

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

¹慶大理工, ²慶大KiPAS

○山際可奈¹, 渋谷昌弘², 中嶋敦^{1,2}

Imaging of surface plasmon polaritons propagating at the interfaces between organic thin layers and gold

by two-photon photoelectron emission microscopy

○Kana Yamagiwa¹, Shibuta Masahiro², Atsushi Nakajima^{1,2}

¹ Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

² Keio Institute of Pure and Applied Sciences (KiPAS), Keio University, Japan

【Abstract】 Surface plasmon polaritons (SPPs), which propagate along dielectric/metal interfaces, are of great interest for their efficiency in confining and/or transporting light fields. In order to apply SPPs to plasmonic nanodevices, it is very important to visualize SPPs for the precise designing and controlling of their properties. Here we have employed two-photon photoelectron emission microscopy (2P-PEEM) to image and characterize SPPs propagating along the interfaces of organic dielectrics and Au(111), where the temporal polarization interference beats, induced by the light field and the propagating SPPs, can be observed as lateral distributions of 2P-photoelectrons. In the case of *n*-alkanethiolate self-assembled monolayers (SAMs) formed on the Au(111) substrate, it has been discovered that SPP properties change with increasing thickness of the SAMs' alkyl layers. The experimental results largely deviate from the classical model, for which the discrepancy is explained by the formation of interfacial electronic states at the organic/metal interface.

【序】近年, 誘電体/金属界面に形成・伝搬する表面プラズモンポラリトン(SPP)を利用した情報伝達手段や光エネルギーの高効率利用に関する研究開発が盛んに行われている. SPP を利用したナノデバイス設計・機能性向上には, 無輻射過程で時間発展する SPP を可視化すると共に, その物理特性を明らかにすることが望まれる. 一般的に, 誘電体膜が厚い(> ~10 nm)場合, SPP の振る舞いは古典的な電磁波解析により記述できるものの, 誘電体膜が有機単分子層程度である(< ~1 nm)場合には, 分子膜/金属界面に形成される電子状態や分子の配向性が SPP 特性に大きく影響すると考えられる. そこで本研究では, 分子レベルで平坦かつ膜厚の制御が容易な単分子薄膜のモデルとして, アルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM 膜)を Au(111)単結晶基板上に作製し, その界面を伝搬する SPP 可視化と物理特性の評価を 2光子光電子放射顕微鏡(2P-PEEM, Fig. 1)を用いて行った.

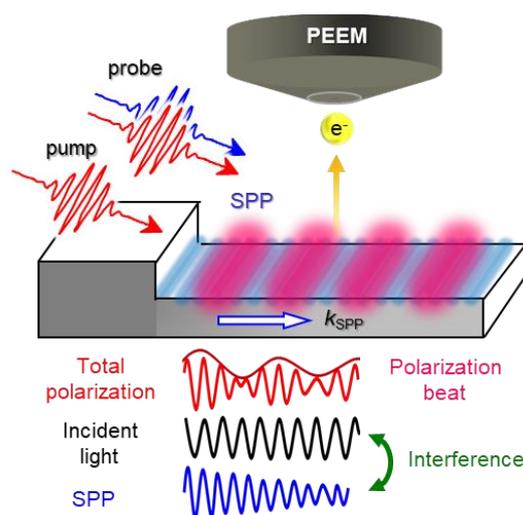


Fig. 1. Schematic image representing the imaging of SPPs with 2P-PEEM. Pump photons excite SPPs at the interface, then the SPPs interfere with the irradiated light, and the resulting beat patterns are imaged by probe photons.

【方法 (実験・理論)】 SAM 膜は超高真空(UHV)中で清浄化した Au(111)基板を種々のアルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ (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 浸漬することで作製した. 作製した SAM 膜はエタノールですすいだ後, 速やかに UHV チャンバーへ導入した. 2P-PEEM 測定の前において, 分子レベルで均一な SAM 膜が形成されていることを, 2 光子光電子分光による鏡像準位の観測によって確認した^[1]. 2P-PEEM 測定では, Ti:Sa レーザーの基本波($h\nu = 1.38\text{--}1.57$ eV, 100 fs)と第 3 高調波($h\nu = 4.13\text{--}4.71$ eV, 150 fs)のタイミングを揃えて試料に集光した. SPP を反映した光電子顕微画像を得るため, 1 光子過程や散乱過程により大量に放出される低速電子(0~0.2 eV)をエネルギー選別器によって除去して 2P-PEEM 像を観測した.

