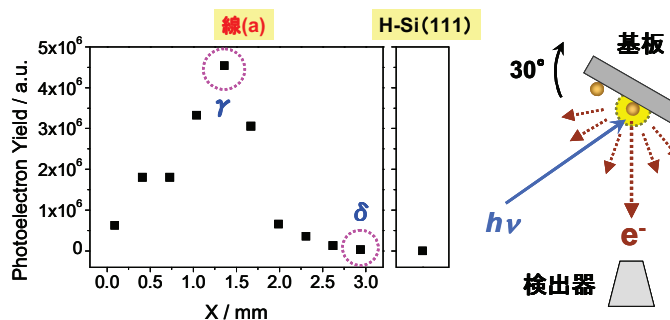


図5 Ag NPs/H-Si(111)基板の測定位置に対する2PPEの光電子収量(基板垂直方向から $30^\circ$ の角度方向)