

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

¹慶大KiPAS, ²慶大理工

○渋谷昌弘¹, 山元一生², 太田努², 中嶋敦^{1,2}

Plasmonic Enhancement of Two-Photon Photoemission by Ag Nanoclusters Soft-Landed on Fullerenes

○Masahiro Shibuta¹, Kazuo Yamamoto², Tsutomu Ohta², Atsushi Nakajima^{1,2}

¹ Keio Institute of Pure and Applied Sciences, Keio University, Japan

² Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

【Abstract】 The electronic field enhancement with a localized surface plasmon resonance (LSPR) at silver nanoclusters (Ag_n NCs) has been probed by two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy, which sensitively observes an effective electron excitation with an irradiated pump photon. To evaluate the LSPR property of Ag_n NCs for the deposited phase, we have soft-landed Ag_n NCs size-selectively on a functional organic substrate composed of C_{60} fullerene. The total 2PPE intensity derived from the photoexcited electron is enhanced by a factor of ~ 10 , when a small amount (0.2 monolayer equivalent) of Ag_{21} NCs are deposited on the topmost of the C_{60} substrate. From the light polarization and photon energy dependence of 2PPE measurements, it is revealed that the 2PPE intensity enhancement is reflected with LSPR property on the Ag_{21} NCs. The size effect of LSPR properties will also be discussed.

【序】 金属ナノクラスター(NC)と光との相互作用により生じる局在表面プラズモン共鳴(LSPR)は、光電変換やセンシングデバイスにおける効率や感度の向上に不可欠な要素である。特に、有機薄膜デバイスに LSPR の効果を付加することで、軽量性や柔軟性を損なうことなく光機能を飛躍的に高めることができると期待され、近年盛んに研究が行われている。LSPR 特性は、金属の種類に加えて NC のサイズ、形状、担持状態などに極めて敏感であることが知られているものの、これまで原子レベルでサイズを制御した NC を有機薄膜基板上に精密蒸着し、LSPR の効果を調べた例は殆ど無い。2光子光電子分光(2PPE)は、1つ目の光で励起した電子をもう1つの光により光電子として検出することで、機能電子の分光計測が可能であるとともに、LSPR による光励起効率の変化を直接的に検出することができる[1]。また、プラズモン特性を有する銀(Ag_n)の NC を代表的な有機機能薄膜であるフラーレン(C_{60})上にソフトランディング蒸着すると、基板上での NC の崩壊や凝集が無いことを走査型トンネル顕微鏡によって既に明らかにしている[2]。そこで、本研究では可視-紫外領域におけるサイズ選別した Ag_n NC による LSPR の効果を 2PPE を用いて調べた。

【実験】 2PPE は、光源に Ti : Sa レーザーの第3高調波(光子エネルギー: $h\nu = 4.04\text{--}4.77$ eV, 150 fs)を用い、試料表面に集光した。放出された光電子は半球形電子エネルギー分析器(R3000: VG SCIENTA)を用いて検出した。 C_{60} 基板は、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に超高真空中で加熱セルを用いて3分子層(monolayer; ML)を蒸着して作製した。 Ag_n NC はマグネトロンスパッタナノクラスター合成装置(Nanojima®-NAP01: アヤボ社)により気相合成し、四重極質量選別フィルターを通じて特定原子数の NC 正イオン(Ag_n^+)のみを C_{60} 基板にソフトランディング蒸着した。

【結果・考察】 Fig. 1(a)は C₆₀ 基板に Ag₂₁ NC を 0.2 ML 相当蒸着した試料の 2PPE ($h\nu = 4.23$ eV, p -偏光) スペクトルである。蒸着前(紫)では C₆₀ の最低非占有軌道(LUMO: L0)と LUMO+1 (L1)に光励起された電子に由来するピークが観測される[3]。Ag₂₁ NC の蒸着後(赤)においては、その蒸着量が 0.2 ML と僅かであるにもかかわらず全体の光電子強度が 10 倍程度まで増強した。特にフェルミ準位(E_F) 近傍の高エネルギー側(Fig. 1(a)挿入図)、と低エネルギー側のカットオフ近傍で光電子の増強度が著しい。紫外光電子分光(UPS)では、Ag₂₁ の蒸着後においても C₆₀ 由来の占有準位(HOMO- n)が主に観測されるのみで、該当する始状態が見られなかった。このことから、2PPE においては、Ag₂₁ NC の蒸着によって光励起効率が飛躍的に向上することがわかった。