【結果・考察】 Fig. 2. (a)に Au(111), C₆-, C₁₄-, C₂₀-SAM で得られた 2P-PEEM 像を示す. Au(111)では, 縦方向に入った欠陥(傷)に平行な縞状のイメージが得られた. この縞は欠陥において基本波により励起され, 光の入射方向に沿って伝搬する SPP と, 残りの基本波による分極の干渉ビートに由来する^[2] (Fig. 1). 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. 各種 C_n -SAM においても同様に干渉ビートが観測されたことから, 2P-PEEM 測定により有機-金属界面を伝搬する SPP の観測が可能であることがわかった.

さらに, 干渉ビートの間隔(λ_{beat})に注目して Au(111)と比較 (緑線)したところ, SAM 膜の膜厚が大きくなるにつれて λ_{beat} が減少する変化が観測された. 2P-PEEM 測定では SPP の可視化に加え, λ_{beat} の解析により SPP の物理特性の評価が可能である. Fig. 2(b)に, SAM 膜を構成するアルキル鎖の炭素数に対して, λ_{beat} から得た SPP の波数(k_{SPP})が変化の様子を示した(青丸).

一般的に誘電体膜による k_{SPP} の変調は, 誘電体の膜厚(h)と誘電率(ϵ_d)に依存する Kretschmann の式^[3]で表現できることが知られている. そこで, SAM 膜の誘電率を直鎖アルカンと同じ値($\epsilon_d = 2.6$)と仮定し, SAM/Au(111) 界面での k_{SPP} のアルキル鎖長依存性を計算したところ(点線), 実験値は上記の単純なモデル計算から大きく外れていることがわかった. この不一致は, 金-チオール化学結合に起因した界面電子状態の形成により SPP 特性が変調を受けた結果であると考えられる.^[4]

以上のように, 2P-PEEM 測定によって有機薄膜/金属界面の SPP を精密に評価すると共に, その有機薄膜の基板との電子的相互作用を反映した SPP 特性を見出すことに成功した. 発表では単分子膜における SPP 特性の変調について, アルキル鎖の水素をフッ素で置換した SAM, ならびにフラーレン(C₆₀)薄膜などで得られた結果と併せて議論する.

【参考文献】

- [1] M. Shibuta, N. Hirata, R. Matsui, T. Eguchi, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 981 (2012).
 [2] M. Shibuta, T. Eguchi, and A. Nakajima, *Plasmonics* **8**, 1411 (2013).
 [3] E. Kretschmann, *Z. Physik* **241**, 313 (1971).
 [4] K. Yamagiwa, M. Shibuta, and A. Nakajima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 13455 (2017).

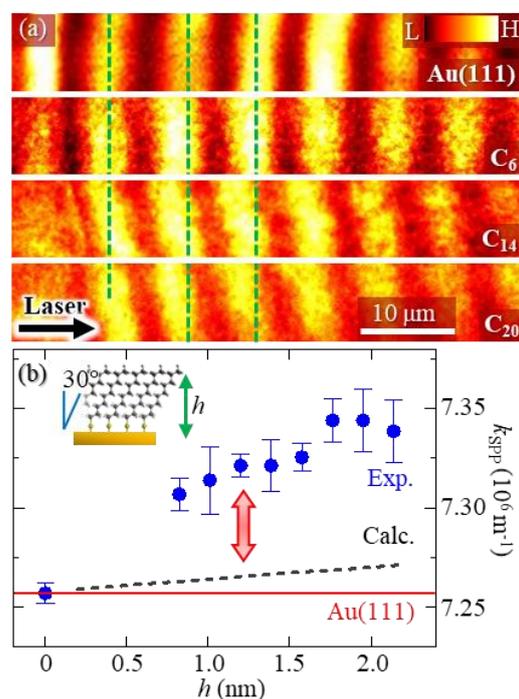


Fig. 2. (a) 2P-PEEM images for bare Au(111), C₆-, C₁₄-, and C₂₀-SAMs. (b) k_{SPP} values against the height of SAMs (h).