Ag₂₁ NC の蒸着により観測された 2PPE の光電子増強は入射光の偏光に強く依存することがわかった。Fig. 1(b)に、入射光を p -偏光から s -偏光に切り替えた際の 2PPE の強度比($I_{p/s}$)を示した。低速電子領域(<6 eV)で $I_{p/s} = 10\sim 20$ 程度、高エネルギー領域(E_F 近傍)では $I_{p/s} \sim 50$ にも達した。この強い偏光選択制は、表面平行方向の電場ベクトル成分のみをもつ s -偏光では、蒸着した Ag₂₁ NC で誘起される双極子が鏡像効果によって相殺されるからであると考えられる。

また、2PPE 強度が低エネルギー側に向かって指数関数的に増加すること(Fig. 1(a))と、 $I_{p/s}$ が E_F 近傍で最も高い値(Fig. 1(b))となったことから、LSPR による電場増強効果により生成したエネルギーの高い励起電子が、減衰過程において hot electron を効率的に生成していると考えられる。

さらに、用いたレーザーの第 3 高調波の可変範囲で、フェルミ準位付近の 2PPE 強度変化を観測すると、光のエネルギーを 4.77 eV から 4.04 eV へと低下させると 2PPE 強度の増強がより顕著になった。Ag₂₁ NC をジェリウム球として考えた際の LSPR のエネルギーは 3.3 eV に極大をもつと考えられる[4]。したがって、高い増強度が得られた光のエネルギー領域($h\nu \sim 4$ eV)は、LSPR の裾に相当していると考えられ、4.77 eV から 4.04 eV へと LSPR の極大に向かうために、2PPE 強度が増強したと説明できる。

これらの結果から、Ag₂₁ NC の蒸着による光電子の増強は LSPR の効果によるものであると結論した。講演では NC のサイズ依存性について併せて議論する。

【参考文献】

- [1] T. Nakamura, N. Hirata, Y. Sekino, S. Nagaoka, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **114**, 16270 (2010).
- [2] M. Nakaya, T. Iwasa, H. Tsunoyama, T. Eguchi, A. Nakajima, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1202 (2014).
- [3] M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, M. Nakaya, T. Eguchi, A. Nakajima, *Sci. Rep.* **6**, 35853 (2016).
- [4] T. Okamoto, K. Kajikawa “Plasmonics – Fundamentals and Applications” (Kodansha) [in Japanese] (2010).

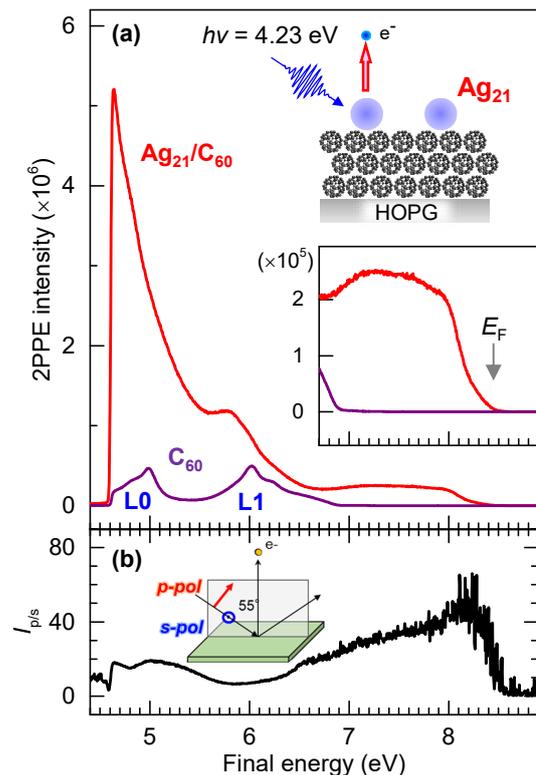


Fig. 1. (a) 2PPE spectra for C₆₀ (3 ML) film on HOPG before (purple) and after (red) deposition of Ag₂₁ (0.2 ML). (b) Intensity ratio of 2PPE with p - and s -polarizations for the Ag₂₁/C₆₀.